

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

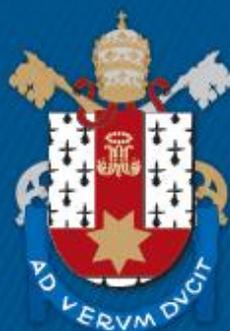
THUANY GARCIA MARASCHIN

**NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E CARGAS HÍBRIDAS BASEADAS EM  
GRAFENO DECORADO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Porto Alegre

2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



# **NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E CARGAS HÍBRIDAS BASEADAS EM GRAFENO DECORADO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

**THUANY GARCIA MARASCHIN**

QUÍMICA INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera Galland

Tese 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre**

**Novembro 2021**

## Ficha Catalográfica

M311n Maraschin, Thuany Garcia

Nanocompósitos de matriz polimérica e cargas híbridas baseadas em grafeno decorado com nanopartículas metálicas / Thuany Garcia Maraschin. – 2021.

105 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso.

Co-orientadora: Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera Galland.

1. Grafeno. 2. Nanopartículas metálicas. 3. Sputtering. 4. Polietileno. I. Basso, Nara Regina de Souza. II. Galland, Griselda Ligia Barrera. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



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

## **Nanocompósitos de Matriz Polimérica e Cargas Híbridas Baseadas em Grafeno Decorado com Nanopartículas Metálicas**

**CANDIDATA: THUANY GARCIA MARASCHIN**

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR 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**

---

**DRA. GRISELDA LIGIA BARRERA DE GALLAND - COORIENTADORA**

### **BANCA EXAMINADORA**

---

**DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - PPG EM TECNOLOGIA DE  
MATERIAIS E PROCESSOS INDUSTRIAIS - UNIVERSIDADE FEEVALE**

---

**DR. VANDRÉ BARBOSA BRIÃO - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - PPGCTA - UPF**

---

**DR. RICARDO MEURER PAPALÉO - PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/politecnica

*Em algum lugar, alguma coisa  
incrível está esperando para ser  
descoberta.*

*(Carl Sagan)*

## **DEDICATÓRIA**

Para todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir com meu trabalho, que me apoiaram incondicionalmente e que contribuíram para a realização da tese.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família pelo apoio, principalmente aos meus pais, que mesmo com todas as dificuldades me ampararam e ofereceram suporte.

Ao Matheus pelo amor, carinho e apoio em todas as horas. Também ao Dado e Isabel pela paciência, incentivo e compreensão.

À minha orientadora, Dr<sup>a</sup>. Nara Regina de Souza Basso, pela amizade, confiança e por me apoiar na evolução dos meus conhecimentos desde o início da Iniciação Científica. Pelas contribuições necessárias neste trabalho de doutorado. Também por ser uma pessoa exemplar, que preza pela ética e honestidade.

À minha coorientadora Dr<sup>a</sup>. Griselda Ligia Barrera de Galland, pela amizade e pelo empenho nas inúmeras reuniões até conseguirmos as caracterizações ideais e por seu trabalho crítico na revisão desta tese.

Aos professores Dr. Vandrê Barbosa Brião, Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone e Dr. Ricardo Meurer Papaléo pela atenção em ser banca desta tese, obrigada por toda a contribuição que suas experiências acrescentaram ao projeto.

Ao professor Dr. Julian Penkov Geshev pelos resultados de propriedades magnéticas e pela ajuda em discutir os resultados.

Ao professor Dr. José Antônio Malmonge pelos resultados da análise de condutividade elétrica e pelos bate-papos.

Ao professor Dr. Cláudio Radtke por contribuir com as análises de XPS e auxiliar nas discussões delas.

À Dra. Raiane Gonçalves pela imensa colaboração na correção desta tese e acompanhamento durante os anos, muito obrigada pelas palavras de incentivo, sempre positivas, pela amizade e por escutar meus áudios.

Aos professores Dr. Dario e Dr. Adriano Friedrich Feil pela oportunidade de utilizar o equipamento de *sputtering*. E ao Me. Allan Lisbôa pela ajuda nas deposições das espécies metálicas.

À Me. Gabriela Messias, que sempre disponibilizou um tempinho para me ajudar, muito obrigada por estar presente desde o início e por até hoje me ajudar com dicas de caracterizações e conselhos da vida.

Ao Dr. Giovani Pavoski pelas dicas de como produzir e caracterizar os nanocompósitos; e pela atenção em me ensinar os cálculos e como “fitar” os picos.

À Luciane München, pela amizade e por me manter firme, forte e poderosa.

A todos do Grupo de Materiais Nanoestruturados, colegas de orientação, pela amizade que construí e vão continuar presentes em minha vida com certeza. Ao Me. Lucas Weber pelo coleguismo durante os anos de doutoramento e pelos momentos de conversas.

Aos em breve doutores Lilian Souza e Kauê Pelegrini pelo suporte, desabafos e as longas conversas (viva a pizza de sardinha).

Ao aluno de Iniciação Científica, futuro químico, Roberto Correa que me acompanhou na obtenção dos grafenos. Aos alunos de IC, Gabriel, Giovane e Katchussi, por auxiliarem em algumas etapas experimentais.

Ao Dr. Leonardo Moares, pelas dicas e constante ajuda no lab; também por sempre tentar encontrar uma maneira de resolver os problemas.

Aos colegas e amigos da PUCRS, Manoela, Dani, Bárbara, Rafa, Gui, Fran, Wesley, Michele, sou grata pelo acolhimento, pelas conversas, pelos conselhos que ajudaram de alguma forma na evolução deste trabalho e pelo café 40 molares. À Dra. Cristhiane Valente pelas palavras de apoio logo no início do doutorado. À Dra. Danieli Guerra pela aula de SAED-TEM.

À Dra. Elisa Nunes, obrigada por me escutar e me ajudar, dividindo um pouco do imenso conhecimento que tem.

Aos técnicos e amigos do Almoxarifado da Química, pela amizade e ajuda. Aos técnicos do LabCEMM da PUCRS, principalmente nos meus últimos meses de doutorado.

A todos os colegas e amigos do K-106 que fiz nesse tempo de polimerização na UFRGS, muito obrigada. Ao Dr. Nisar pelas dicas de como controlar o reator e de como buscar boas publicações. Ao César por estar presente no lab na hora da polimerização, me dando dicas. Ao Dr. Fernando Bonatto pelas (paciosas) explicações sobre as técnicas de caracterizações. Ao Me. Alan da Silva pelas dicas de como melhor apresentar meus resultados de XPS.

Ao Nelson Goes por sempre me ajudar com seu conhecimento em vidrarias, o seu trabalho foi muito importante para finalizar o meu trabalho.

Às minhas amigas de infância Raphaela e Gabriela, pela amizade e apoio nos momentos difíceis.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Considerando que este trabalho não teve início apenas no doutorado, agradeço a todos que me ajudaram desde o começo da Iniciação Científica, aos meus amigos que me apoiaram, aos professores, ao pessoal da limpeza, enfim, a todos que participaram dessa etapa.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>16</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>18</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1. Geral</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>24</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. Grafeno</b> .....	<b>25</b>
3.1.1. Métodos de obtenção de grafeno .....	27
3.1.2. Óxido de grafeno reduzido (OGR) .....	29
<b>3.2. Grafeno com nanopartículas metálicas</b> .....	<b>31</b>
3.2.1. Deposição por <i>sputtering</i> .....	37
<b>3.3. Nanocompósitos poliméricos</b> .....	<b>40</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1. Obtenção de óxido de grafeno reduzido</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2. Deposição das NPMs sobre a superfície do OGR.</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3. Preparação dos nanocompósitos</b> .....	<b>48</b>
<b>4.4. Caracterização do OGR e do OGR com nanopartículas metálicas</b> .....	<b>50</b>
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (DEAS) .....	50
4.4.2. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) .....	51
4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	52

4.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	52
4.4.5. Propriedades magnéticas .....	53
4.4.6. Condutividade elétrica.....	53
4.4.7. Análise termogravimétrica (TGA) .....	53
<b>4.5. Caracterização dos nanocompósitos poliméricos obtidos .....</b>	<b>54</b>
4.5.1. TGA.....	54
4.5.2. Calorimetria de varredura diferencial (DSC) .....	54
4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) .....	55
4.5.4. Propriedades magnéticas .....	55
4.5.5. Condutividade elétrica.....	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>57</b>
5.1. Nanopartículas metálicas depositadas sobre óxido de grafeno reduzido ..	57
5.2. Nanocompósitos poliméricos com adição de NPMs/OGR .....	75
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Rotas de obtenção de grafeno esquematizado. Adaptado de (Wang, Narita e Müllen, 2018). Da esquerda para direita se obtém grafeno por métodos os quais depositam moléculas doadoras de carbono. Da direita para a esquerda se obtém grafeno pela separação das lâminas empilhadas de grafite ou de outras estruturas, baseadas no grafeno, como óxido de grafeno. ....28
- Figura 3.2. Esquema de hibridização do grafeno com NPMs, adaptada de (Ji, Sun e Qu, 2016). Após passar pelo processo de deposição, há presença das nanopartículas de prata (AgNP) sob a estrutura grafeno. .... 34
- Figura 3.3. Gráfico resultante do levantamento bibliográfico, utilizando a base de dados “Scopus” entre os anos 2010-2021. ....39
- Figura 4.1. Organograma das etapas realizadas para obtenção dos híbridos NPMs/OGR e dos nanocompósitos PE-NPMS/OGR. Na esquerda (em verde) estão ilustradas as etapas realizadas para a obtenção do OGR e dos híbridos NPMs/OGR. Na direita (em azul) estão ilustradas as etapas realizadas para a obtenção dos nanocompósito de polietileno com adição (%m/m) dos híbridos. As amostras obtidas em ambas as etapas foram caracterizadas. ....44
- Figura 4.2. Etapa de redução térmica do óxido de grafeno (OG): (A) Antes da redução térmica: pó denso com grãos visíveis e (B) Após redução térmica: pó com baixa densidade e sem presença de grão ou aglomerados (OGR). .... 46
- Figura 4.3. Esquema ilustrado de deposição das NPMs sob OGR. ....47
- Figura 4.4. Esquema da polimerização *in situ*. Primeiramente, os percentuais estudados dos híbridos (NPMs/grafeno) foram dispersados, obtendo-se uma dispersão com o nanomaterial (detalhe da imagem). Em seguida, a dispersão foi adicionada em um reator com agitação, controle de temperatura e pressão, juntamente com os demais componentes da polimerização. ....49
- Figura 5.1. MET do OGR: (A) Escala 200 nm, (B) Escala 100 nm e (C) SAED exibindo o padrão de difração do OGR, escala: 5.00 1/nm. .... 58
- Figura 5.2. MET dos híbridos NPM/OGR: (A) 5%Ni/OGR, (B) 10%Ni/OGR, (C) 5%Fe/OGR, (D) 10%Fe/OGR, (E) 5%Permalloy/OGR e (F) 10%Permalloy/OGR. Escala 200 nm. A lupa indica a região onde foram feitos os aumentos. .... 59

Figura 5.3. Histogramas de distribuição de tamanho das NPMs: (A) 5%Ni/OGR, (B) 10%Ni/OGR (C) 5%Fe/OGR, (D) 10%Fe/OGR, (E) 5%Permalloy/OGR e (F) 10%Permalloy/OGR. ....	61
Figura 5.4. MET do alvo de permalloy: (A) 1 $\mu$ e (B) 200 nm. (C) SAED, escala: 5.00 1/nm. ....	62
Figura 5.5 MET dos híbridos NPMs/OGR na escala de 50 nm: (A) 10%Ni/OGR, (B) 10%Permalloy/OGR. SAED, escala: 5.00 1/nm: (C) 10%Ni/OGR, (D) 10%Fe/OGR e (E) 10%Permalloy/OGR.....	63
Figura 5.6. Espectros de RBS das amostras obtidas por <i>sputtering</i> : (A) Permalloy/Si (B) 10%Permalloy/OGR. A flecha indica a direção da direção dos íons incidentes. ....	64
Figura 5.7. FT-IR do OGR puro.....	65
Figura 5.8. FT-IR das amostras híbridas (A) 5 % e 10 %Ni/OGR, (B) 5 % e 10 %Fe/OGR e (C) 5 % e 10 %Permalloy/OGR.....	66
Figura 5.9. Espectros de varredura de pesquisa (Survey) das amostras OGR, 10%Ni/OGR, 10%Fe/OGR e 10%Permalloy/OGR. ....	67
Figura 5.10. Espectros deconvoluídos da região XPS C 1s. (A) OGR puro, (B) 10%Ni/OGR, (C) 10%Fe/OGR e (D) 10%Permalloy/OGR. ....	69
Figura 5.11. Gráficos VSM das amostras híbridas NPMs/OGR: (A) 5%Ni/OGR, (B) 10%Ni/OGR, (C) 5%Fe/OGR, (D) 10%Fe/OGR, (E) 5%Permalloy/OGR e (F) 10%Permalloy/OGR. O detalhe inserido é uma ampliação, em mesma escala para todas as amostras, para uma melhor visualização do campo coercivo ( $H_c$ ). ....	71
Figura 5.12. Imagem das amostras com influência de um ímã externo depois de 240 segundos: (A) OGR e (B) 10%Permalloy/OGR.....	73
Figura 5.13. Termograma das amostras: Alvo de permalloy, OGR e da amostra híbrida 10%Permalloy/OGR. ....	74
Figura 5.14. Termogramas do PE e dos nanocompósitos com adição de 10%NPMs/OGR. (A) Ni/OGR, (B) Fe/OGR e (C) Permalloy/OGR. ....	76
Figura 5.15. DSC dos nanocompósitos e do PE puro. (A) Curva de resfriamento e (B) curva de aquecimento. ....	78
Figura 5.16. MEV-FEG do PE puro em diferentes aumentos. (A) 50 $\mu$ m e (B) 10 $\mu$ m. ....	79

Figura 5.17. MEV-FEG dos nanocompósitos PE com 10%NPMs/OGR. (A) PE 0,1%(Ni/OGR), (B) PE 0,5%(Ni/OGR), (C) PE 0,1%(Fe/OGR), (D) PE 0,5%(Fe/OGR), (E) PE 0,1%(Permalloy/OGR) e (F) PE 0,5%(Permalloy/OGR).....80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Nomenclaturas propostas para o grafeno e suas definições. Adaptado de (ISO/TS 80004-13:2017, 2017). .....	27
Tabela 3.2. Diferentes compósitos híbridos de grafeno com nanopartículas metálicas (NPMs) reportados na literatura e suas respectivas rotas de obtenção. 35	
Tabela 4.1. Parâmetros de deposição utilizados para atingir o percentual de metal sobre o OGR. ....	48
Tabela 4.2. Valores das massas utilizadas de 10%NPMs/OGR na polimerização <i>in situ</i> para produzir os nanocompósitos de polietileno (PE) com relação percentual mássica de 0,1 % e 0,5 %. ....	50
Tabela 4.3. Parâmetros utilizados para cada tipo de componentes nos espectros de XPS. ....	52
Tabela 5.1. Percentuais relativos de Ni, Fe e Mo em Permalloy/Si, 10%Permalloy/OGR e permalloy comercial. ....	65
Tabela 5.2. Percentuais de C e O com base dos espectros Survey das amostras OGR e amostras 10%NPMs/OGR.....	68
Tabela 5.3. Energias de ligação e percentual de cada componente encontrada nos espectros C 1s deconvoluídos. ....	70
Tabela 5.4. Valores obtidos do campo coercitivo ( $H_c$ ), da magnetização remanescente ( $M_r$ ) e da magnetização de saturação ( $M_s$ ) das amostras de 5%NPMs/OGR e 10%NPMs/OGR. ....	72
Tabela 5.5. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras OGR e NPMs/OGR. ....	74
Tabela 5.6. Rendimento dos sistemas poliméricos, atividade catalítica e temperaturas de degradação obtidas por TGA dos nanocompósitos.....	77
Tabela 5.7. Temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos obtidos.....	78

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 4.1. Reagentes utilizados para obtenção do óxido de grafeno reduzido. ....45

Quadro 4.2. Especificações dos reagentes utilizados na etapa de polimerização. ...48

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
g	Grama
emu.g <sup>-1</sup>	Unidade eletromagnética por grama
h	Hora
H <sub>c</sub>	Campo coercivo
HCl	Ácido clorídrico
J.g <sup>-1</sup>	Joule por grama
kV	Quilovolt
m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Metro quadrado por grama
MAO	Metilaluminoxano
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
mL	Mililitro
Mr	Magnetização remanente
Ms	Magnetização de saturação
nm	Nanômetro
NPMs	Nanopartículas metálicas
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
Oe	Oersted
PE	Polietileno
RBS	Do termo em inglês, <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
S.cm <sup>-1</sup>	Siemens por cm
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> – Difração de elétrons de Área Seleccionada
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>inicial</sub>	Temperatura inicial de degradação
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>máx</sub>	Temperatura máxima de degradação

Ton	Tonelada
Xc	Grau de Cristalinidade
TGA	Análise termogravimétrica
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante, do termo inglês, <i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
$W.m^{-1}.K^{-1}$	Watt por metro kelvin
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
$\mu m$	Micrômetro

## RESUMO

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Nanocompósitos de Matriz Polimérica e Cargas Híbridas Baseadas em Grafeno Decorado com Nanopartículas Metálicas**. Porto Alegre. 2021. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Sistemas híbridos de grafeno e nanopartículas metálicas (NMPs) têm sido estudados devido às suas propriedades condutoras, magnéticas e adsorventes. Porém, a deposição de NPMs sobre grafeno na forma de pó, sem a necessidade de substratos para estabilização destes compostos é pouco explorada. Assim, este trabalho apresenta um método eficaz para a obtenção de nanopartículas híbridas de óxido de grafeno reduzido (OGR) com concentrações de 5 % e 10 % de Ni, Fe e de permalloy. O OGR com poucas camadas foi obtido a partir da rota de oxidação seguida de redução térmica. As NPMs foram depositadas pela técnica de *sputtering*. O MET mostrou nanopartículas de Ni, Fe e permalloy distribuídas uniformemente por todo OGR. Resultados de TGA e RBS confirmam a quantidade e a composição das NPMs depositadas. A interação entre os NPMs e OGR foi estudada por FT-IR. Conforme o resultado de XPS, os híbridos têm diminuição da quantidade relativa de oxigênio com respeito ao OGR. A adição das NMPs gerou propriedades ferromagnéticas nas amostras NPMs/OGR e os valores das condutividades elétricas foram duplicados com a adição de 10 % de Ni e de Fe, e triplicados nos sistemas contendo permalloy. A adição dos sistemas NPMs/OGR em polietileno (PE) também foi avaliada nesse trabalho. Nanocompósitos de PE-NPMs/OGR foram obtidos por polimerização *in situ*. A adição de 0,1 % e 0,5 % dos híbridos na matriz de PE não modificou a atividade catalítica, as propriedades térmicas e o grau de cristalinidade. Os PE-NPMS/OGR exibiram propriedades isolantes eletricamente e diamagnéticas. Com base nesses resultados, uma rota promissora para a obtenção de grafenos decorados com NPMs foi obtida pela primeira vez a partir da técnica de *sputtering* utilizando grafeno em pó. A abordagem descrita neste trabalho é promissora para a preparação de materiais híbridos de OGR/NPMs visando a aplicação em catalisadores, eletrodos, filtros e em blindagem eletromagnética.

Palavras-chave: Grafeno; Nanopartículas Metálicas; *Sputtering*, Polietileno.

## ABSTRACT

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Polymeric Matrix Nanocomposites and Hybrids Systems Based on Graphene Decorated with Metal Nanoparticles**. Porto Alegre. 2021. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Graphene and metallic nanoparticles (MNPs) hybrid systems have been studied due to their conductive, magnetic, and adsorbent properties. However, the deposition of MNPs on graphene in powder form, without the need for substrates to stabilize these compounds, is poorly explored. Thus, this work presents an effective method for obtaining hybrid reduced graphene oxide (rGO) nanoparticles decorated with 5 % and 10 % of Ni, Fe and permalloy. The few layers rGO was obtained from the oxidation route followed by thermal reduction. MNPs were deposited by the sputtering technique. The TEM showed nanoparticles of Ni, Fe and permalloy evenly distributed throughout the rGO. TGA and RBS results confirm the amount and composition of MNPs deposited. The interaction between MNPs and rGO was studied by FT-IR. According to the XPS result, the hybrids have a decrease in the relative amount of oxygen regarding the rGO. The addition of MNPs generated ferromagnetic properties in the MNPs/rGO samples, and the electrical conductivities values were doubled with the addition of 10% Ni and Fe, and tripled in the systems containing permalloy. The addition of MNPs/rGO systems into polyethylene (PE) was also evaluated in this work. PE-MNPs/rGO nanocomposites were obtained by in situ polymerization. The addition of 0.1 % and 0.5 % of the hybrids in the PE matrix did not change the catalytic activity, thermal properties, and degree of crystallinity. PE-MNPs/rGO exhibited electrical and diamagnetic insulating properties. Based on these results, a promising route to obtain graphene decorated with MNPs was obtained for the first time from the sputtering technique using powdered graphene. The approach described in this work is promise for the preparation of hybrid rGO/MNP materials for application in catalysts, electrodes, filters and in electromagnetic shielding.

Keywords: Graphene; Metallic Nanoparticles; Sputtering, Polyethylene

## 1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos advindos dos nanomateriais auxiliam tanto o progresso de técnicas existentes quanto à produção de novos produtos devido às suas propriedades físicas, químicas e biológicas ajustáveis (Jeevanandam *et al.*, 2018). A descoberta do grafeno (uma folha com espessura de átomos de carbono) marca o começo de uma nova era na pesquisa em ciências dos materiais (Ahmad, Fan e Hui, 2018). A monolâmina de grafeno, também conhecida como grafeno puro, apresenta baixa dispersibilidade em água e em matrizes poliméricas, além disto, a falta de rotas sintéticas escalonáveis para produzir grandes quantidade de grafeno ainda é um desafio. Entretanto, sua forma oxidada e parcialmente reduzida, com um pequeno número de lâminas empilhadas e conhecida como grafeno poucas camadas (*few layers graphene*), apresenta grupamentos -epóxi, -hidroxila e -carboxilas, grupos funcionais que facilitam a dispersão e estabilização. Camadas com número controlado de lâminas de grafeno podem ser obtidas a partir da esfoliação do grafite por meio de oxidação, técnica denominada *top-down* (Pavoski *et al.*, 2016; Potts *et al.*, 2011).

A rota *top-down* a partir do grafite é amplamente utilizada para obtenção do grafeno devido aos baixos custos envolvidos. Uma das principais vantagens da utilização do grafite como material de partida é a ampla oferta no País, já que o Brasil detém  $72.000 \times 10^3$  t de reserva deste mineral (Ministério de Minas e Energia, 2020), resultando no 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 (Agência Nacional De Mineração, 2017).

O óxido de grafeno reduzido (OGR) é o óxido de grafeno que foi reduzido por métodos químicos, térmicos ou micro-ondas para diminuir o seu teor de oxigênio, sendo um importante membro da família do grafeno e empregado em inúmeros materiais multicomponentes (Botas *et al.*, 2013; Gocyla *et al.*, 2018).

Estruturas híbridas de grafeno com nanopartículas metálicas (NPMs) são particularmente interessantes porque, após a funcionalização, elas exibem simultaneamente as propriedades do grafeno e das NPMs, produzindo materiais utilizados em sensores magnéticos (Nisar *et al.*, 2017), sensores de gases (Gocyla *et al.*, 2018), com resistência à corrosão (Chaudhari e Singh, 2018), em eletrodos condutores (Chen *et al.*, 2017) e nanopartículas com desempenho catalítico (Wang, Zhang e Li, 2013). O OGR apresenta funcionalidades que desempenham papéis importantes na preparação de materiais híbridos, pois as moléculas oxigenadas suportam a deposição de nanopartículas metálicas (Aslam *et al.*, 2019).

Pesquisas relacionadas com adição de NPMs à estrutura de grafeno são referidas como avanço no campo da nanotecnologia (Naeem *et al.*, 2019; Sherlala, Raman e Bello, 2019; Yu *et al.*, 2018). Por exemplo, cargas híbridas de grafeno com prata (Ag) e cobre (Cu), atuam como agentes antibacterianos, tanto para bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas (Hung *et al.*, 2017).

Além de propriedades antibacterianas, a integração de grafeno com elementos magnéticos como níquel (Ni), cobalto (Co) e ferro (Fe) possibilita criar nanocompósitos para atuar como revestimentos de superfícies, que demandam características simultâneas, como exemplo, antibacterianas, antiestáticas e magnéticas, gerando assim, cargas híbridas multifuncionais (Mirmohseni, Azizi e Dorraji, 2019; Moosavi *et al.*, 2015).

As ligas NiFe são materiais metálicos com interesse comercial devido às suas propriedades elétricas, magnéticas e resistentes à corrosão; sendo utilizadas em sensores magnéticos baseados em estruturas multicamadas, formando sensores de campo magnético fracos, amplamente empregadas em absorvedores de ondas eletromagnéticas (Chaudhari e Singh, 2018; Dong *et al.*, 2019). O uso de técnicas de deposição de pulverização catódica é considerado como uma alternativa interessante para a síntese de NPMs. O processo de *sputtering* é uma metodologia controlável e estável que pode ser usado para preparar partículas em nanoescala (Gonçalves *et al.*, 2017; Wender *et al.*, 2013).

Neste trabalho desenvolveu-se metodologia para preparar óxido de grafeno reduzido e o material híbrido de grafeno decorado com nanopartículas metálicas usando a técnica de deposição física de partículas, denominada *sputtering*. Grafeno decorado com nanopartículas de Ni e Fe e uma liga de Ni-Fe-Mo (permalloy) com propriedades elétricas e magnéticas superiores ao material de partida foi obtido. Não foi encontrado na literatura trabalhos que utilizam esta técnica física de deposição para preparação de grafeno decorado com esta liga de Ni-Fe-Mo. Normalmente, o equipamento de pulverização *magnetron* é usado para criar filmes e camadas muito finos sobre substratos sólidos. No entanto, processos como a deposição de partículas metálicas em substratos em pó, que resultem na alta dispersão destas sob o substrato, ainda é um desafio. Para contornar este problema, um dispositivo vibracional foi empregado no sistema de deposição.

As monolâminas de grafeno têm tendência para auto aglomeração, por ligações de *van der Waals* e por interações  $\pi$ - $\pi$ , ocasionando a baixa dispersão em matrizes poliméricas, portanto, não conferindo melhorias esperadas nas propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros resultantes. Recentemente, tem sido utilizado grafeno decorado com nanopartículas metálicas (NPMs), para melhorar as interações entre as folhas de grafeno e a matriz de polímero, bem como para melhorar as propriedades do polímero (Haeri, Ramezanzadeh e Asghari, 2017; Khalil *et al.*, 2016).

As poliolefinas atraem atenção considerável devido ao baixo custo, reciclabilidade e versatilidade. O polietileno (PE) é um polímero bastante utilizado, pois é um material que possui flexibilidade, transparência, boa processabilidade, estabilidade térmica e reciclabilidade. A dispersão de cargas compósitas constituídas por grafeno/NPMs em matrizes poliméricas ampliará a área de aplicação do PE, visando a obtenção de materiais multifuncionais ou sistemas híbridos (Daly *et al.*, 2012; Martino *et al.*, 2012).

O grupo de pesquisa em materiais nanoestruturados, parceria entre PUCRS e UFRGS, têm desenvolvido trabalhos relacionados com a dispersão de cargas condutoras e magnéticas em matrizes poliméricas. Fim estudou a adição de grafeno em polimerização *in situ* de polietileno (Fim *et al.*, 2013), obtendo melhora substancial da estabilidade térmica dos nanocompósitos. Milani sintetizou polipropileno com

nanolâminas de grafeno (Milani *et al.*, 2012), os nanocompósitos obtidos apresentaram um aumento significativo da temperatura de cristalização, na condutividade elétrica e na resistência mecânica. Pavoski estudou a dispersão de óxido de grafeno reduzido em matrizes de polietileno (Pavoski *et al.*, 2015) e obteve nanocompósitos com excelente morfologia e melhora na condutividade elétrica ( $1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Maraschin estudou o efeito da adição de grafeno em matriz biodegradável de quitosana (Maraschin *et al.*, 2019), resultando na diminuição de 460 % do grau de intumescimento dos nanocompósitos comparados à matriz pura de quitosana. Nisar estudou a adição do óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono com ferro encapsulado em polietileno (PE) (Nisar *et al.*, 2017) e obteve nanocompósitos semicondutores com propriedades magnéticas à temperatura ambiente (coercividade de 890–980 Oe).

O presente trabalho está relacionado com a obtenção de óxido de grafeno reduzido (OGR) decorado com nanopartículas metálicas (NPMs) pela técnica de deposição por *sputtering*. Diferentes percentuais destes sistemas híbridos (NPMs-OGR) foram incorporados na matriz de polietileno (PE), por meio da polimerização *in situ*, visando o desenvolvimento de materiais poliméricos multifuncionais com aumento das propriedades elétricas e magnéticas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

Obter cargas híbridas de óxido de grafeno reduzido em pó decorado com nanopartículas metálicas em pó e desenvolver nanocompósitos de matriz polimérica contendo essas cargas, avaliando suas propriedades térmicas, elétricas e magnéticas.

### 2.2. Objetivos Específicos

- a) Preparar óxido de grafeno reduzido (OGR) pela metodologia adaptada de Staudenmaier;
- b) Depositar nanopartículas metálicas (NPMs) pela técnica de deposição *sputtering* no OGR na forma de pó;
- c) Avaliar as propriedades elétricas e magnéticas dos sistemas híbridos NPMs/OGR;
- d) Avaliar a composição elementar e morfológica dos sistemas híbridos NPMs/OGR;
- e) Preparar nanocompósitos baseados em polietileno (PE) com diferentes percentuais de NPMs/OGR por meio da polimerização *in situ*;
- f) Avaliar o comportamento térmico dos nanocompósitos preparados;
- g) Avaliar as propriedades elétricas e magnéticas dos nanocompósitos preparados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão são descritos, primeiramente, métodos de preparação e propriedades do grafeno. Na sequência, são dissertados os estudos sobre os híbridos de grafeno decorados com metais, bem como suas propriedades e aplicações. Após, são descritas as rotas de obtenção destes materiais híbridos, com ênfase na metodologia denominada *sputtering* e suas vantagens. Por fim, são abordadas a síntese de nanocompósitos de matrizes poliméricas contendo híbridos grafeno/nanopartículas metálicas e suas propriedades.

#### 3.1. Grafeno

O grafeno é apresentado como uma folha de átomos de carbono com espessura de um átomo, organizada em uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com ligações  $sp^2$ , dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal, que lembra um favo de mel. Existem 4 elétrons de valência por átomo de carbono, 3 elétrons em orbital  $sp^2$  e 1 elétron em orbital não hibridizado ( $2p_z$ ), o qual dá origem aos orbitais  $\pi$  com elétrons deslocalizados em relação ao plano, ou seja, as ligações  $\pi$  permitem elétrons com livre movimento. Além disso, as ligações  $\pi$  fornecem uma fraca interação de van der Waals entre as camadas de grafeno adjacentes, quando em grafenos de bicamada e multicamadas. As ligações  $\sigma$  covalentes formam a espinha dorsal rígida da estrutura hexagonal com distância interatômica de  $\sim 0,14$  nm, tornando o grafeno ainda mais forte ao ser comparando com as ligações hibridizadas em  $sp^3$  de carbono-carbono presentes nos diamantes ( $\sim 0,15$  nm) (Ahmad, Fan e Hui, 2018; Madima *et al.*, 2020; Shinohara e Tiwari, 2015; Yang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2020).

O isolamento de uma monolâmina de grafeno em 2004 causou uma revolução no campo de materiais bidimensionais (2D), pois este nanomaterial possui grande área superficial específica ( $\sim 2630$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), alta condutividade elétrica ( $10^7$ – $10^8$  S.m<sup>-1</sup>) e elevada condutividade térmica ( $\sim 5000$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), a qual é superior àquelas exibidas pelo diamante ( $\sim 2300$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) e pelos nanotubos de carbono ( $\sim 3500$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Além disso, é leve, 40 vezes mais duro que o diamante e cerca de 300 vezes mais

forte que o aço (Aguilar-Bolados *et al.*, 2018; Madima *et al.*, 2020; Sur, 2012). O grafeno ainda apresenta transmitância de ~97,5 % para luz visível e resistência à tração de 130 GPa (Han *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2020). Considerando estas propriedades, o grafeno apresenta potenciais aplicações em nanoeletrônica, materiais compostos avançados, supercapacitores, células solares, baterias, *displays* flexíveis, dessalinização de água, adsorventes e sensores (Adetayo e Runsewe, 2019; Pingale *et al.*, 2020). Apesar disso, o uso do grafeno puro (*pristine*) apresenta limitações, como a falta de rotas sintéticas escalonáveis para produzir grafeno nas quantidades necessárias para aplicações industriais. Outra limitação é relacionada com as dificuldades no processamento do grafeno, em particular pela baixa estabilidade do grafeno em água (Ghuge, Shirode e Kadam, 2017; Lund *et al.*, 2021; Mohan *et al.*, 2018).

A estrutura do grafeno atua como a base de todos os outros materiais grafíticos através do empilhamento de camadas ou da modelagem em formas esféricas e tubulares. Além disso, vários derivados do grafeno também podem ser definidos, em relação ao número de camadas, dimensões e quantidade de oxigênio presente na estrutura do grafeno. Dessa forma, materiais baseados no grafeno, como o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) são estudados. O material OG é considerado um derivado de grafeno com abundância de grupos contendo oxigênio, principalmente grupos epóxi, carbonila e hidroxila, enquanto o OGR é a forma reduzida ou parcialmente reduzida de OG (Ahmad, Fan e Hui, 2018; Alegret, Criado e Prato, 2017; Madima *et al.*, 2020).

O método de oxidação do grafite (*top-down*) e posterior redução, parece ser a abordagem mais adequada para obter grafeno ou empilhamentos com até 10 lâminas de grafeno em quantidades razoáveis (Aguilar-Bolados *et al.*, 2018; Ahmad, Fan e Hui, 2018; Galdino *et al.*, 2017; Narksitipan e Thongtem, 2014; Pavoski *et al.*, 2016; Wei *et al.*, 2018).

O termo "grafeno" é empregado na literatura para se referir a diferentes materiais, e o uso excessivo pode causar um grau de desentendimento. Em 2013, Bianco (Bianco *et al.*, 2013) propôs uma das primeiras nomenclaturas e definições para materiais relacionados ao grafeno. Embora não empregado universalmente, o artigo

publicado pelo grupo de Bianco foi a base para pesquisadores no campo de materiais baseados no carbono por anos.

Mais recentemente, com o avanço das técnicas de produção, caracterização e aplicação do grafeno, normas técnicas foram publicadas para guiar os autores em direção a uma descrição mais precisa dos materiais baseados em grafeno. A Tabela 3.1. resume a norma técnica ISSO/TS 80004-13:2017, relacionada à nomenclatura do Grafeno e materiais bidimensionais (2D).

Tabela 3.1. Nomenclaturas propostas para o grafeno e suas definições. Adaptado de (ISO/TS 80004-13:2017, 2017).

Nomenclatura	Definição
Grafeno	Monolâmina de átomos de carbono ligados por $sp^2$ , hexagonalmente dispersos.
Grafeno bicamada	Material bidimensional que consiste em duas camadas de grafeno empilhadas bem definidas.
Poucas camadas de grafeno ( <i>few layers graphene, FLG</i> )	Um subconjunto de lâminas consistindo entre três e dez camadas de grafeno empilhadas bem definidas.
Grafeno nanoplacas ( <i>graphene nanoplate, GNP</i> )	Camadas empilhadas de grafeno, têm espessura entre 1 nm a 3 nm.
Óxido de grafite	Obtido pela oxidação de grafite através de processos que funcionalizam os planos basais e aumentam o espaçamento entre camadas.
Óxido de grafeno (OG)	Grafeno quimicamente modificado preparado por oxidação e esfoliação de grafite. O óxido de grafeno é um material com alto teor de oxigênio, tipicamente caracterizado por razões atômicas C/O de aproximadamente 2,0.
Óxido de grafeno reduzido (OGR)	Óxido de grafeno que foi reduzido para diminuir o teor de oxigênio. Diferentes agentes redutores levarão a diferentes proporções de carbono/oxigênio e diferentes composições químicas.

### 3.1.1. Métodos de obtenção de grafeno

Nos últimos 10 anos, diversos métodos foram explorados para obter grafeno, incluindo grafeno monolâmina, grafeno de duas camadas e grafeno de poucas camadas (*few layers graphene*) (Adetayo e Runsewe, 2019; Liu, F. *et al.*, 2019). Esses métodos de obtenção podem ser categorizados em duas classes principais, são elas: *botton-up* e *top-down*. A técnica *botton-up* depende da deposição de moléculas doadoras de carbono para formar redes 2D ligadas covalentemente. São exemplos

desta técnica a deposição química por vapor (CVD) e crescimento epitaxial, que podem produzir grafeno de alta qualidade, com um pequeno número de defeitos. (Amiri *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2018; Yi e Shen, 2015). No entanto, a abordagem *bottom-up* requer a utilização de um substrato e apresenta escalonamento com custo elevado e rendimento baixo (Yi e Shen, 2015).

Em contrapartida, a produção em larga escala de grafeno a baixo custo tem demonstrado ser possível usando técnicas *top-down*, as quais o grafeno é produzido através da esfoliação direta do grafite. A obtenção do grafeno partindo do grafite é uma das formas mais promissoras de produção, porque permite a disponibilidade comercial de grafeno com baixo custo e propriedades essenciais para aplicações em energia, compósitos, biotecnologia e eletrônica (Amiri *et al.*, 2018; Han *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2015). A Figura 3.1 apresenta as rotas de obtenção de grafeno.

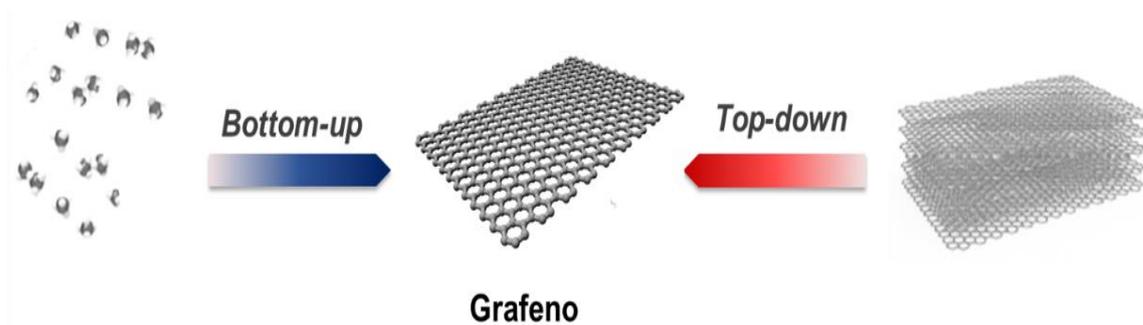


Figura 3.1. Rotas de obtenção de grafeno esquematizado. Adaptado de (Wang, Narita e Müllen, 2018). Da esquerda para direita se obtém grafeno por métodos os quais depositam moléculas doadoras de carbono. Da direita para a esquerda se obtém grafeno pela separação das lâminas empilhadas de grafite ou de outras estruturas, baseadas no grafeno, como óxido de grafeno.

Em 2010, umas das abordagens *top-down* ficou mundialmente famosa quando os pesquisadores Geim e Novoselov receberam o Nobel de física. Trata-se da obtenção de grafeno por esfoliação mecânica, neste procedimento, se utilizou uma fita adesiva para “decapar o grafite” até que se obteve uma monolâmina de grafeno depositada na fita (Geim e Novoselov, 2007).

No entanto, a metodologia divulgada por Geim e Novoselov, apresenta baixíssimo rendimento, quando comparada com outras técnicas convencionais, e torna-se um

obstáculo para escalabilidade e reprodutibilidade da obtenção de grafeno. Com isto, grupos de pesquisa empenharam esforços para melhorar a metodologia de esfoliação mecânica para produzir grafeno em larga escala, alta qualidade e livre de defeitos para uso em nanotecnologia (Adetayo e Runsewe, 2019; Wang, Narita e Müllen, 2018).

Ainda considerando a abordagem *top-down*, as rotas de obtenção de grafeno por esfoliação em fase líquida ou oxidação do grafite são amplamente utilizadas para obtenção de pequenos empilhamentos de lâminas de grafeno (Kumar *et al.*, 2021; Wang, Narita e Müllen, 2018). Isso se deve ao bom rendimento e aos baixos custos envolvidos, além da possibilidade de utilizar diferentes grafites de partida, distintas rotas de oxidação e permitir a avaliação de diferentes condições experimentais, o que aumenta a variedade de materiais baseados no grafeno obtidos (Haeri, Ramezanzadeh e Asghari, 2017; Kumar *et al.*, 2021).

A maioria dos óxidos de grafeno são obtidos por esfoliação oxidativa de grafite seguida de redução. As quatro rotas extensivamente relatadas para a obtenção do óxido de grafeno (OG) são as de Brodie, Staudenmaier, Hofmann e Hummers (Lee *et al.*, 2019).

### 3.1.2. Óxido de grafeno reduzido (OGR)

A primeira etapa para obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) consiste na intercalação do grafite com oxidantes fortes. A inserção de grupos funcionais supera a força de *van der Waals* entre as camadas de grafeno, aumentando o espaçamento entre elas. Óxido de grafeno (OG), é então obtido usando uma força externa, como sonicação (Paulchamy, Arthi e Lignesh, 2015). A segunda etapa para obtenção do OGR consiste na redução do óxido de grafeno em folhas tipo grafeno. Durante o processo de redução do OG, grande parte dos grupos funcionais da superfície (inseridos durante o processo de oxidação) é removida resultando na restauração da estrutura semelhante à do grafeno puro, mas com um certo grau de defeitos (Alegret, Criado e Prato, 2017; Madima *et al.*, 2020; Paulchamy, Arthi e Lignesh, 2015; Torres-Mendieta *et al.*, 2016).

O processo de redução é necessário, pois a alta quantidade de grupos funcionais oxigenados no OG resulta na interrupção da rede  $sp^2$ , o que o torna eletricamente isolante. A redução do OG produz o OGR, onde a rede  $sp^2$  é parcialmente restaurada, o que aumenta a condutividade elétrica do nanomaterial (Alghyamah *et al.*, 2020).

O óxido de grafeno reduzido apresenta grupos carboxílico, cetona e aldeído em sua borda e o plano basal é relativamente semelhante ao do grafeno, exceto por defeitos causados pelos grupos funcionais epóxi e hidróxi ligados aos átomos de carbono (Georgakilas *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2019). São esses defeitos e grupos funcionais que subjazem à atividade catalítica de OGR, considerado um promissor catalisador ou suporte de catalisadores (Ahmad, Fan e Hui, 2018; Souza *et al.*, 2018). Devido à natureza hidrofílica do OGR, alta área superficial específica e alta densidade de grupos funcionais, ele pode ser usado também como adsorvente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas residuais (Madima *et al.*, 2020).

O grupo de pesquisa em materiais nanoestruturados, parceria entre PUCRS e UFRGS, avaliou diferentes condições experimentais para obtenção de óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR): categoria de grafite de partida, tempo de oxidação e temperatura de redução, atmosfera de redução (normal e inerte). Pavoski e colaboradores (Pavoski *et al.*, 2017) avaliaram dois tamanhos de grão de grafite de partida: Grafite Expandido (EG,  $\sim 50 \mu\text{m}$ ) e Grafite Flake (FK,  $\sim 150 \mu\text{m}$ ). Quando grafite FK, foi utilizado como material de partida, oxidado por 24 horas e reduzido a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 segundos em ampola de quartzo sob atmosfera normal, foi obtido óxido de grafeno com poucas camadas de grafeno, baixo número de defeitos e boa condutividade ( $\sim 1.7 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

O estudo de Maraschin (Maraschin *et al.*, 2019) reportou óxido de grafeno reduzido com cerca de 7-8 lâminas de grafeno por empilhamento, com baixa densidade de defeitos e com condutividade elétrica de  $\sim 55 \text{ S.cm}^{-1}$ , quando foi utilizado um tamanho intermediário de grão de grafite de partida, Grafine ( $\sim 75 \mu\text{m}$ ), 24 horas de oxidação e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  de redução térmica em atmosfera normal.

Recentemente, a modificação do óxido de grafeno reduzido com diferentes nanomateriais é explorada como um novo método para induzir propriedades atrativas

nos nanocompósitos resultantes, utilizados em absorvedores eficientes de micro-ondas (Mederos-Henry *et al.*, 2019; Xu, Wang e Yin, 2018), catalisadores (Das *et al.*, 2019; Gurunathan *et al.*, 2019), biossensores (Fang *et al.*, 2015; Ghanbari e Bonyadi, 2018), sensores (Gupta Chatterjee *et al.*, 2015; Hazra e Basu, 2016), na preparação de adsorventes para remoção de contaminantes (Lim *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2015), em tratamentos anticâncer (Gurunathan *et al.*, 2015), em polímeros antibacterianos (Ji, Sun e Qu, 2016), em materiais magnéticos (Moosavi *et al.*, 2015). Também quando se é necessário propriedades múltiplas, como o caso de materiais antiestáticos e antibacterianos (Mirmohseni, Azizi e Dorraji, 2019).

Os nanocompósitos à base de OGR podem conter metais, óxidos metálicos e polímeros, que proporcionam maior estabilidade, dispersibilidade e eficácia do grafeno e seus derivados (Ji, Sun e Qu, 2016; Li, N. *et al.*, 2018). Há um grande interesse em novos materiais que combinam sinergicamente propriedades de óxido de grafeno reduzido (OGR) com nanopartículas (NP) gerando materiais híbridos de OGR-nanopartículas (Albers *et al.*, 2019).

### **3.2. Grafeno com nanopartículas metálicas**

Além das propriedades individuais únicas de grafeno, há esforços significativos para combinar suas propriedades com outros nanomateriais. A adição de um segundo componente, como nanopartículas metálicas (NPMs), irá atuar como nano-espaçador e condutor, aumentando assim a distância interlamelar do OGR, o que minimiza a aglomeração, melhorando a condutividade elétrica. O emprego destas NPMs requer imobilização na superfície de um substrato. Nesse sentido, os derivados do grafeno podem atuar como substratos para nanopartículas metálicas. Dependendo do substrato usado, as nanopartículas podem ser depositadas diretamente ou crescer na superfície. Essas estruturas híbridas de grafeno-NPMs são particularmente interessantes porque elas não apenas exibem as propriedades individuais do grafeno e das NPMs, mas também exibem propriedades físico-químicas únicas e adicionais (Albers *et al.*, 2019; Georgakilas *et al.*, 2016; Jana, Scheer e Polarz, 2017; Khalil *et al.*, 2016).

Visto que os compósitos são constituídos por dois ou mais componentes de diferentes naturezas físicas e/ou químicas, uma integração deste alótropo de carbono

e outras estruturas diferentes, leva a um perfil multifuncional no novo material híbrido (Arciniegas Jaimes *et al.*, 2021). Em particular, os híbridos de óxidos metálicos e grafeno representam uma categoria de compósitos com propriedades óticas, eletrônicas e catalíticas que podem ser utilizados como elementos aprimorados para a construção de plataformas de detecção eletroquímica com alto desempenho (Tanwar e Mathur, 2021; Teymourian *et al.*, 2014; Zuo *et al.*, 2019). Além disso, pesquisas relacionadas com adição de NPMs à estrutura do grafeno são referidas como avanço na nanotecnologia, prometendo novas abordagens, por exemplo, grafeno decorado com NPMs exibe eficientes propriedades adsorventes (Naeem *et al.*, 2019; Sherlala, Raman e Bello, 2019; Yu *et al.*, 2018). Assim, a demanda por híbridos de grafeno e materiais carbonosos decorados com nanopartículas metálicas está aumentando devido às suas aplicações em ciência e tecnologia.

O uso potencial destes sistemas híbridos como materiais condutores transparentes foi demonstrado em dispositivos híbridos de nanopartículas de grafeno/Au e em nanocompósitos multicamadas de partículas com grafeno/Ag (Jimenez-Villacorta *et al.*, 2016). Outro exemplo são grafeno com cargas híbridas Ag e Cu, que atuam como agentes antibacterianos, tanto para bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas (Hung *et al.*, 2017). O contato direto de células bacterianas em polímeros com nanocompósitos grafeno-Ag, também mostraram a atividade antibacteriana destes compósitos, abrindo oportunidades para a produção de revestimentos com a capacidade de impedir a proliferação microbiana em superfícies sólidas (Faria, de *et al.*, 2015; Sherlala, Raman e Bello, 2019).

O sistema híbrido grafeno-nanopartícula de ouro provou ser uma plataforma útil de detecção para a fabricação de biossensores eletroquímicos mais sensíveis, com aplicações promissoras em nanoeletrônica e biomedicina (Khalil *et al.*, 2016; Wender *et al.*, 2013). Em outro estudo, grafeno com nanopartículas de platina, exibiu atividade anticancerígena contra células de câncer de ovário e de neuroblastoma humanos (Gurunathan *et al.*, 2019). Já no estudo publicado por Shin e colaboradores (Shin, Dao e Choi, 2020), um composto híbrido de OGR decorado com a liga Mo-Fe foi sintetizado e puderam concluir que o híbrido resultante é um substituto em perspectiva para Pt, que pode fornecer avanço em pesquisas de células solares.

Além das aplicações citadas, a integração de grafeno com elementos magnéticos como Ni, Co e Fe possibilita criar nanocompósitos que podem atuar como revestimentos nas superfícies que demandam características simultâneas, como exemplo, antibacteriano, antiestático e magnético, gerando assim, cargas híbridas multifuncionais (Mirmohseni, Azizi e Dorraji, 2019; Moosavi *et al.*, 2015). Bertran (Bertran *et al.*, 2020) descreveu a obtenção do OGR decorado com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como um novo nanomaterial com diversas aplicações, porém trabalhos futuros devem ser direcionados estudar nanopartículas magnéticas de outras composições suportadas ou incorporadas em outros materiais.

As ligas magnéticas conhecidas como permalloy possuem composição cerca de 70-90 %Ni e o restante é principalmente Fe e pequenas quantidades de outros elementos, como Cu, Cr ou Mo. Materiais magnéticos contendo estas ligas apresentam alta permeabilidade magnética e baixa coercividade (facilidade de magnetizar/desmagnetizar o material) (Banerjee *et al.*, 2013; Mohamed *et al.*, 2020; Shishkovsky e Saphronov, 2016). Esses materiais podem ser utilizados em sensores magnéticos baseados em estruturas multicamadas, formando sensores de campo magnético fracos, amplamente empregadas em absorvedores de ondas eletromagnéticas (Chaudhari e Singh, 2018; Dong *et al.*, 2019).

Entre as rotas químicas relatadas na literatura para a síntese de NPMs, a mais utilizada é a que envolve a precipitação a partir de precursores presentes em solução. Os precursores comumente usados são sais inorgânicos e fontes minerais. Nesse caso, as reações envolvem a ocorrência de processos como crescimento e aglomeração das partículas (Alegret, Criado e Prato, 2017; Lu *et al.*, 2019; Luna-Sanguino *et al.*, 2019). A Figura 3.2 mostra um exemplo genérico de decoração do grafeno com nanopartículas metálicas, neste exemplo, adaptado por Ji e colaboradores (Ji, Sun e Qu, 2016), é demonstrado a deposição de nanopartículas de prata sobre a estrutura do grafeno.

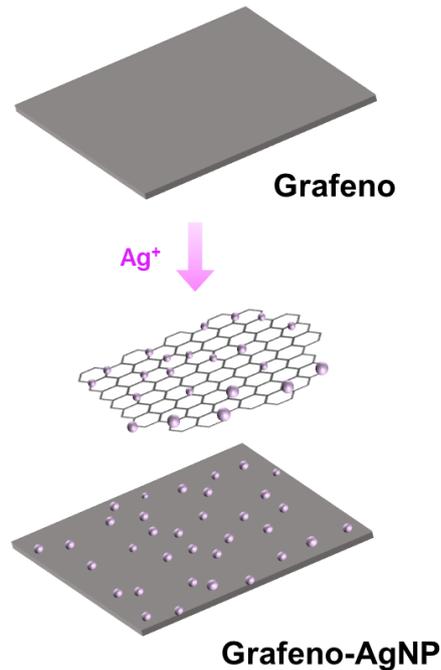


Figura 3.2. Esquema de hibridização do grafeno com NPMs, adaptada de (Ji, Sun e Qu, 2016). Após passar pelo processo de deposição, há presença das nanopartículas de prata (AgNP) sob a estrutura grafeno.

A maioria dos estudos focados na síntese de compostos de grafeno/NPMs utilizam agentes redutores perigosos, como boro-hidreto de sódio, formaldeído e hidrazina. Esses processos de síntese envolvem múltiplas etapas e operações complexas. O uso de surfactantes como moléculas estabilizadoras, sendo fortemente absorvidas na superfície dos NPMs, diminui o desempenho do compósito nanopartícula-grafeno (Jana, Scheer e Polarz, 2017).

Em comparação com métodos químicos, os métodos físicos, que consistem em manipular fisicamente um precursor do metal até escala nanométrica, são geralmente menos demorados e não envolvem uso de substâncias químicas perigosas. No entanto, o alto consumo de energia e a exigência de longo tempo para a estabilidade térmica ainda são os gargalos desses métodos (Khan, Wang e Jin, 2018).

Os materiais de grafeno oxidado são excelentes plataformas para servir de precursores para a preparação de materiais híbridos, pois a presença de grupos oxigenados favorece o crescimento e a fixação das NPMs (Alegret, Criado e Prato, 2017; Li, J. *et al.*, 2018a). O OGR parcialmente reduzido ainda apresenta grupos

funcionais oxigenados como hidroxilas ( $-OH$ ), ácidos carboxílicos ( $-COOH$ ) e aldeídos ( $-CHO$ ), permitindo que íons de metais de transição, como  $Fe^{3+}$  e  $Ni^{2+}$ , sejam anexados por ligações covalentes e força eletrostática (Li, J. *et al.*, 2018a).

O grupo de Nodeh reportou a fabricação de nanopartículas magnéticas revestidas de sílica à base de grafeno ( $Fe_3O_4/SiO_2$ -Grafeno) para uso com adsorvente de pesticidas clorados (Nodeh *et al.*, 2015). A rota utilizada para obtenção das nanopartículas magnéticas foi a química, que envolveu a precipitação das partículas advindas de precursores. Archana e colaboradores produziram um adsorvente para extração de íons de metais pesados contendo OG e Ni (Archana *et al.*, 2021). O material preparado apresentou alta capacidade de adsorção e eficiência na reciclagem para o íon de metal pesado. A capacidade máxima de adsorção de GO-NiO foi de  $208,8 \text{ mg.g}^{-1}$  para íons de  $Pb^{2+}$  e  $324,7 \text{ mg.g}^{-1}$  para íons de  $Cd^{2+}$ , indicando que o híbrido GO-níquel é ativo para a adsorção destes metais pesados. A Tabela 3.2 descreve os metais reportados na literatura e respectivas técnicas de preparação dos híbridos de grafeno com NPMs.

Tabela 3.2. Diferentes compósitos híbridos de grafeno com nanopartículas metálicas (NPMs) reportados na literatura e suas respectivas rotas de obtenção.

Material híbrido	Rotas experimentais
Grafeno - Au	Método eletroquímico (Ting <i>et al.</i> , 2013), redução química (Karaduman <i>et al.</i> , 2017), deposição física/sputtering (Galdino <i>et al.</i> , 2017).
Grafeno - Ni	Método hidrotérmico (Han <i>et al.</i> , 2021), método eletroquímico (Kurt Urhan <i>et al.</i> , 2020), deposição física/moinhos de bolas (Liu <i>et al.</i> , 2017).
Grafeno - Fe	Redução térmica (Wang <i>et al.</i> , 2021), redução química (Albers <i>et al.</i> , 2019), método hidrotérmico/micro-ondas (Kilanski <i>et al.</i> , 2021).
Grafeno - Ag	Método químico/reação por ultrassom (Menazea e Ahmed, 2020), redução química (Karaduman <i>et al.</i> , 2017; Rawal, Solanki e Shah, 2020).
Grafeno- Cu	Método químico/reação por ultrassom (Menazea e Ahmed, 2020), redução química (Rawal, Solanki e Shah, 2020).
Grafeno - Pt	Redução química (Karaduman <i>et al.</i> , 2017), reação por micro-ondas/redução térmica (Klechikov <i>et al.</i> , 2017).
Grafeno - FeNi	Reação por ultrassom/redução térmica (Xu <i>et al.</i> , 2020), método hidrotérmico (Cheng, Wang e Ding, 2021; Li, J. <i>et al.</i> , 2018a), reação por micro-ondas/redução térmica (Ji <i>et al.</i> , 2020), redução química (Mehrkhah <i>et al.</i> , 2021).

O grupo de Fu estudou uma estratégia direta para a fabricação de um fotocatalisador NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-grafeno magneticamente separável (Fu *et al.*, 2012). A combinação de nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com folhas de grafeno resultou em elevada conversão do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inerte em um catalisador altamente ativo para a degradação do azul de metileno. No estudo de Xue também foi reportada a síntese de um catalisador constituído por OGR dopado com N e nanopartículas de Ni-Mo (Xue *et al.*, 2020). O catalisador demonstrou excelente desempenho em eletrólito alcalino, precisando apenas de 160 mV para atingir densidade de corrente de 100 mA.cm<sup>-2</sup>. Wang obteve compósitos OGR/Ni-Fe por um processo hidrotérmico (Wang *et al.*, 2013), os compósitos resultantes mostraram potencial para aplicação em supercapacitores e outros sistemas de fontes de energia. O estudo feito pelo grupo de Sim apresentou uma estratégia para otimizar nanopartículas de Fe-Ni depositadas sobre óxido de grafeno reduzido (OGR) por via química (Sim, Dao e Choi, 2018) e resultou num eletrodo livre de Pt para atuar como catalisador para reações de oxidação de metanol e redução de oxigênio.

Szabó e colaboradores relataram a obtenção de compósitos magnéticos baseados em grafeno e NPMs (Szabó *et al.*, 2018). As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por hidrólise alcalina. A obtenção das NPMs/grafeno envolveu etapas de diluição e correção de pH, o que gerou resíduos líquidos. O grupo de Li sintetizou amostras do híbrido de OGR com partículas de Fe-Ni pelo processo hidrotermal (Li, J. *et al.*, 2018a), resultando em híbridos com comportamento ferromagnético, com magnetização de saturação (M<sub>s</sub>) de 20 emg.g<sup>-1</sup>, magnetização remanente (M<sub>r</sub>) de 0,5 emg.g<sup>-1</sup> e coercividade (H<sub>c</sub>) de 31 Oe para a amostra com maior teor relativo de metais.

Poucos estudos exploraram métodos de síntese ecologicamente amigável para produzir grafeno com deposição de NPMs. Os processos físicos, como *sputtering*, são uma alternativa para criar nanopartículas metálicas com baixo desperdício e boa reprodutibilidade (Gurunathan *et al.*, 2019). Ainda, esta técnica de impregnação por pulverização é muito versátil, pois pode resultar em uma grande variedade de morfologias e funcionalizações. Além disso evita o uso de produtos químicos e subprodutos tóxicos (Nguyen e Yonezawa, 2018).

### 3.2.1. Deposição por *sputtering*

A técnica de deposição física denominada *sputtering* envolve a remoção de átomos de superfície de um sólido devido ao bombardeamento de íons de plasma em direção a alvos metálicos de alta pureza, produzindo um feixe de pulverização composto por átomos de metal, depositados em um substrato (Ali *et al.*, 2017; Wender *et al.*, 2013). Comumente são utilizados alvos compostos pela espécie metálica doadora de interesse, que podem ser constituídos apenas por um elemento ou constituídos por ligas.

No *sputtering*, a estabilização de nanopartículas metálicas (NPMs) ocorre quando o feixe de pulverização incidente é direcionado ao suporte sólido ou líquido adequado (Ali *et al.*, 2017; Wender *et al.*, 2013). Esta técnica oferece a possibilidade de depositar uma quantidade pequena de material com um processo controlado de alta pureza (Sharma *et al.*, 2019). Do ponto de vista da química verde, não há uso de reagentes químicos tóxicos, evitando as complicações e desvantagens dos métodos com base em meios químicos. Ademais, pode ser usado para crescer partículas em nanoescala (1-60 nm) e reduzir o consumo de metais, quando selecionando corretamente o alvo de pulverização e a composição de gás na câmara de deposição (Alexeeva e Fateev, 2016; Bussamara *et al.*, 2013; Gonçalves *et al.*, 2017).

O resultado do emprego desta técnica, uma das mais úteis no campo da síntese de nanomateriais, é a disponibilidade de escalonamento e baixo custo, com possibilidade de sintetizar nanopartículas metálicas, bimetálicas, semicondutoras e magnéticas (Bussamara *et al.*, 2013; Gonçalves *et al.*, 2017; Wender *et al.*, 2013). Essas características tornam a pulverização por *sputtering* importante não apenas para aplicações industriais, mas também para pesquisas científicas e tecnológicas.

Hida e colaboradores publicaram um método para produzir filmes finos magnéticos macios de FeCoB/FeCo e FeCoB/NiFe sobre substratos de silício com propriedades magnéticas definidas, como, por exemplo, magnetização de alta saturação, baixa coercividade e alta resistividade específica (Hida *et al.*, 2018). Bussamara e colaboradores depositaram Ni em enzimas para produção de

biocatalisadores magnéticos obtendo nanopartículas distribuídas e com recuperação por ímãs (Bussamara *et al.*, 2013).

Yazici depositou Pt. em substratos de grafeno (Yazici *et al.*, 2018) e obteve eletrodos comparáveis com os utilizados em células combustíveis. O grupo de Liu demonstrou a síntese de um híbrido constituído de grafeno decorado com Cu e Co por *sputtering* (Liu *et al.*, 2019). O resultado foi um nanomaterial com alta transferência de elétrons entre Cu e Co, o que impulsionou a condutividade elétrica. Em outro estudo, átomos de titânio foram pulverizados para dopar uma superfície de filme fino de óxido de grafeno reduzido (OGR) para ser usado como células solares sensibilizadas com corante (Low *et al.*, 2019).

Galdino e colaboradores depositaram por *sputtering* nanopartículas de ouro em óxido de grafeno (OG) (Galdino *et al.*, 2017). O OG foi modificado com líquidos iônicos funcionalizados com amina. Este trabalho gerou materiais híbridos promissores para serem usados como biossensores, eficientes para detecção de colesterol.

Alguns exemplos de permalloy/grafeno também existem na literatura. Nanopartículas de liga de FeNi (NPs) suportadas por óxido de grafeno reduzido (OGR) foram sintetizadas com sucesso através da redução *in situ* de sais de ferro e níquel com hidrato de hidrazina (Sun *et al.*, 2014). Recentemente, híbridos contendo nanofios de permalloy foram obtidos pela decoração de filmes de OG multicamadas com aproximadamente 30 nm de diâmetro e 1 µm de comprimento. Os nanofios de permalloy foram sintetizados por eletrodeposição dentro de modelos de óxido de alumínio anódico (AAO), enquanto as folhas OG foram preparadas usando OG comercial após vários ciclos de sonicação e etapas de deposição sequencial (Jaimes *et al.*, 2020).

O número de publicações relacionadas com grafeno e nanopartículas metálicas vem crescendo a cada ano, se tornando tendência na área de pesquisa em nanotecnologia, materiais híbridos e aplicações multifuncionais. Contudo, atualmente não há muitos registros de deposições de nanopartículas metálicas por *sputtering* em substratos em pó de grafeno, com a intenção de gerar híbridos com multipropriedades. Para destacar a novidade neste trabalho, foi feito um levantamento bibliográfico,

utilizando a base de dados “Scopus”. As palavras-chaves utilizadas foram “*Graphene and metal nanoparticles*”, “*Graphene and NiFe*” e “*Graphene and permalloy*”. Foi empregado o refinamento da pesquisa “*Article title, Abstract, Keywords*” e artigos de revisão foram excluídos da busca. O período utilizado foi entre 2010-2021 e, para ampliar a pesquisa, foi definido a busca em todas as bases de dados. Os resultados reportados estão descritos na Figura 3.3.

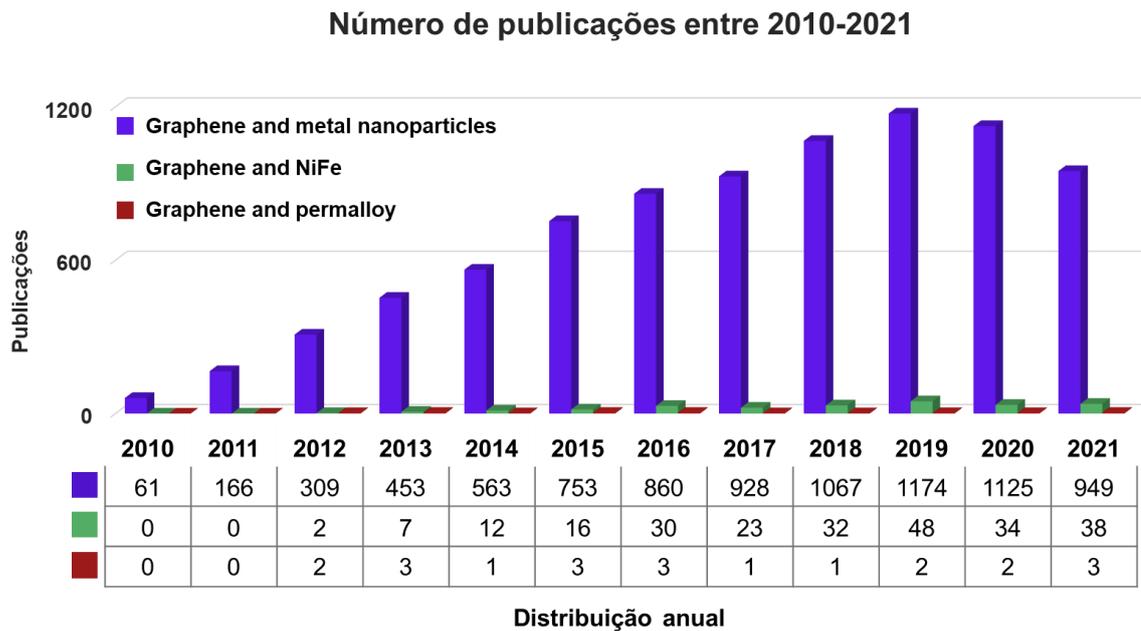


Figura 3.3. Gráfico resultante do levantamento bibliográfico, utilizando a base de dados “Scopus” entre os anos 2010-2021.

Ao refinar a pesquisa com as palavras-chaves “*graphene and NiFe and sputtering*” combinadas. Apenas 1 artigo foi encontrado: o grupo de Cheng reportou a produção de um eletrodo magnético (Cheng *et al.*, 2016), para isto, eles depositaram filmes de metais/grafeno por *sputtering*. Porém, para que houvesse a estabilização dos filmes, foi necessário utilizar substratos de Si. Ainda, em busca de artigos relacionados, foi utilizada outra combinação de palavras-chaves, “*graphene and permalloy and sputtering*” e somente um artigo foi encontrado: no trabalho de Gannet e colaboradores (Gannett *et al.*, 2015) foram produzidos filmes magnéticos de *permalloy* Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> pulverizadas sobre filmes de Cu com e sem uma camada intermediária de grafeno. Mas, neste estudo, o filme de grafeno foi obtido por deposição de vapor químico antes da deposição de permalloy.

A partir da revisão bibliográfica feita até o momento, observa-se uma lacuna na exploração da técnica de deposição por *sputtering*: a deposição de nanopartículas metálicas sobre grafeno na forma de pó sem a necessidade de substratos para estabilização destes compostos. Para isto, o emprego da forma oxidada/reduzida do grafeno (OGR) parece ser uma alternativa, visto que os grupos funcionais presentes na estrutura lamelar do grafeno serviriam de pontos de ligações para os metais.

### **3.3. Nanocompósitos poliméricos**

O uso de polímeros está estabelecido graças à sua estrutura e suas propriedades, como leveza, fácil processabilidade e baixo custo de obtenção. No entanto, as aplicações dos polímeros são restritas, pois apresentam propriedades térmicas, elétricas e mecânicas limitadas. Nesse sentido, as propriedades dos polímeros são modificadas usando reforço ou segunda fase na matriz original (Kausar, 2016; Shah *et al.*, 2015).

Polímeros semicristalinos, como as poliolefinas, constituem uma importante classe de polímeros usados em nanocompósitos (Abuibaid e Iqbal, 2020). As poliolefinas são polímeros originários de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado (Canevarolo Jr, 2006) e atraem atenção devido ao baixo custo, reciclabilidade e versatilidade. O polietileno (PE) é um polímero bastante utilizado, pois é um material que possui flexibilidade, transparência, boa processabilidade, estabilidade térmica, reciclabilidade e baixo custo (Keyes *et al.*, 2019; Pavoski *et al.*, 2015).

Nanocompósitos podem ser definidos como um conjunto de substâncias em que pelo menos uma dimensão é inferior a 100 nm. Nanocompósitos poliméricos baseados no grafeno consistem na combinação do grafeno e seus derivados, como agentes de reforços ou cargas, e um material polimérico, que atua como matriz. A produção de nanocompósitos com adição de óxido de grafeno (OG) e sua forma reduzida (OGR) é atraente, já que a rota *top-down* de obtenção de grafeno apresenta custo mais baixo e alto rendimento (Alghyamah *et al.*, 2020).

O estudo de revisão de Cui e colaboradores demonstra o uso de compósitos grafeno/polímeros em materiais de embalagem, proteção para dispositivos eletrônicos sensíveis ou até produção de materiais com propriedades anticorrosão (Cui, Kundalwal e Kumar, 2016). A presença do OG e OGR também melhora as propriedades mecânicas e térmicas ao comparar a matriz do polímero puro com os nanocompósitos poliméricos resultantes (Ahmad, Fan e Hui, 2018; Alghyamah *et al.*, 2020; Smith *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de estratégias para dispersar homoganeamente o grafeno em polietileno é constante, visto que o polietileno é um dos termoplásticos de *commodities* mais utilizados (Iqbal *et al.*, 2016). Alguns dos métodos de preparação mais comuns para a produção de nanocompósitos grafeno-matrizes poliméricas incluem mistura em solução, mistura por fusão e polimerização *in situ* (Ahmad, Fan e Hui, 2018). No processo de polimerização *in situ*, o grafeno disperso em um solvente pode ser misturado com uma solução de monômero (e/ou oligômero) com um iniciador.

Fim e colaboradores foram pioneiros ao estudarem as propriedades dos nanocompósitos de polietileno e nanolâminas de grafeno (PE-GNS) obtidos por polimerização *in situ* (Fim *et al.*, 2013). O nanocompósito resultante se tornou mais rígido e termicamente mais estável do que o PE puro e passou de um material isolante ( $1,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ ) para semicondutor ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) na presença de 20 % de folhas de grafeno. Pavoski e colaboradores estudaram a dispersão de óxido de grafeno reduzido em matrizes de polietileno (Pavoski *et al.*, 2015) e o resultado foram nanocompósitos com morfologia de partículas esféricas e melhora na condutividade elétrica, de  $1,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$  para o PE puro para  $1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  na presença de somente 3,1 % de OGR. Nisar estudou a adição do óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono com ferro encapsulado em polietileno (PE) (Nisar *et al.*, 2017) e obteve nanocompósitos semicondutores e com boas propriedades magnéticas (coercividade de 890–980 Oe). Zhang também reportou nanocompósitos de PE eletricamente condutores, melhora na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas quando foram preparados com óxido de grafeno reduzido (OGR) via polimerização de etileno *in situ* (Zhang, Park e Yoon, 2018).

A demanda por nanocompósitos de grafeno e materiais baseados no grafeno decorados com nanopartículas metálicas (NPMs) está aumentando devido às suas aplicações em ciência e tecnologia. Precedendo a etapa de polimerização, o grafeno é inicialmente decorado com nanopartículas metálicas para aumentar a sensibilidade, seletividade, limite de detecção ou uma combinação dessas propriedades (Gutés *et al.*, 2012). Além disso, a implementação potencial destes sistemas nanocompósitos como materiais condutores transparentes foi recentemente vista em dispositivos híbridos de nanopartículas de grafeno/Au e em nanocompósitos multicamadas de partículas com grafeno/Ag (Jimenez-Villacorta *et al.*, 2016). A adição de nanocargas híbridas de NPMs-OGR ampliará a área de aplicação do PE, melhorando suas propriedades, tais como barreira de gás e estabilidade térmica ou adicionando novas propriedades, como ação antimicrobiana (Khalil *et al.*, 2016), além de produzir nanocompósitos com eficácia de blindagem para interferência eletromagnética (Kumar *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2019).

Os nanocompósitos incorporam uma mistura de duas, ou mais, matrizes e uma carga, ou duas ou mais cargas, em uma única matriz. Vários tipos de compósitos híbridos foram desenvolvidos para atender a uma ampla gama de aplicações, incluindo dispositivos sensores, células solares, células combustíveis, catálise e terapêutica. Compósitos híbridos à base de grafeno são produzidos utilizando várias espécies inorgânicas ou orgânicas, por exemplo, nanopartículas inorgânicas, polímeros e moléculas orgânicas multifuncionais (Mohan e Bhattacharyya, 2020).

A dispersão destes sistemas híbridos em matrizes poliméricas, assim como o uso de diferentes técnicas de preparação, tem sido explorada visando a obtenção de materiais multifuncionais ou sistemas híbridos, para adaptação da bioatividade, integridade estrutural e mecânica (Daly *et al.*, 2012; Martino *et al.*, 2012). O grupo de Mirmohseni publicou resultados promissores quando adicionado um nano-híbrido multifuncional de cobre/óxido de grafeno reduzido (Cu/OGR) em revestimentos de poliuretano (Mirmohseni, Azizi e Dorraji, 2019), neste estudo observou-se resistência térmica e maior resistência mecânica em comparação com o revestimento feito de poliuretano puro.

Neste trabalho, espera-se que a produção de nanocompósitos com de OGR decorado com NPMS incorporados em diferentes na matriz de polietileno (PE) resulte em materiais poliméricos multifuncionais com propriedades elétricas e magnéticas aumentadas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

É descrito neste capítulo as metodologias que permitiram a obtenção de óxido de grafeno reduzido (OGR) com nanopartículas metálicas (NPMs) pela técnica de deposição física. Na continuidade é descrita a síntese de nanocompósitos de polietileno com cargas de NPMs-OGR, por meio da polimerização *in situ*, utilizando sistemas catalíticos baseados em complexos metalocênicos. A Figura 4.1 exibe o organograma das etapas realizadas.

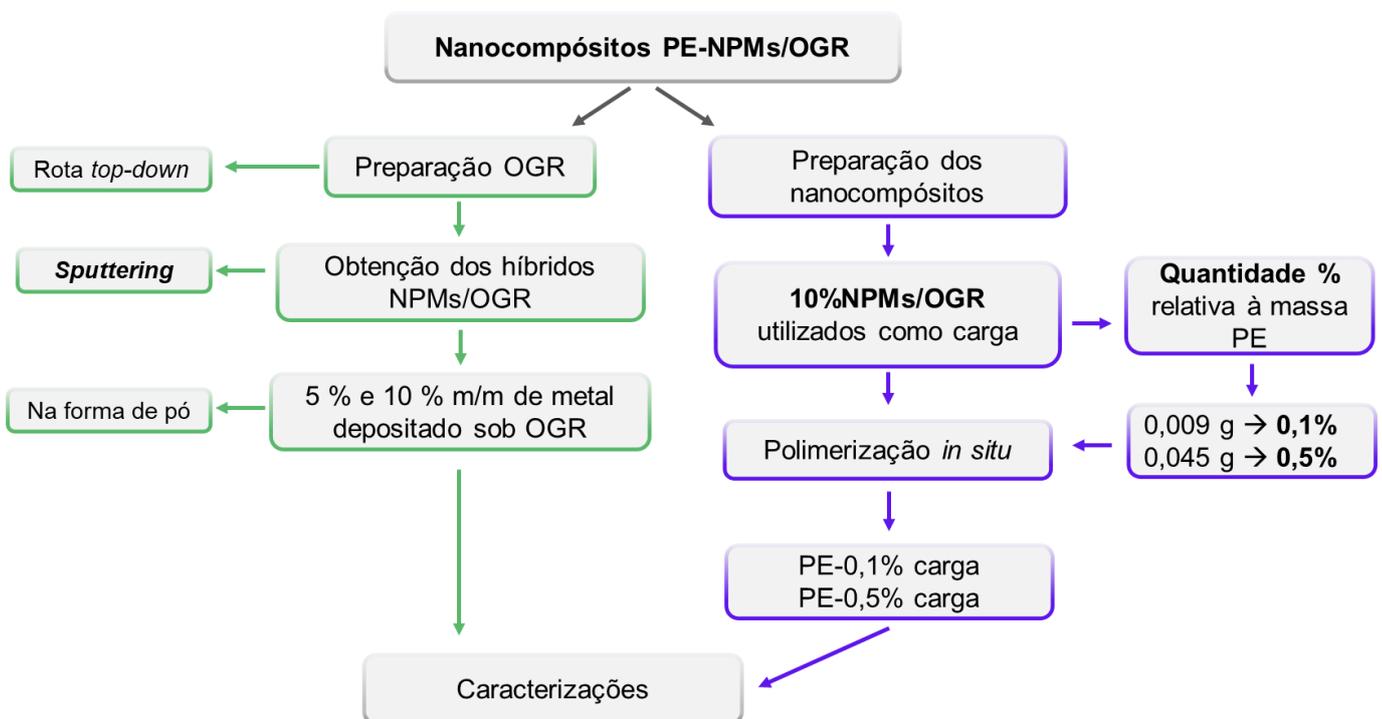


Figura 4.1. Organograma das etapas realizadas para obtenção dos híbridos NPMs/OGR e dos nanocompósitos PE-NPMS/OGR. Na esquerda (em verde) estão ilustradas as etapas realizadas para a obtenção do OGR e dos híbridos NPMs/OGR. Na direita (em azul) estão ilustradas as etapas realizadas para a obtenção dos nanocompósito de polietileno com adição (%m/m) dos híbridos. As amostras obtidas em ambas as etapas foram caracterizadas.

### 4.1. Obtenção de óxido de grafeno reduzido

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da PUCRS. O Óxido de grafeno reduzido (OGR), na forma de pó, foi preparado utilizando o método de Staudenmaier modificado (Maraschin *et al.*, 2019). O grafite de

partida foi o Grafine 99200 (tamanho de grão: 75  $\mu\text{m}$ ), doado pela empresa Nacional de Grafite Ltda. O Quadro 4.1 relaciona os reagentes utilizados e suas características.

Quadro 4.1. Reagentes utilizados para obtenção do óxido de grafeno reduzido.

Reagente	Fórmula	Marca	Concentração
Ácido clorídrico	HCl	Merck	37 %
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Química Moderna	65 %
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Química Moderna	97 %
Clorato de potássio	KClO <sub>3</sub>	Merck	PA

Para oxidação do grafite, numa síntese típica, fez-se uma mistura ácida de 160 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 90 mL de HNO<sub>3</sub> em um reator de vidro equipado com agitador mecânico e controle de temperatura. Grafite de partida Grafine (10 g) foi então adicionado ao reator e permaneceu sob agitação constante durante 30 minutos. Foi adicionado, na sequência, 110 g do agente oxidante forte, KClO<sub>3</sub>, em pequenas porções. A adição de pequenas quantias de KClO<sub>3</sub> minimiza o risco de explosão que o gás dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) resultante pode causar. Após 24 horas, no final da reação, foi adicionada uma solução aquosa de HCl (10 % em volume) para remover o excesso de sais através de centrifugação (5000 RPM, 15 minutos), descartando o sobrenadante.

Para obter o óxido de grafeno (OG), o precipitado foi suspenso em água destilada e levado para banho ultrassônico por 4 horas (40 kHz), após, a suspensão foi transferida para uma membrana osmótica até que o pH 4 fosse atingido, resultando em uma suspensão marrom.

A suspensão resultante de OG foi seca em estufa (150 °C) e o filme resultante foi moído e colocado em ampola de quartzo, levado ao forno de aquecimento na temperatura de 1000 °C para etapa de redução térmica e obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) em pó. A Figura 4.2 mostra a capacidade de expansão do OG ao ser tratado termicamente.

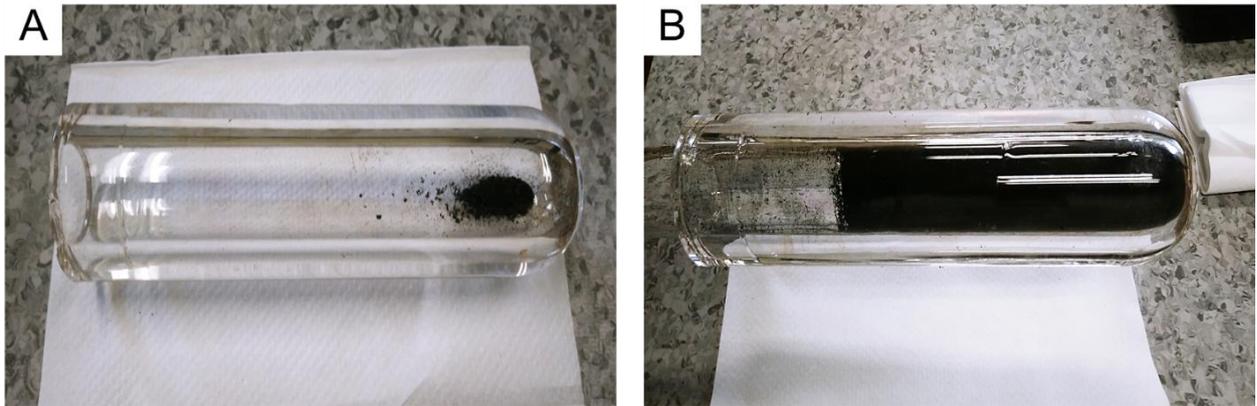


Figura 4.2. Etapa de redução térmica do óxido de grafeno (OG): (A) Antes da redução térmica: pó denso com grãos visíveis e (B) Após redução térmica: pó com baixa densidade e sem presença de grão ou aglomerados (OGR).

#### 4.2. Deposição das NPMs sobre a superfície do OGR.

O sistema de deposição utilizado encontra-se no TECNOPUC no Centro Interdisciplinar de Nanociências e Micro-Nanotecnologia (NanoPUCRS).

As nanopartículas metálicas (NPMs) foram depositadas diretamente no OGR em pó e em temperatura ambiente pela técnica de *magnetron sputtering*. De modo a facilitar a etapa de redução da pressão na câmara de deposição, o OGR teve pré-tratamento com vácuo e agitação em um balão tipo Schlenk por 1 hora. Após, o sistema foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio até o momento das deposições.

Foram colocados 0,1 g OGR em pó em um copo de suporte conectado a um agitador ressonante mecânico, que permite homogeneização contínua das nanopartículas depositadas em toda a superfície do pó.

As nanopartículas de permalloy foram depositadas usando um alvo permalloy/Hymu 80 (80,25 % em peso de Ni, 15,17 % em peso de Fe e 4,58 % em peso de Mo), Kurt J. Lesker Company. As nanopartículas de ferro (Fe) e de níquel (Ni) foram depositadas usando um alvo do elemento com 99,99 % de pureza, ambos da Kurt J. Lesker Company. A Figura 4.3 ilustra a técnica de *sputtering* empregada em todas as deposições deste trabalho.

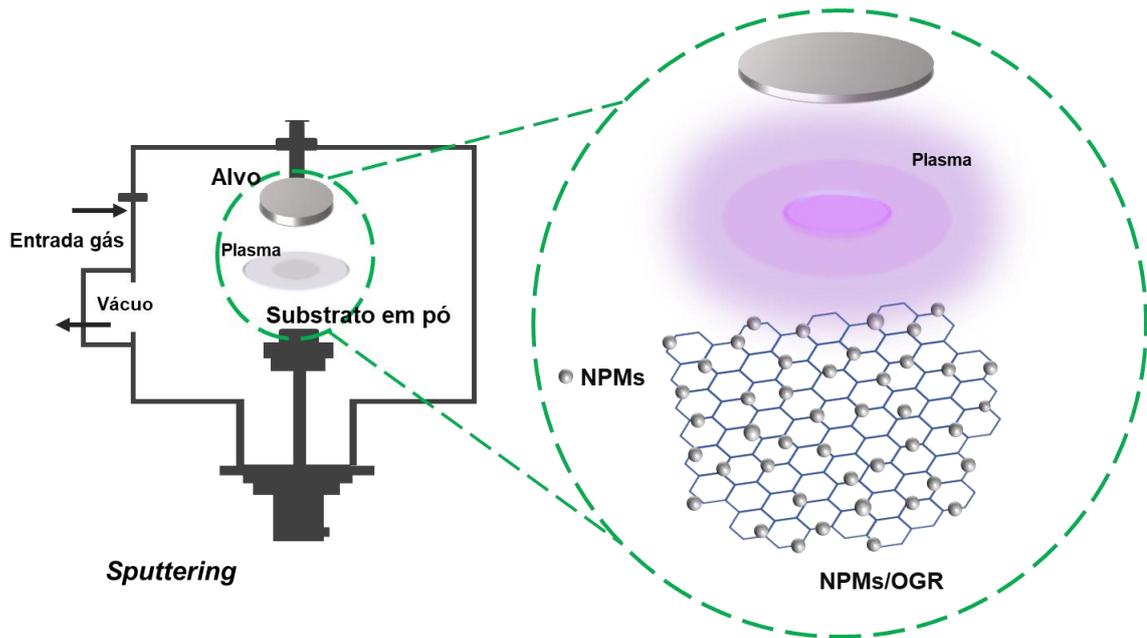


Figura 4.3. Esquema ilustrado de deposição das NPMs sob OGR.

A deposição do permalloy foi realizada a 100 W e as deposições de Ni e de Fe foram realizadas a 50 W. Todas as deposições foram feitas sob argônio (99,99 %, adquirido da White Martins - Brasil) com a pressão de trabalho ajustada em  $2,1 \times 10^{-2}$  mbar, distância de 120 mm do alvo ao agitador.

Os percentuais dos metais depositados foram 5 % e 10 % em relação mássica do substrato de OGR. A estimativa %mássica foi estipulada por curva de calibração, que consiste em depositar as espécies metálicas sob um suporte de silício, mantendo as condições experimentais e variando o tempo. O filme depositado então foi caracterizado de acordo com a espessura (nm). Com isto, pode-se estimar o tempo necessário para obter o %mássico sob a massa do grafeno.

Os híbridos obtidos foram denominados de acordo com sua composição e percentual de metal depositado: 10%Permalloy/OGR, 5%Permalloy/OGR, 10%Ni/OGR, 5%Ni/OGR, 10%Fe/OGR e 5%Fe/OGR. A Tabela 4.1 reúne as informações dos parâmetros utilizados para obtenção dos híbridos NPMs/OGR.

Tabela 4.1. Parâmetros de deposição utilizados para atingir o percentual de metal sobre o OGR.

Amostra	Tempo (minutos)	Taxa ( $W.s^{-1}$ )
5%Ni/OGR	14,4	$7,3 \times 10^{-4}$
10%Ni/OGR	28,8	
5%Fe/OGR	2,30	$5,2 \times 10^{-3}$
10%Fe/OGR	4,60	
5%Permalloy/OGR	11,3	$4,6 \times 10^{-4}$
10%Permalloy/OGR	22,7	

### 4.3. Preparação dos nanocompósitos

Esta etapa do projeto foi executada no Laboratório de catálise Ziegler-Natta (LCZN–UFRGS). As especificações dos reagentes utilizados na etapa de polimerização estão descritas no Quadro 4.2.

Quadro 4.2. Especificações dos reagentes utilizados na etapa de polimerização.

Reagente	Marca	Concentração
Ácido clorídrico	Merck	37 %
Argônio	White Martins	Grau analítico
Benzofenona	Aldrich	P.A.
Diclorobis(ciclopentadienil) zircônio IV	Sigma-Aldrich	-
Etanol	Nuclear	P.A.
Etileno	White Martins	Grau polímero
Metilaluminoxano (MAO)	Aldrich	7 % p/p Al em solução de tolueno
Sódio metálico	Merck	-
Tolueno	Nuclear	P.A.

As vidrarias foram lavadas com acetona, secas em estufa e submetidas a várias seqüências de vácuo/argônio para ficar em atmosfera inerte. Os reagentes da etapa de polimerização foram manuseados sob atmosfera inerte de argônio. As reações foram executadas seguindo a técnica padrão de Schlenk que é composta por linha de gás inerte/vácuo, a qual possibilitam realizar experimentos em ambiente controlado

na ausência de umidade em atmosfera de argônio. Os reagentes foram utilizados como recebidos, exceto pelo tolueno, que teve tratamento de refluxo na presença de benzofenona e sódio metálico para remover possíveis traços de água. Após 6 horas de refluxo, o tolueno foi recolhido sob atmosfera argônio e armazenado para ser utilizado nas próximas etapas.

Antes de cada reação de polimerização, o reator foi aquecido até a temperatura de 110 °C sob vácuo, para a eliminação da umidade, pois a umidade desativa o catalisador, e logo após foi purgado com argônio.

Os nacompósitos foram obtidos por meio da polimerização *in situ* do etileno na presença das nanopartículas híbridas com 10 % de metal depositado sobre o OGR (10%NPM/OGR), o esquema de polimerização está ilustrado na Figura 4.4. Inicialmente, uma massa conhecida de 10%NPM/OGR foi tratada termicamente sob vácuo até massa constante, após, os híbridos foram dispersos em tolueno por meio de ultrassom.

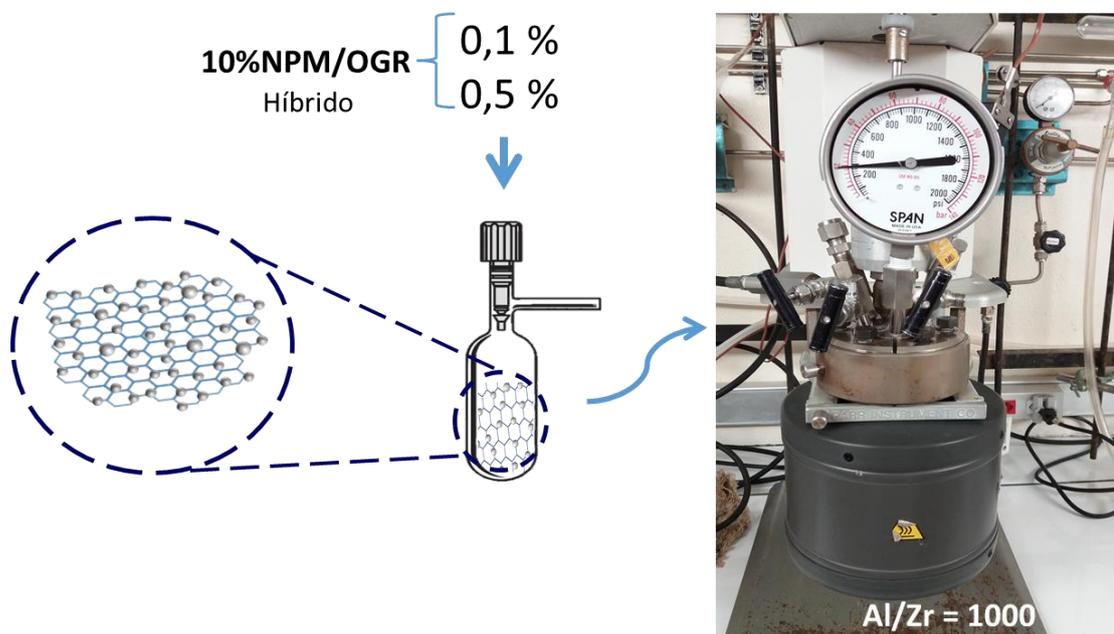


Figura 4.4. Esquema da polimerização *in situ*. Primeiramente, os percentuais estudados dos híbridos (NPMs/grafeno) foram dispersados, obtendo-se uma dispersão com o nanomaterial (detalhe da imagem). Em seguida, a dispersão foi adicionada em um reator com agitação, controle de temperatura e pressão, juntamente com os demais componentes da polimerização.

O sistema catalítico para essa reação de polimerização foi composto por  $6,84 \times 10^{-6}$  mol de dicloro(bis)pentadieno zircônioIV ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) e 2,2 mL de MAO como cocatalisador, o qual foi adicionado de modo a se obter uma razão molar alumínio/zircônio de 1000 ( $\text{Al/Zr} = 1000$ ). O valor mássico percentual dos híbridos e a nomenclatura atribuída estão descritos na Tabela 4.2. Os valores percentuais em massa foram escolhidos devido a leveza do grafeno, ou seja, apesar do baixo valor mássico, essas quantidades implicam um volume alto de amostra.

Tabela 4.2. Valores das massas utilizadas de 10%NPMs/OGR na polimerização *in situ* para produzir os nanocompósitos de polietileno (PE) com relação percentual mássica de 0,1 % e 0,5 %.

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)</b>
PE 0,1%(Ni/OGR)	0,009
PE 0,5%(Ni/OGR)	0,045
PE 0,1%(Fe/OGR)	0,009
PE 0,5%(Fe/OGR)	0,045
PE 0,1%(Permalloy/OGR)	0,009
PE 0,5%(Permalloy/OGR)	0,045

A reação, a qual se utilizou tolueno como solvente, foi conduzida durante 0,5 hora na temperatura de 40 °C e sob 3 bar de eteno. Após o término da reação, despressurizou-se o reator e verteu-se seu conteúdo em etanol acidificado (HCl 10 % v/v). Esse procedimento levou à precipitação do polietileno e dos nanocompósitos produzidos, que foram então lavados com água e etanol, e secos em estufa.

#### **4.4. Caracterização do OGR e do OGR com nanopartículas metálicas**

##### **4.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (DEAS)**

Essa análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas usando um microscópio JEOL 2010 operando a

200 kV. A difração de elétrons em área selecionada (DEAS) foi obtida no modo de transmissão em alta resolução (METAR).

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. Além disso, nanopartículas escolhidas aleatoriamente a partir da imagem MET foram medidas (n=150) para analisar o tamanho das partículas metálicas pelo *software* ImageJ.

#### 4.4.2. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica, da UFRGS. A técnica de RBS permite identificar um material quanto a sua composição elementar. As medições de RBS foram realizadas em um acelerador de 3 MV Tandetron usando um feixe de íons He<sup>+</sup> de 2,0 MeV. O detector de barreira à superfície de Si foi posicionado em um ângulo de detecção de 165°. As simulações dos espectros relacionados às amostras utilizadas foram feitas no *software* SIMNRA. Após as simulações, os gráficos com os dados experimentais e simulados para cada amostra foram gerados pelo *software* Origin.

Para a análise RBS, foram feitas duas amostras, uma com NPMs/OGR prensada (1 mm de espessura) e, para comparação, foi utilizado o mesmo método para obter uma amostra padrão sem OGR, onde a NPM foi depositada na lâmina de silício ultrapuro (111) (Permalloy/Si). O tempo de deposição de permalloy na superfície do silício foi equivalente ao tempo utilizado para preparar as amostras com 10 % (m/m).

Para as amostras contendo permalloy, foi simulada a primeira camada, composta pelos metais Ni, Fe e Mo. Conforme a certificação técnica, o alvo de permalloy é composto de 80,25 % níquel, 15,17 % de ferro e 4,58 % de molibdênio. Portanto, usamos uma proporção entre esses elementos próxima à do alvo.

#### 4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta análise foi realizada no Laboratório de espectroscopia da Escola Politécnica da PUCRS. O FT-IR das amostras foi registrado na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  usando um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 3 no modo transmissão, que acumulou 14 varreduras. Para as medições de FT-IR, as amostras foram misturadas com KBr e, a partir daí, pastilhas foram preparadas.

#### 4.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies, da UFRGS. As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento OMICRON (CHA - Concentric Hemispherical Analyser), utilizando radiação  $\text{Al/K}\alpha$  (1486,6 eV) e ânodo operado a 15 kV, 15 mA e 225 W. O espectro de varredura (*Survey*) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV e as regiões específicas de interesse foram obtidas com uma maior resolução em energia, utilizando energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera para a pré-câmara. A pressão na câmara de análise foi de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Os parâmetros utilizados para cada tipo de componente estão descritos na Tabela 4.3. A posição dos picos de cada componente foi delimitada a partir da literatura (Kwan, Ng e Huan, 2015; Moulder *et al.*, 1992).

Tabela 4.3. Parâmetros utilizados para cada tipo de componentes nos espectros de XPS.

	Tipo	Forma dos picos <sup>a</sup>	Largura a meia altura (eV)
C 1s	C-C $sp^2$	DS(0,07,499)	1,20
	C-C $sp^3$	GL(30)	2,00
	C-O	GL(30)	2,00
	C=O	GL(30)	2,00
	O-C=O	GL(30)	2,00
	pi-pi*	GL(30)	2,00

<sup>a</sup>DS(a,n): perfil Doniach Sunjic. GL: Produto da forma do Gaussiano-lorentziano.

As análises dos picos foram realizadas com o auxílio do *software* CasaXPS e a região das energias de cada componentes foram baseadas na literatura (Al-Gaashani *et al.*, 2019; Kwan, Ng e Huan, 2015).

#### 4.4.5. Propriedades magnéticas

Esta análise foi realizada no Laboratório de Magnetismo, da UFRGS. As propriedades magnéticas foram investigadas usando um magnetômetro de amostra vibratória EZ9 MicroSense (VSM) à temperatura ambiente com um campo magnético (H) alternado entre -20 kOe e +20 kOe; essa magnitude de H foi suficientemente alta para evitar efeitos de pequenos *loops* (Geshev, 2009, 2018).

Para as imagens visuais das propriedades magnéticas, as amostras foram dispersas em acetona e um ímã externo foi utilizado.

#### 4.4.6. Condutividade elétrica

Esta análise foi realizada na Faculdade de Engenharia da UNESP, campus de Ilha Solteira. 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 cerca de 3 cm e espessura de 50  $\mu\text{m}$ , 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.

#### 4.4.7. Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada no laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS. Foi utilizado um analisador termogravimétrico (DT Q600;

TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras foram aquecidas de 25 a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob taxa de fluxo de ar sintético de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.5. Caracterização dos nanocompósitos poliméricos obtidos**

##### **4.5.1. TGA**

Esta análise foi realizada no laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS. A técnica de análise termogravimétrica permite acompanhar as variações de massa em função da temperatura e a estabilidade térmica do polietileno e dos nanocompósitos. Estas variações ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, com perda de material volatilização, decomposição ou vaporização. As análises de TGA foram realizadas em um analisador SDT Q600 produzido pela TA Instruments, em atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras foram colocadas em panelinhas de alumínio e analisadas no intervalo de temperatura de 25 a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  em uma taxa de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

##### **4.5.2. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)**

Esta análise foi realizada no laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS. Esta técnica é amplamente utilizada para medir as transições endotérmicas e exotérmicas dos polímeros. As amostras foram colocadas em panelinhas de alumínio. A técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada no aparelho DSC Q2000 produzido pela TA Instruments com vazão de gás nitrogênio de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma faixa de temperatura de 20 a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, o primeiro com a finalidade de eliminar a história térmica do polímero e apenas o segundo aquecimento foi considerado.

A determinação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) está relacionada com a entalpia de fusão da amostra, dado que a técnica de DSC mede o calor em função da temperatura no intervalo de fusão. Partindo do valor de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), a cristalinidade da amostra foi obtida conforme a Equação 4.1. Foi utilizado o valor de

293,9 J.g<sup>-1</sup> como a entalpia de fusão ( $\Delta H^{\circ}$ ) do polietileno 100 % cristalino (Minick, Moet e Baer, 1995).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}} \times 100 \quad (4.1)$$

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

Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. 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.

Para as análises a seguir, filmes dos nanocompósitos foram preparados. A espessura dos filmes foi de 0,18 mm. Estes filmes foram obtidos ao colocar 0,4 g da amostra de PE puro e das amostras nanocompósitos em pó em uma prensa Marconi N1040 a 120 °C. Se utilizou aumento de força gradual durante 1 min e após, força máxima de 7 ton durante 2 minutos.

#### 4.5.4. Propriedades magnéticas

Esta análise foi realizada no Laboratório de Magnetismo, da UFRGS. Círculos de 9 mm de diâmetro dos filmes nanocompósitos e do PE puro foram cortados e analisados usando um magnetômetro de amostra vibratória EZ9 MicroSense (VSM) à temperatura ambiente com um campo magnético (H) alternado entre -20 kOe e +20 kOe.

#### 4.5.5. Condutividade elétrica

Esta análise foi realizada na Faculdade de Engenharia da UNESP, campus de Ilha Solteira. As medidas foram feitas nas amostras em forma de filme, pelo método duas pontas em um sistema de medida de correntes termo estimuladas (TSC)

fabricado pela Toyoseiki. 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 tinta de prata, formando a área de contato com diâmetro de 9 mm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Nanopartículas metálicas depositadas sobre óxido de grafeno reduzido

Óxido de grafeno reduzido foi obtido através de esfoliação por meio de oxidação/redução térmica. Informações adicionais sobre estrutura e qualidade do material obtido podem ser consultadas em (Maraschin *et al.*, 2019).

A Figura 5.1(A e B) mostra a microscopia eletrônica de transmissão (MET) do OGR antes da deposição das partículas metálicas. As folhas de OGR puro apresentaram uma estrutura de folhas enrugadas, originadas da deformação durante a oxidação. Além disso, as folhas são translúcidas. Esta característica pode ser observada ao comparar a região 1 com a região 2 do detalhe da Figura 5.1(A), onde estão exibidas as lâminas de grafeno e o filme de carbono (do *grid*), respectivamente. O fato de podermos visualizar o filme de carbono, por baixo das lâminas de grafeno, sugere a existência de poucas camadas empilhadas. Esta propriedade também foi observada na literatura (Krishnamoorthy *et al.*, 2013; lei *et al.*, 2019; Shen *et al.*, 2018).

O grafeno monolâmina apresenta um padrão SAED de estrutura hexagonal (Krishnamoorthy *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2019). O padrão SAED do OGR foi apresentado na Figura 5.1(C) e pode-se observar pontos de difração claros e com um padrão de seis pontos, consistente com a rede hexagonal (Krishnamoorthy *et al.*, 2013). O espaçamento  $d$  foi calculado como  $r_1 = 2,10 \text{ \AA}$  e  $r_2 = 1,23 \text{ \AA}$ . Estes resultados mostram grafeno com alta qualidade de cristalização. No entanto, visto que o OGR obtido contém entre ~7-8 camadas empilhadas (Maraschin *et al.*, 2019) há sobreposição dos padrões de difração. Outros grupos de pesquisa exibiram resultados semelhantes (Krishnamoorthy *et al.*, 2013; Liu, J. *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019), consistentes com grafeno de poucas camadas (*few layers graphene*).

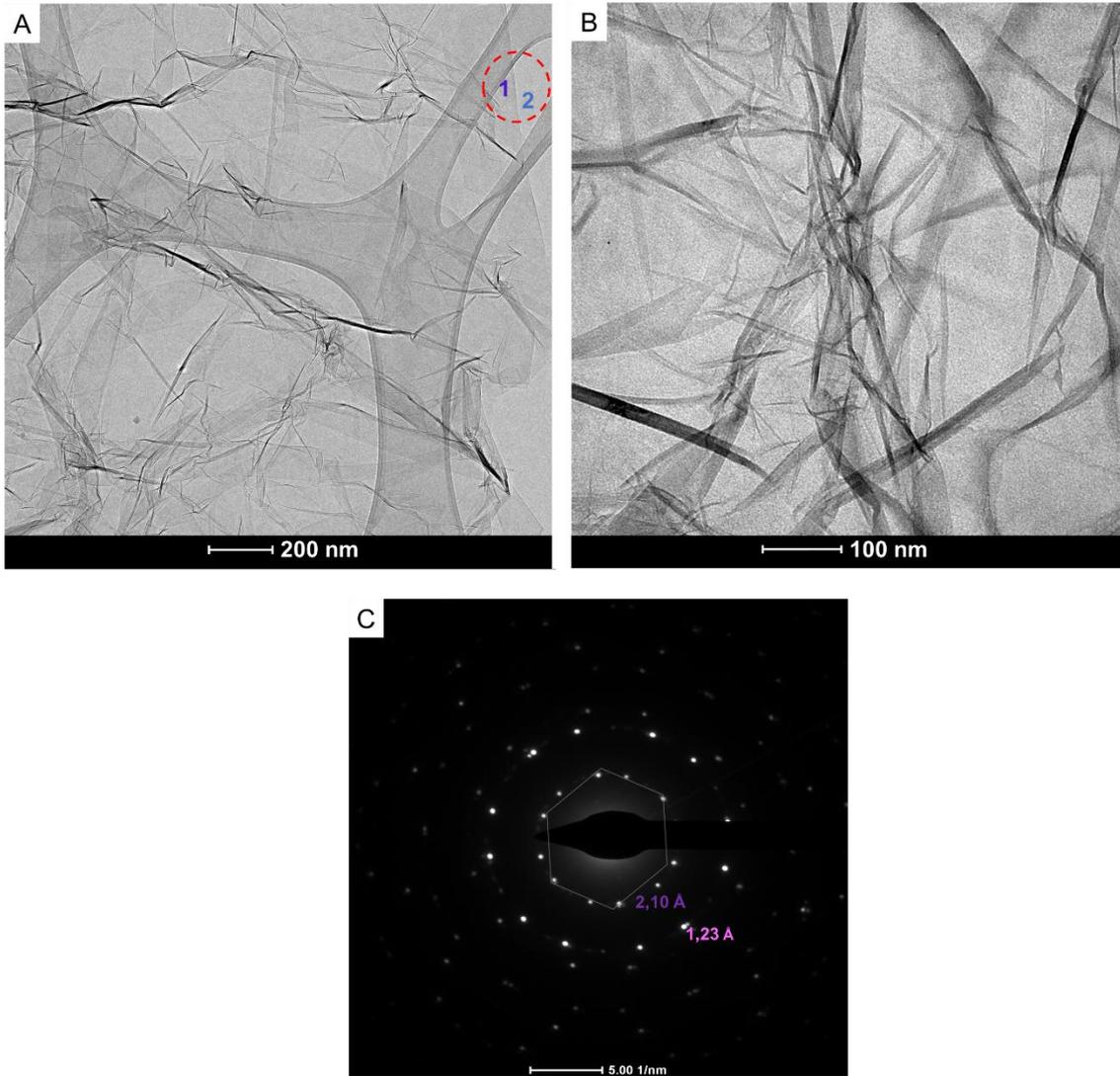


Figura 5.1. MET do OGR: (A) Escala 200 nm, (B) Escala 100 nm e (C) SAED exibindo o padrão de difração do OGR, escala: 5.00 1/nm.

Nanopartículas metálicas (NPMs) foram depositadas sobre OGR pela técnica de deposição *sputtering*. Para identificar a morfologia e dispersão das NPMs, análise de MET foram feitas. Diferenças significativas foram observadas quando comparadas as imagens de MET da amostra de OGR puro com as imagens das amostras após a deposição de nanopartículas metálicas. As microscopias de transmissão dos híbridos contendo 5 % e 10 % de partículas metálicas sob o OGR estão apresentadas na Figura 5.2 e, com intuito de destacar a presença das NPMs, imagens aumentadas estão inseridas. A lupa indica as regiões nas quais foram feitos os aumentos. Pode-se observar partículas depositadas na superfície das folhas de OGR, com diferenças entre as espécies metálicas depositadas e percentual de deposição.

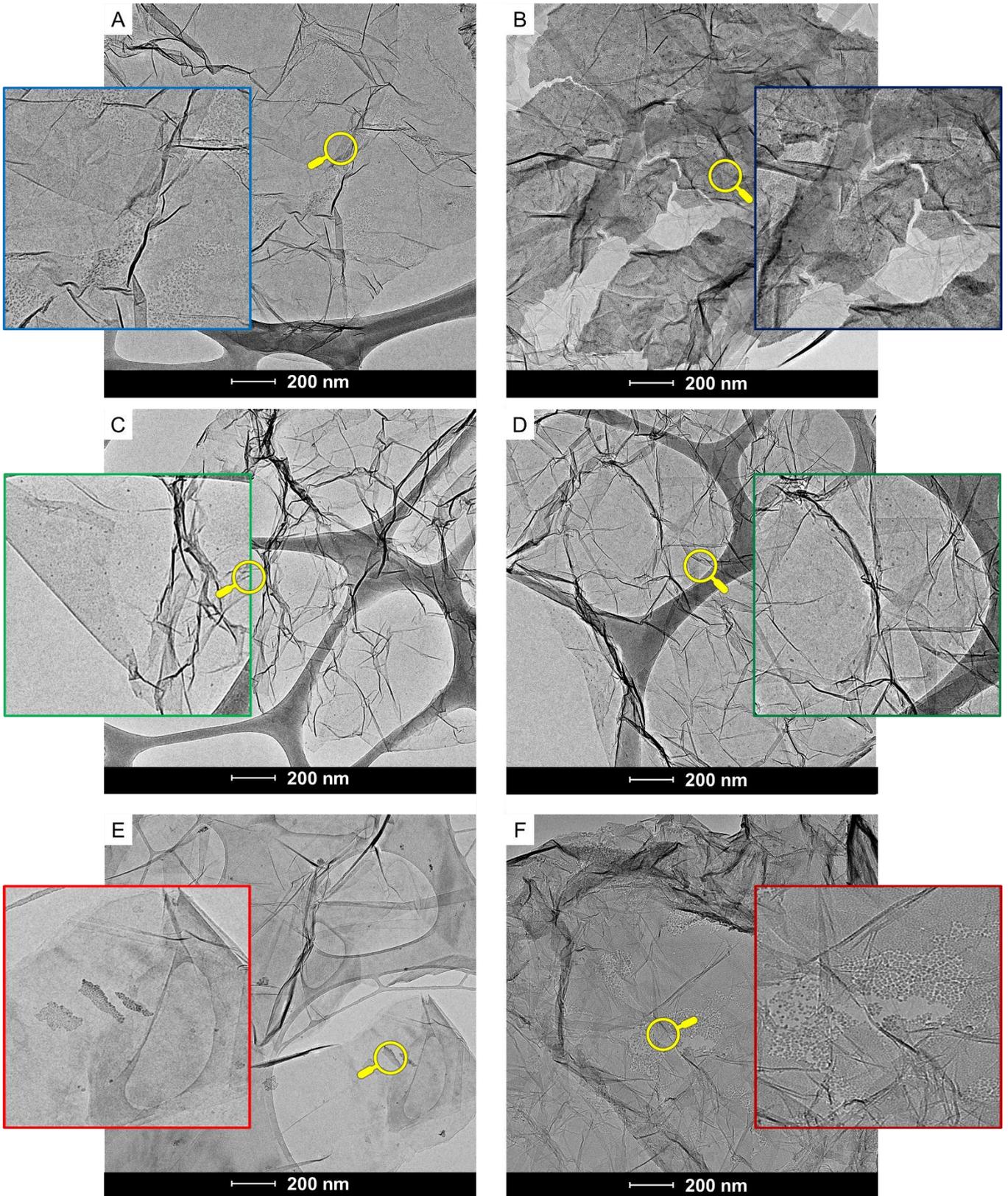


Figura 5.2. MET dos híbridos NPM/OGR: (A) 5%Ni/OGR, (B) 10%Ni/OGR, (C) 5%Fe/OGR, (D) 10%Fe/OGR, (E) 5%Permalloy/OGR e (F) 10%Permalloy/OGR. Escala 200 nm. A lupa indica a região onde foram feitos os aumentos.

Para as amostras de OGR contendo níquel, Figura 5.2(A e B), as NPMs foram uniformemente distribuídas por toda folha do grafeno, contudo, na amostra com 10%Ni/OGR, houve tendência de aproximação das NPMs, formando pontos mais escuros, mas ainda assim bem distribuídos. As imagens de MET das amostras com 5 % e 10 % de ferro sob o OGR, Figura 5.2(C e D), mostra que as NPMs estão bem afastadas umas das outras e não exibiu aglomerados para o menor percentual (5%Fe/OGR). Na amostra com 10%Fe/OGR observa-se a presença de partículas aglomeradas, mesmo assim, a proporção de partículas maiores é baixa comparada a proporção de NPMs bem distribuídas. Na Figura 5.2(E e F) estão exibidas as imagens MET dos híbridos com a presença de permalloy, para amostra de 5%Permalloy/OGR verificou-se pequenos aglomerados de nanopartículas esféricas, mas bem distribuídas por toda folha de grafeno. Já para a amostra contendo 10%Permalloy/OGR, as folhas de grafeno estão totalmente decoradas com nanopartículas de permalloy.

Além disso, 150 nanopartículas, selecionadas aleatoriamente nas imagens MET, foram medidas para analisar o tamanho das partículas depositadas. Os histogramas estão apresentados na Figura 5.3(A-F) e exibem tamanho de partículas em escala nanométrica. Este pequeno tamanho de partícula é notável em comparação com outros trabalhos. O grupo de Feng (Feng *et al.*, 2018) obteve nanocristais de FeNi<sub>3</sub> porosos ancorados *in situ* em nanofolhas de grafeno, mas as nanoesferas tiveram tamanhos médios entre 64 nm e 154 nm, significativamente maiores do que o obtido pelo método de *sputtering* empregado. Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2014) avaliaram o crescimento de nanopartículas da liga de FeNi em OGR a partir de sais de ferro e níquel com hidrato de hidrazina e obtiveram esferas com diâmetros entre 70–100 nm. A ausência de agregados pode ser decorrente da técnica de deposição utilizada, aliada à presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do substrato de OGR, o que poderia permitir a ancoragem das nanopartículas metálicas (Georgakilas *et al.*, 2016; Gurunathan *et al.*, 2015).

Um fato a ressaltar é que as amostras foram dispersadas em acetona durante uma hora em banho de ultrassom e, mesmo assim, há presença de nanopartículas em todas as amostras e não se observou NPMs desprendidas para fora das folhas de grafeno (ao analisar as imagens de MET), o que indica uma interação entre o OGR e

as nanopartículas de metal. Estes resultados sugerem o "efeito de fixação" dos grupos funcionais do OGR no material híbrido. O grupo de Zhu (Zhu *et al.*, 2014) observou esse comportamento quando obtiveram cristais híbridos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  com OGR de poucas camadas por um método hidrotermal.

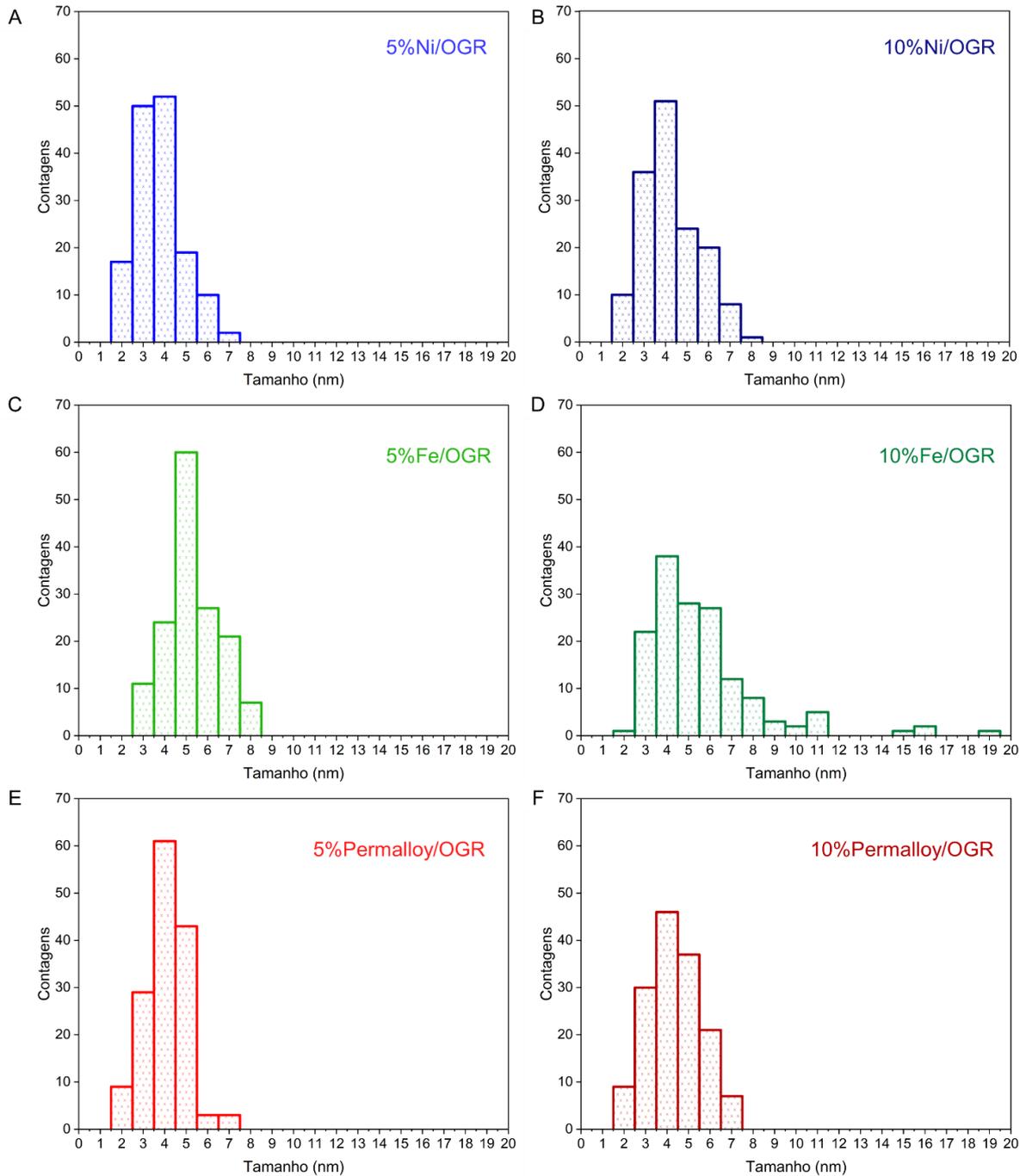


Figura 5.3. Histogramas de distribuição de tamanho das NPMs: (A) 5%Ni/OGR, (B) 10%Ni/OGR (C) 5%Fe/OGR, (D) 10%Fe/OGR, (E) 5%Permalloy/OGR e (F) 10%Permalloy/OGR.

A Figura 5.4(A e B), mostra imagens de MET das partículas do alvo de permalloy sem o substrato de OGR. Alguns materiais possuem uma estrutura cristalina conhecida, bem como suas distâncias interplanares, de forma que uma comparação pode ser feita com as distâncias medidas experimentalmente. No entanto, no caso de um material relativamente novo, o permalloy não tem esses parâmetros conhecidos. Na Figura 5.4(C) é apresentado os anéis de difração obtidos por SAED. Os espaçamentos  $d$  foram calculados como  $r_1 = 2,06 \text{ \AA}$ ;  $r_2 = 1,78 \text{ \AA}$ ;  $r_3 = 1,26 \text{ \AA}$ . Como a composição do alvo de permalloy puro é 80,25 %Ni, 15,17 %Fe e 4,58 %Mo, foi possível comparar com o composto  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , onde os valores de espaçamento  $d$  correspondem aos planos (111), (200) e (220) (Hsieh *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2018; Tong *et al.*, 2013).

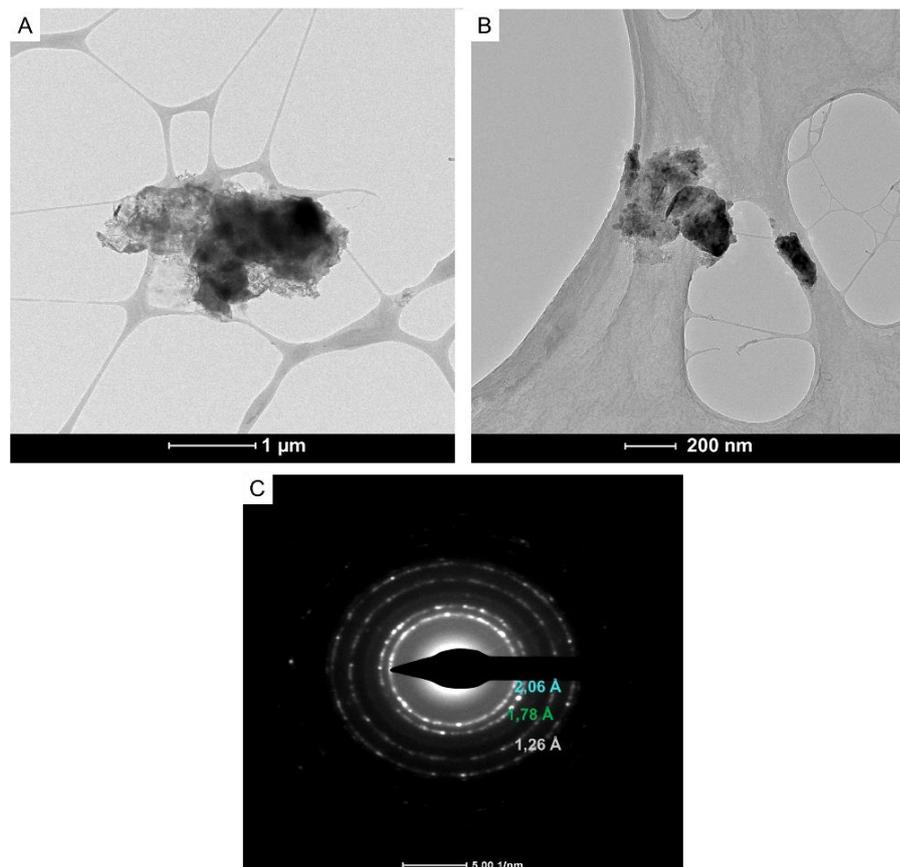


Figura 5.4. MET do alvo de permalloy: (A)  $1 \mu$  e (B) 200 nm. (C) SAED, escala: 5.00 1/nm.

A Figura 5.5(A e B) exibe o MET em maior resolução das amostras 10%Ni/OGR e 10%Permalloy/OGR, respectivamente. O padrão SAED representativo obtido a partir de grafeno decorado com 10% de nanopartículas de Ni, Fe e de permalloy são

apresentados na Figura 5.5(C-E). Os anéis de difração no padrão SAED foram calculados como  $r_1 = 2,10 \text{ \AA}$  e  $r_2 = 1,22 \text{ \AA}$  para amostra 10%Ni/OGR, Figura 5.5(C),  $r_1 = 2,09 \text{ \AA}$  e  $r_2 = 1,22 \text{ \AA}$  para amostra 10%Fe/OGR, Figura 5.5(D) e  $r_1 = 2,11 \text{ \AA}$  e  $r_2 = 1,22 \text{ \AA}$  para amostra 10%Permalloy/OGR, Figura 5.5(E). Estes valores ficaram próximos do padrão SAED do OGR puro e isso sugere que a estrutura OGR não é alterada pela pulverização de NPMs. No entanto, o padrão de difração para as amostras híbridas apresentou anéis em vez de pontos de difração, indicando uma amostra policristalina (Hu *et al.*, 2016; Rekha, Mallik e Srivastava, 2018; Souza *et al.*, 2018).

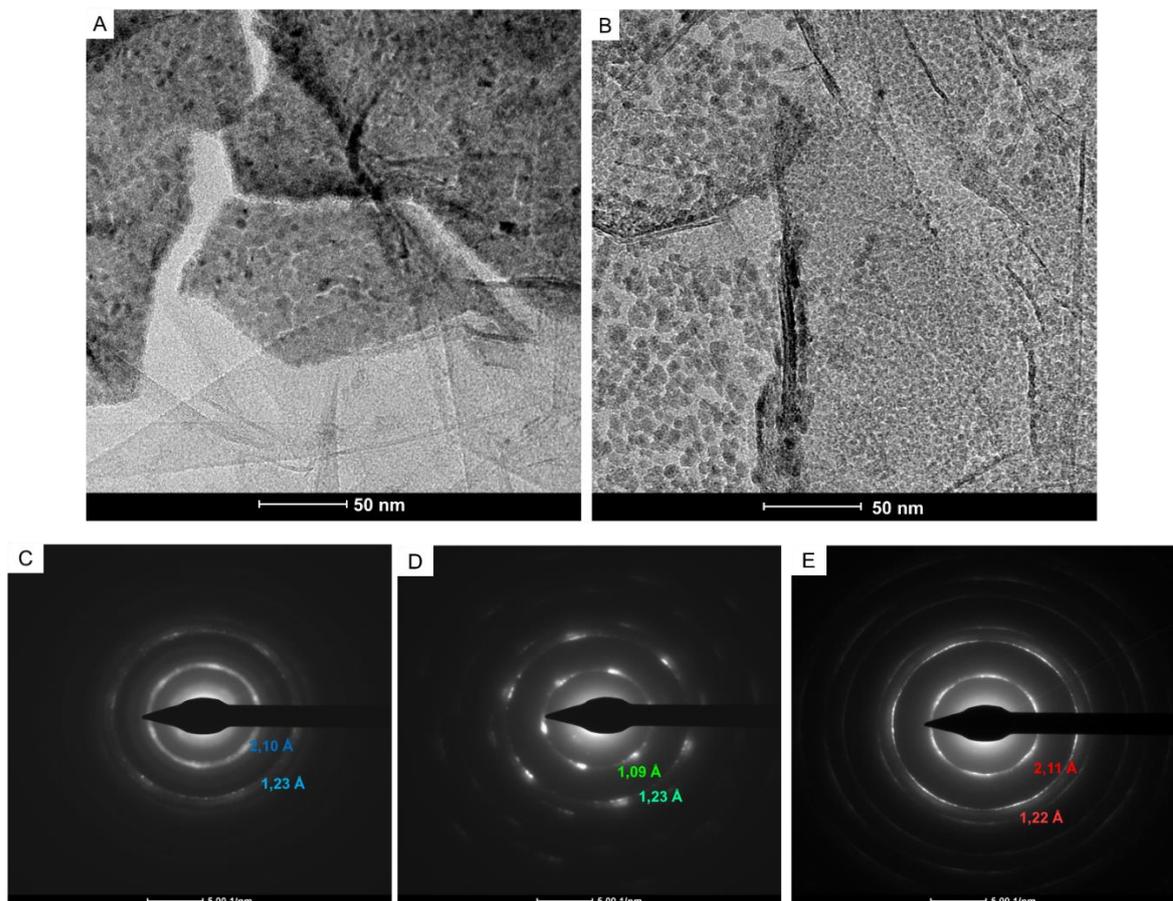


Figura 5.5 MET dos híbridos NPMs/OGR na escala de 50 nm: (A) 10%Ni/OGR, (B) 10%Permalloy/OGR. SAED, escala: 5.00 1/nm: (C) 10%Ni/OGR, (D) 10%Fe/OGR e (E) 10%Permalloy/OGR.

A composição da amostra 10%Permalloy/OGR foi investigada por RBS. Uma amostra padrão (Permalloy/Si) composta por permalloy depositado em um substrato de silício foi utilizada para fins comparativos. A Figura 5.6(A) apresenta o espectro da

amostra Permalloy/Si, no qual foram observados picos característicos de Ni, Fe e Mo relacionados ao substrato de Si e da liga. O espectro de RBS do sistema híbrido 10%Permalloy/OGR, Figura 5.6(B), apresenta um percentual de 91,40 % e 8,6 % para os elementos carbono e oxigênio, respectivamente. Esses resultados foram similares aos utilizados na simulação, conforme análise elemental do OGR que constatou 89,7 % de carbono e 10,30 % de oxigênio (Maraschin *et al.*, 2019).

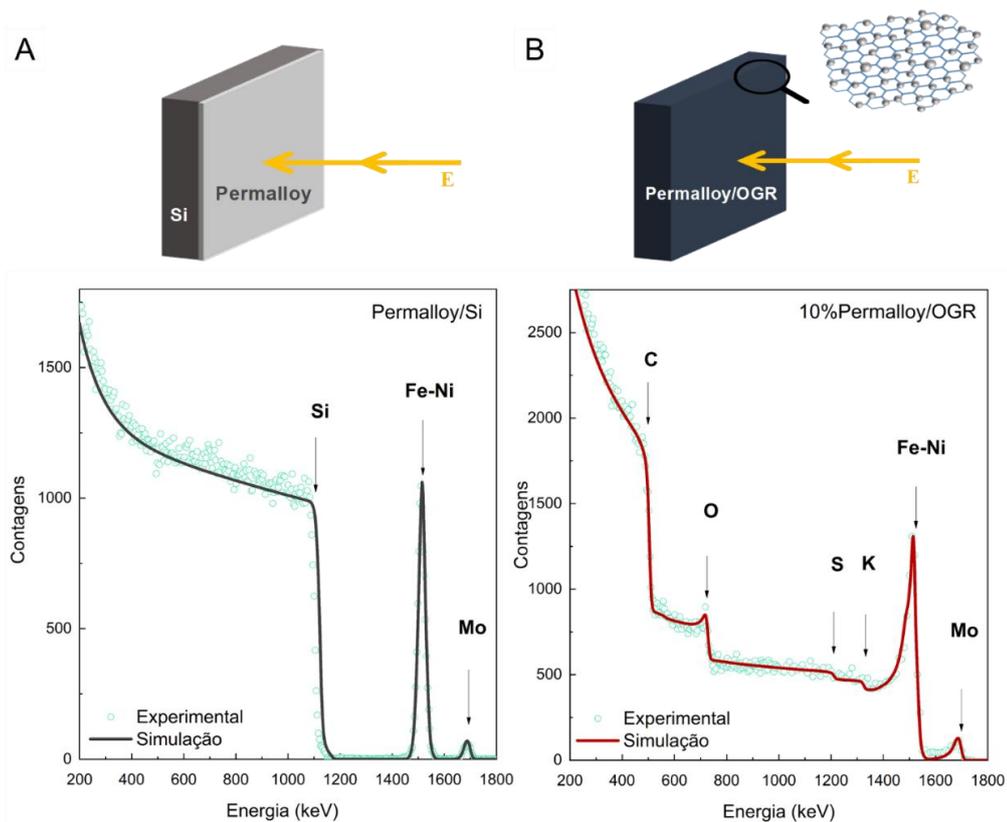


Figura 5.6. Espectros de RBS das amostras obtidas por *sputtering*: (A) Permalloy/Si (B) 10%Permalloy/OGR. A flecha indica a direção da direção dos íons incidentes.

Ainda na amostra 10%Permalloy/OGR, foram observados picos referente ao enxofre (S) e potássio (K) que podem ser atribuídos ao processo de oxidação do grafite (Brisebois e Siaj, 2020). Comparando-se os percentuais encontrados para os elementos Ni, Fe e Mo na amostra padrão (Permalloy/Si) e 10%Permalloy/OGR (Tabela 5.1), observa-se que o permalloy foi depositado no OGR com percentuais de elementos metálicos relativos equivalentes ao certificado do alvo do permalloy comercial.

Tabela 5.1. Percentuais relativos de Ni, Fe e Mo em Permalloy/Si, 10%Permalloy/OGR e permalloy comercial.

Amostra	Percentual de Ni (%)	Percentual de Fe (%)	Percentual de Mo (%)
Permalloy/Si	79,00	14,00	2,50
10%Permalloy/OGR	82,00	18,50	4,00
Permalloy comercial <sup>a</sup>	80,25	15,17	4,58

<sup>a</sup> Alvo de permalloy comercial, composição obtida a partir do fabricante.

As estruturas químicas das amostras preparadas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Na Figura 5.7 é apresentado o espectro FT-IR do OGR puro. O FT-IR do OGR puro mostra uma banda intensa em torno de  $3444\text{ cm}^{-1}$  devido à vibração de alongamento OH dos grupos hidroxila, uma banda em  $1636\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao alongamento C=C e uma banda em torno de  $1030\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao alongamento de CO devido aos grupos C-OH (Pavia et al., 2009).

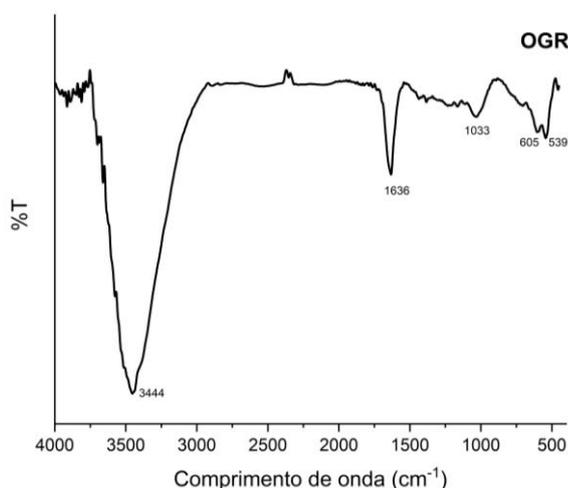


Figura 5.7. FT-IR do OGR puro.

Os espectros FT-IR das amostras com deposição das espécies metálicas, Figura 5.8(A-C), mostram algumas diferenças em comparação com o espectro de OGR (Figura 5.7). Observou-se um aumento nas bandas C-H  $sp^3$  (mais especificamente nos alongamentos assimétricos e simétricos de CH<sub>2</sub> em torno de  $2915\text{ cm}^{-1}$  e em  $2850\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) nos espectros das amostras híbridas, indicando maior formação de grupos CH<sub>2</sub> (Pavia et al., 2009). O aumento dessas

bandas de CH<sub>2</sub> sugere a redução parcial de alguns anéis aromáticos do grafeno pelo efeito dos metais (Shi et al., 2019).

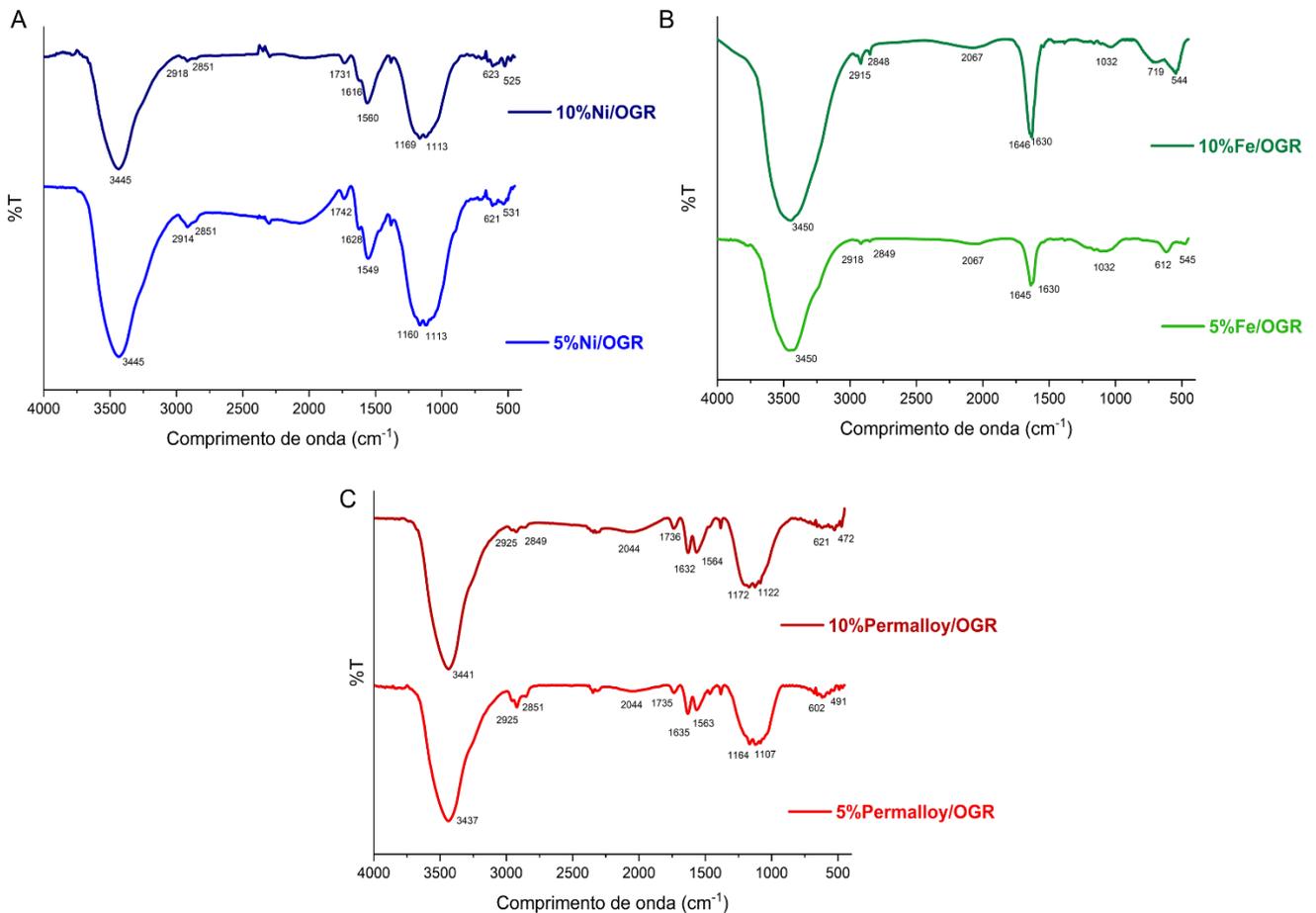


Figura 5.8. FT-IR das amostras híbridas (A) 5 % e 10 %Ni/OGR, (B) 5 % e 10 %Fe/OGR e (C) 5 % e 10 %Permalloy/OGR.

Nas amostras contendo Ni e permalloy podem ser observadas bandas devido a grupos carbonila ( $1731\text{-}1742\text{ cm}^{-1}$ ) e grupos carboxilato ( $1549\text{-}1564\text{ cm}^{-1}$ ), além das bandas C=C em  $1616\text{-}1636\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a estrutura do grafeno, sendo esta banda presente em todas as amostras. Nestas amostras contendo Ni e permalloy a banda referente ao grupo carboxilato ( $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ ) foi mais intensa do que a banda da carbonila, principalmente no espectro do Ni/OGR. Esse resultado pode estar relacionado a formação de uma ligação entre o Ni e o grupo COO<sup>-</sup>, conforme o artigo de Sadrolhosseini (Sadrolhosseini *et al.*, 2013).

Outros trabalhos com derivados de Ni e Fe diferem na posição do alongamento Ni-O e Fe-O. No híbrido NiO-OGR esta banda foi identificada à cerca de  $580\text{ cm}^{-1}$  (Ngo e Hur, 2016) e em nanolâminas de grafeno modificadas com  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em  $634\text{ cm}^{-1}$  (Yuan *et al.*, 2017). Por outro lado, em compósitos de NiO/aerogel de grafeno, a banda de vibração do alongamento de Ni-O foi observada em  $474\text{ cm}^{-1}$  (Chen *et al.*, 2016). No composto formado por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )/grafeno, a vibração de alongamento de Fe-O foi observada em  $560\text{ cm}^{-1}$  (Bharath *et al.*, 2017) e em  $598\text{ cm}^{-1}$  (Balasubramanian e Chowdhury, 2015). Já em nanocompósitos de Fe-GO, a ligação Fe-O foi observada como duas bandas em  $694$  e  $590\text{ cm}^{-1}$  (Zhang *et al.*, 2020).

Nos híbridos metal-grafeno estudados neste trabalho existem bandas nesta região que diferem das do grafeno o que pode ser um indício da existência de ligações Ni-O e Fe-O, mas não estão suficientemente bem definidas para poder fazer uma boa atribuição. As análises dos estados químicos dos elementos que compõem as amostras, bem como a presença de grupos funcionais, foram realizadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Os espectros de varredura de pesquisa (Survey) de todas as amostras mostram a presença de carbono e oxigênio (Figura 5.9).

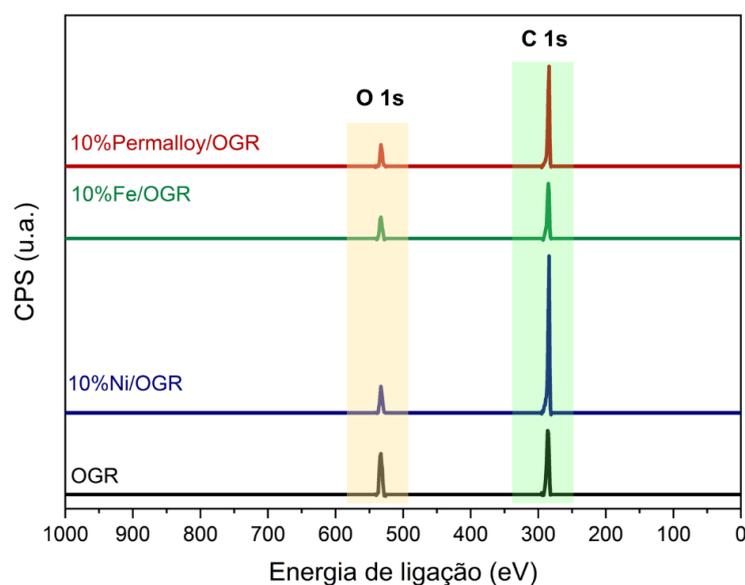


Figura 5.9. Espectros de varredura de pesquisa (Survey) das amostras OGR, 10%Ni/OGR, 10%Fe/OGR e 10%Permalloy/OGR.

A Tabela 5.2 exibe os percentuais de carbono e oxigênio encontrados a partir dos espectros de varredura de pesquisa.

Tabela 5.2. Percentuais de C e O com base dos espectros Survey das amostras OGR e amostras 10%NPMs/OGR.

		Amostra			
		OGR	10%Ni/OGR	10%Fe/OGR	10%Permalloy/OGR
Componente (%)	C 1s	80,70	92,14	87,04	91,35
	O 1s	19,30	7,86	12,96	8,65

Como XPS é uma técnica adequada ao estudo de superfícies, sendo que a radiação ( $Al/K\alpha$ ) não vai além 10 nanômetros, sugere-se que o resultado em torno de 20 % de oxigênio reportado seja referente aos grupos funcionais que se encontram na superfície do OGR. Com isto, os fotoelétrons emitidos abaixo de uma certa profundidade não conseguem deixar a amostra e serem detectados, o que explicaria a diferença dos resultados encontrados de análise elementar (Maraschin *et al.*, 2019) e RBS.

A diferença percentual de oxigênio entre a amostra 10%Fe/OGR e as amostras 10%Ni/OGR e 10%Permalloy/OGR pode ser atribuída à facilidade que o elemento Fe tem de oxidar, o que explicaria um maior valor de percentual de oxigênio em comparação as outras amostras de NPMs/OGR.

A Figura 5.10(A) mostra os espectros deconvoluídos da região do nível C 1s da amostra OGR e a Figura 5.10(B-D) mostra os espectros deconvoluídos da região XPS C 1s das amostras híbridas de 10%NPMs/OGR. O espectro da região do C 1s da amostra OGR puro apresenta componentes que correspondem a átomos de carbono em diferentes grupos funcionais: C-C  $sp^2$  (284,19 eV), C-C  $sp^3$  (284,89 eV), C-O (286,43 eV), C=O (287,71 eV), O-C=O (288,89 eV) e pi-pi\* (290,71 eV). Ao comparar o espectro da amostra OGR com as amostras híbridas, não foi possível detectar os metais (dada a razão mássica de OGR e metal).

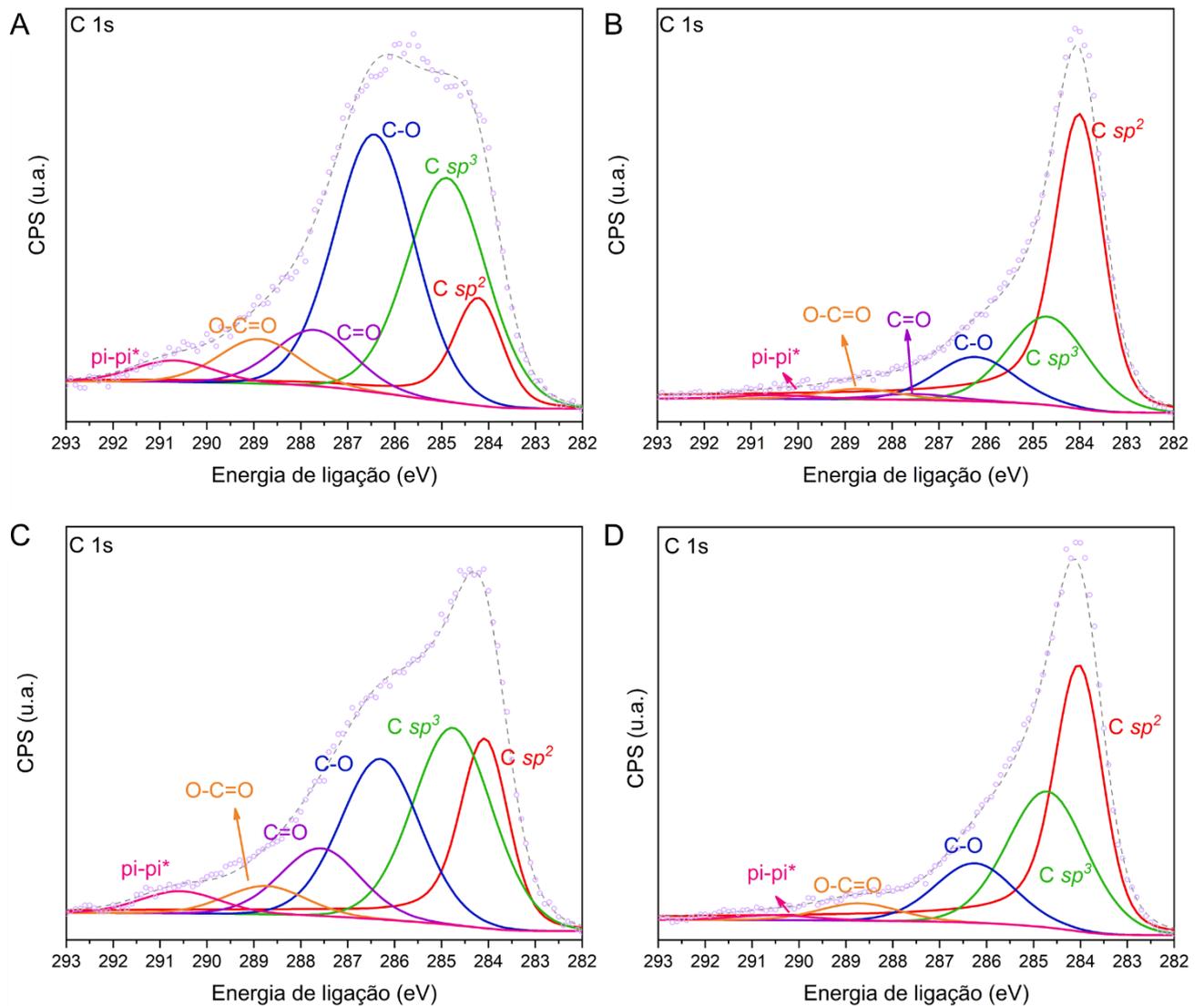


Figura 5.10. Espectros deconvoluídos da região XPS C 1s. (A) OGR puro, (B) 10%Ni/OGR, (C) 10%Fe/OGR e (D) 10%Permalloy/OGR.

Contudo, ao estudar a influência de depositar os metais, Ni, Fe e a liga permalloy, pode-se observar que o percentual de todas as componentes, relacionadas a ligações com oxigênio, diminuíram de intensidade e o percentual da componente C sp<sup>2</sup> aumentou, indicando que as amostras foram reduzidas. Além disso, os percentuais de carbono e oxigênio obtidos a partir dos espectros de varredura das amostras (Tabela 5.2) também mostraram que a quantidade relativa de oxigênio diminuiu. Esse efeito é muito interessante e requer um estudo mais aprofundado no futuro, mas o que pode ser concluído é que o fato de inserir partículas de metal no OGR por *sputtering* modifica a sua superfície eliminando grupos oxigênio.

Na Tabela 5.3 estão descritas as energias de ligação e percentual de cada componente encontrada nos espectros C 1s deconvoluídos.

Tabela 5.3. Energias de ligação e percentual de cada componente encontrada nos espectros C 1s deconvoluídos.

	OGR		10%Ni/OGR		10%Fe/OGR		10%Permalloy/OGR	
	(eV)	%	(eV)	%	(eV)	%	(eV)	%
C-C $sp^2$	284,19	14,45	283,99	64,63	284,06	27,41	284,01	53,66
C-C $sp^3$	284,89	31,70	284,69	20,46	284,76	30,08	284,71	28,93
C-O	286,43	36,53	286,23	10,27	286,30	24,48	286,25	12,67
C=O	287,71	7,96	287,69	1,34	287,58	10,33	287,53	0,00
O-C=O	288,89	6,33	288,69	2,42	288,76	4,34	288,71	3,70
pi-pi*	290,71	3,04	290,51	0,87	290,58	3,36	290,53	1,05

As propriedades magnéticas das amostras foram avaliadas de acordos com os resultados da análise de VSM. A indução magnética pode ser reduzida a zero aplicando um campo magnético reverso  $H_c$ , conhecido como o campo coercivo. O valor deste campo é fortemente dependente da composição da amostra (Jiles, 2015). Para as amostras obtidas neste trabalho, quando o campo magnético aplicado foi reduzido a zero, elas apresentam valor de remanência e coercividade não nulos (Figura 5.11). Este comportamento do material híbrido sugere a presença de um componente ferromagnético, visto que as curvas obtidas apresentam laços característicos da histerese magnética (Sultana *et al.*, 2020).

O grafeno puro é de natureza diamagnética devido à hibridização em  $sp^2$ . Para os materiais híbridos, os quais foram depositados metais sob o OGR, medidas de magnetização foram realizadas e para cada amostra é apresentado o gráfico geral das medidas de Magnetização versus Campo Magnético ( $M \times H$ ), na Figura 5.11(A-F).

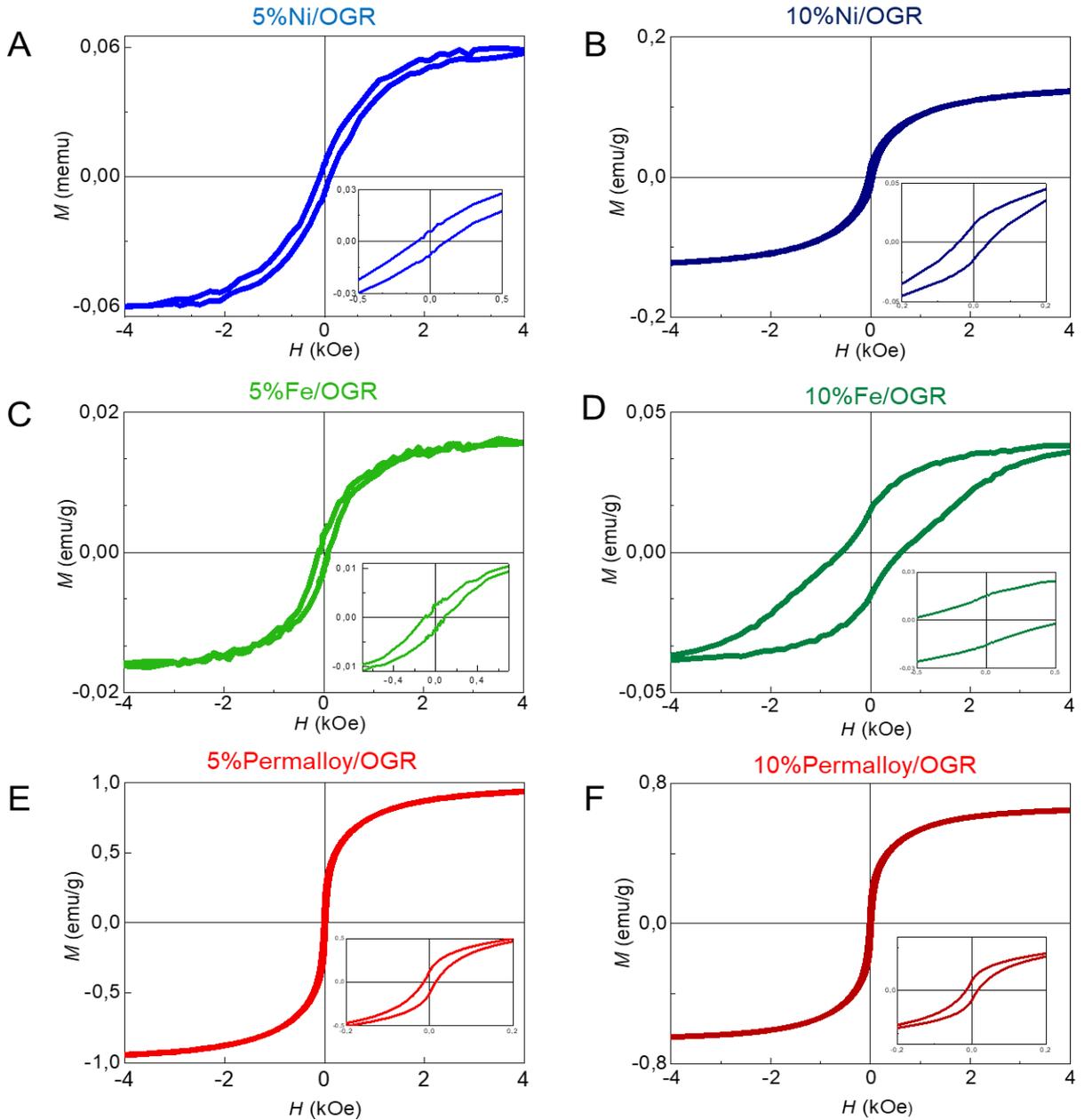


Figura 5.11. Gráficos VSM das amostras híbridas NPMs/OGR: (A) 5%Ni/OGR, (B) 10%Ni/OGR, (C) 5%Fe/OGR, (D) 10%Fe/OGR, (E) 5%Permalloy/OGR e (F) 10%Permalloy/OGR. O detalhe inserido é uma ampliação, em mesma escala para todas as amostras, para uma melhor visualização do campo coercivo ( $H_c$ ).

Os valores obtidos do campo coercitivo ( $H_c$ ), da magnetização remanescente ( $M_r$ ) e da magnetização de saturação ( $M_s$ ) são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores obtidos do campo coercitivo ( $H_c$ ), da magnetização remanescente ( $M_r$ ) e da magnetização de saturação ( $M_s$ ) das amostras de 5%NPMs/OGR e 10%NPMs/OGR.

Amostra	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu.g <sup>-1</sup> )	$M_s$ (emu.g <sup>-1</sup> )
5%Ni/OGR	10	$6 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5}$
10%Ni/OGR	41	0,015	0,130
5%Fe/OGR	88	0,003	0,017
10%Fe/OGR	618	0,015	0,040
5%Permalloy/OGR	14	0,120	0,930
10%Permalloy/OGR	16	0,090	0,560

Termos duro e macio (mole) são usados para distinguir ferromagnetos com base de sua coercividade. De modo geral, os materiais magneticamente duros são aqueles com coercividades acima de 125 Oe, enquanto os materiais magnéticos macios apresentam coercividades abaixo de 12,5 Oe (Jiles, 2015). A amostra 10%Fe/OGR foi a única que exibiu coercividade acima de 125 Oe. Este fato pode ser relacionado ao maior tamanho de partículas, ou seja, maior crescimento dos grãos e endurecimento da amostra. As amostras 5%Ni/OGR e 5%Permalloy/OGR podem ser classificadas como materiais magnéticos moles e as demais amostras, 5%Fe/OGR, 10%Ni/OGR e 10%Permalloy/OGR, podem ser classificadas como materiais magnéticos intermediários.

Partículas nanométricas têm propriedades físicas e químicas que não são características nem do átomo, nem da amostra *bulk* (Gupta e Gupta, 2005). A magnetização de saturação ( $M_s$ ) de todas as amostras foi bem menor do que a dos metais *bulk* correspondentes. Pode-se sugerir a partir deste comportamento que  $M_s$  diminui com a redução do tamanho da partícula, visto que grande parte da amostra não responde magneticamente e/ou a resposta observada é apenas da pequena parte de quantidade de metal depositado. Outros estudos também relatam esta tendência (Ahghari, Soltaninejad e Maleki, 2020; Gupta e Gupta, 2005; Zhang *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2015). Ainda, é preciso ressaltar que, no momento de construir o gráfico ( $M \times H$ ), fez-se a correção diamagnética, subtraindo uma reta com declividade negativa.

Os resultados demonstraram que as amostras de NPMs/OGR são ferromagnéticas e podem ser facilmente reciclados por um ímã. Este fato foi

evidenciado pela separação magnética das partículas quando um ímã externo é aplicado à suspensão (0,1 mg/mL) do híbrido 10%Permalloy/OGR (Figura 5.12).

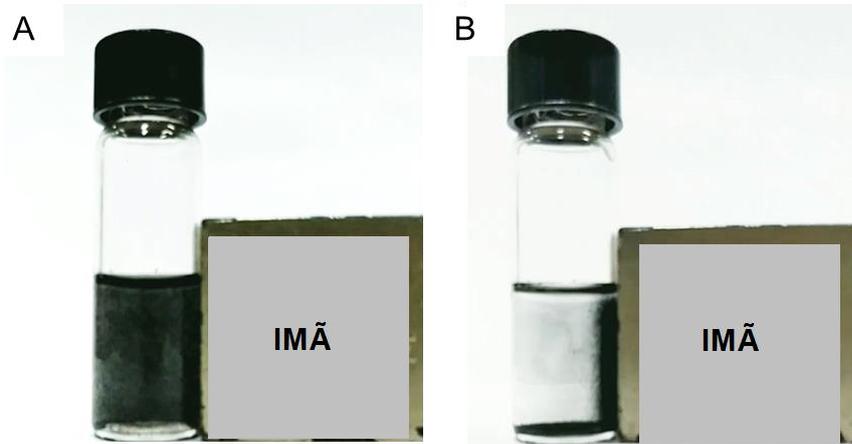


Figura 5.12. Imagem das amostras com influência de um ímã externo depois de 240 segundos: (A) OGR e (B) 10%Permalloy/OGR.

Os valores das propriedades elétricas das amostras do OGR puro e das amostras de NPMs/OGR estão exibidos na Tabela 5.5. Observa-se que a condutividade elétrica dos sistemas híbridos com 10%Ni/OGR e 10%Fe/OGR duplicaram, enquanto as condutividades de 10%Permalloy/OGR triplicaram quando comparadas com a condutividade do OGR puro.

No compósito, o comportamento de condutividade elétrica pode ser entendido a partir da microestrutura. Quando a fração de volume da carga condutora atinge a percolação, a carga forma uma rede diretamente conectada e os transportadores de carga podem se mover por essa rede. No entanto, um aumento na condutividade pode ocorrer antes da percolação, devido ao processo de salto e tunelamento dos transportadores de carga entre as cargas condutores vizinhas (Marsden *et al.*, 2018; Rebeque *et al.*, 2019). Neste trabalho foi observada uma boa dispersão das nanopartículas metálicas (como indicado na Figura 5.2) na superfície do OGR e o aumento da condutividade elétrica relacionada ao OGR é atribuído aos processos de salto e tunelamento dos portadores de carga entre as nanopartículas.

Tabela 5.5. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras OGR e NPMs/OGR.

Amostra	Condutividade elétrica (S.cm <sup>-1</sup> )
OGR	62
5%Ni/OGR	98
10%Ni/OGR	115
5%Fe/OGR	72
10%Fe/OGR	117
5%Permalloy/OGR	206
10%Permalloy/OGR	212

Com objetivo de estimar o valor percentual mássico real de NPMs depositadas sob o OGR, a análise de TGA foi executada. A Figura 5.13 mostra o perfil de análise termogravimétrica (TGA) das amostras Alvo de Permalloy, OGR e da amostra híbrida 10%Permalloy/OGR.

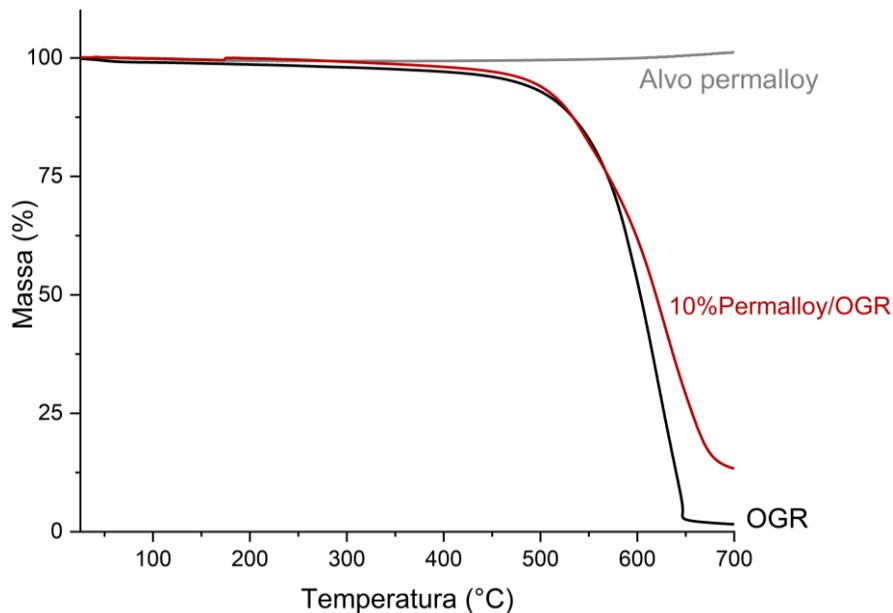


Figura 5.13. Termograma das amostras: Alvo de permalloy, OGR e da amostra híbrida 10%Permalloy/OGR.

O perfil termogravimétrico da amostra Alvo de permalloy (Figura 5.13) apresenta uma curva quase estável com um ligeiro aumento de massa em altas temperaturas, ou seja, 1,2 % do peso inicial a 700 °C. Como a análise foi realizada

em atmosfera oxidante (ar), é possível que algumas nanopartículas metálicas reajam com o oxigênio para produzir alguns óxidos.

As curvas TGA das amostras OGR puro e 10%Permalloy/OGR mostram tendências semelhantes. Houve, em ambos os casos, uma diminuição acentuada do percentual mássico, resultante da combustão de átomos de carbono presentes na estrutura do OGR, os quais são formados por grupos funcionais de carbono e oxigênio (Brisebois e Siaj, 2020; Li, J. *et al.*, 2018b; Qiu *et al.*, 2017). No entanto, na amostra OGR, a temperatura de degradação inicial foi de 376 °C terminando em 650 °C e na amostra 10%Permalloy/OGR a degradação iniciou em 420 °C e terminou em 690 °C, mostrando um efeito de estabilização dos metais na degradação do OGR.

A porcentagem de resíduos também diferiu entre as amostras analisadas. No OGR o resíduo correspondeu a 1,6 % do peso inicial devido às cinzas de carbono, enquanto na amostra 10%Permalloy/OGR o resíduo foi de 13,3 %, sendo que este resíduo deve ser composto pelo carbono do OGR e dos metais de liga Ni-Fe-Mo. Se o percentual de carbono for descontado da quantidade total do resíduo, pode-se estimar o percentual de metais na amostra. O percentual mássico de resíduo foi de 11,7 % e se for suposto que os metais possam aumentar cerca de 1,2 % do peso inicial, devido às reações de oxidação, obtém-se a quantidade de 10,5 % de metais, sendo este valor bem próximo da quantidade de permalloy teórica pulverizada sob o OGR (10 %).

## **5.2. Nanocompósitos poliméricos com adição de NPMs/OGR**

Nanocompósitos de PE com adição de 0,1 e 0,5 percentual mássico das amostras híbridas de 10%NPMs-OGR foram obtidos por polimerização *in situ*. A Figura 5.14 mostra os termogramas resultantes da análise de TGA e a Tabela 5.6 traz o rendimento dos nanocompósitos obtidos, os valores de atividade catalítica e os resultados de TGA.

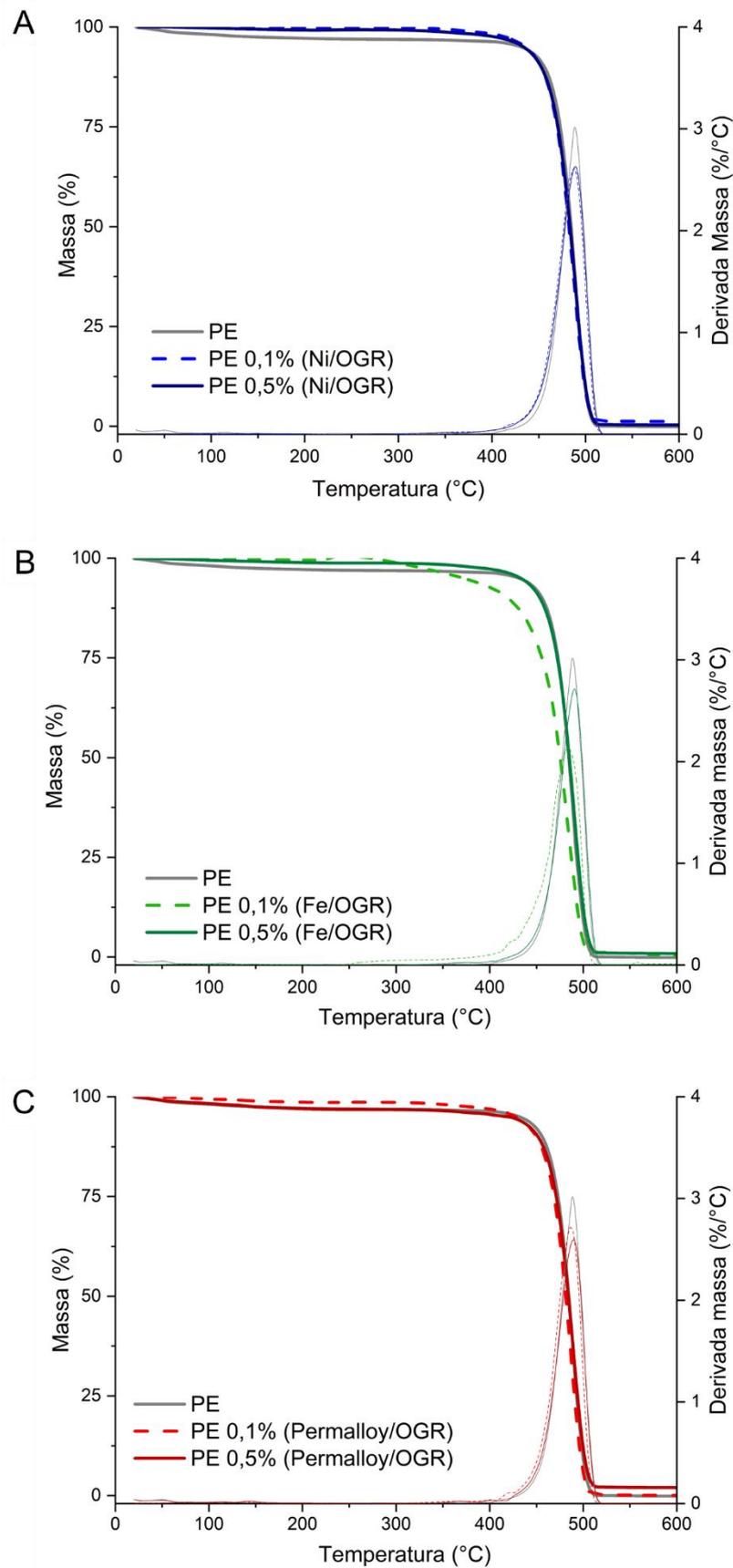


Figura 5.14. Termogramas do PE e dos nanocompósitos com adição de 10%NPMs/OGR. (A) Ni/OGR, (B) Fe/OGR e (C) Permalloy/OGR.

Tabela 5.6. Rendimento dos sistemas poliméricos, atividade catalítica e temperaturas de degradação obtidas por TGA dos nanocompósitos.

Amostra	Rendimento (kg)	Atividade catalítica <sup>a</sup>	T inicial <sup>b</sup> (°C)	Tmax <sup>c</sup> (°C)
PE puro	0,0090	877	411	489
PE 0,1%(Ni/OGR)	0,0086	833	410	487
PE 0,5%(Ni/OGR)	0,0091	887	412	490
PE 0,1%(Fe/OGR)	0,0076	740	407	488
PE 0,5%(Fe/OGR)	0,0087	843	411	490
PE 0,1%(Permalloy/OGR)	0,0085	828	406	484
PE 0,5%(Permalloy/OGR)	0,0096	935	409	491

<sup>a</sup>Atividade catalítica: massa de polietileno por mol de complexo de zircônio por hora por pressão (kgPE/nZ.h.bar).

<sup>b</sup>Tinicial: Temperatura inicial de decomposição da amostra.

<sup>c</sup>Tmax: Temperatura em que a velocidade de degradação é máxima.

A atividade catalítica dos nanocompósitos não mostra tendência de queda com o aumento da quantidade de grafeno/NPM adicionado quando comparado com o PE puro. Esse resultado pode indicar que os híbridos, da maneira que foram tratados antes da polimerização, não desativam o catalisador. A temperatura inicial de degradação e a estabilidade térmica dos nanocompósitos, dada pela temperatura em que a velocidade de degradação é máxima, também não apresentam mudanças significativas. Este fato sugere que o percentual de 0,1 % e 0,5 % de NPMs/OGR adicionado não afetou as propriedades térmicas do PE.

Os gráficos resultantes da análise de DSC estão exibidos na Figura 5.15. Por esses dados foi possível verificar que a temperatura de fusão dos nanocompósitos é comparável com a do polietileno puro. A temperatura de cristalização dos nanocompósitos não mostra uma mudança significativa.

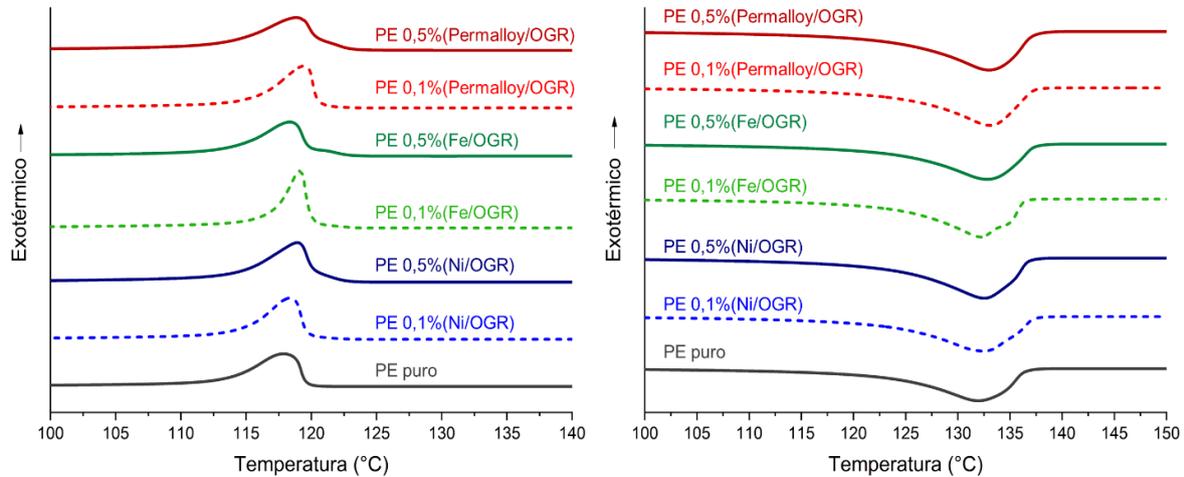


Figura 5.15. DSC dos nanocompósitos e do PE puro. (A) Curva de resfriamento e (B) curva de aquecimento.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) (corrigido para a quantidade de NPM/OGR) apresenta tendência de aumento ao adicionar as cargas de NPM/OGR, comparado com o polietileno puro, sendo que o  $X_c$  aumenta com o aumento do percentual mássico de NPM/OGR para todas as espécies metálicas. A presença do grafeno decorado com metais, nas proporções estudadas, não limita a mobilidade das cadeias poliméricas, visto que não prejudicou as temperaturas de fusão e cristalização. Os dados provenientes da análise de DSC estão listados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos obtidos.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
PE puro	132	117	45
PE 0,1%(Ni/OGR)	134	118	50
PE 0,5%(Ni/OGR)	133	119	57
PE 0,1%(Fe/OGR)	132	119	49
PE 0,5%(Fe/OGR)	133	118	51
PE 0,1%(Permalloy/OGR)	133	119	49
PE 0,5%(Permalloy/OGR)	133	118	55

A morfologia do polietileno puro e dos nanocompósitos preparados foi avaliada por MEV, Figura 5.16 e Figura 5.17. O polietileno puro, Figura 5.16(A), apresenta uma

morfologia irregular, mas com distribuição homogênea e compacta. Quando se utilizou uma magnificação maior, Figura 5.16(B), é visualizado a formação de uma rede de fibras curtas.

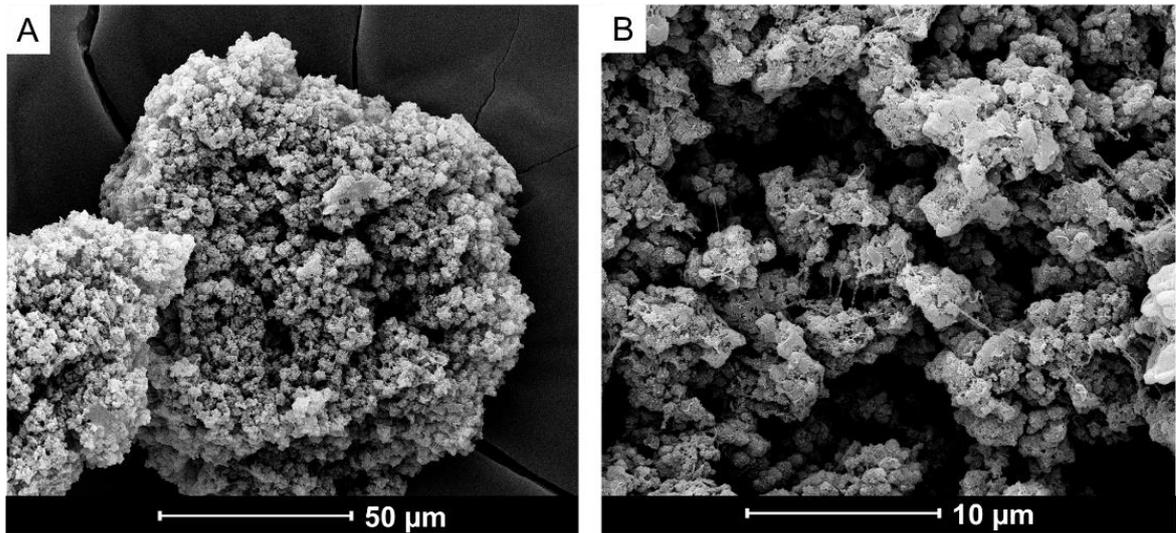


Figura 5.16. MEV-FEG do PE puro em diferentes aumentos. (A) 50 µm e (B) 10 µm.

A Figura 5.17(A-F) traz as imagens de MEV-FEG dos nanocompósitos. Pode-se observar que a incorporação das espécies híbridas de NPM/OGR na matriz polimérica não modifica a morfologia do polímero, quando comparada com o polietileno puro. Ademais, não foram observadas lâminas de OGR isoladas e soltas, fato que confirma a incorporação dos híbridos nas cadeias poliméricas do PE.

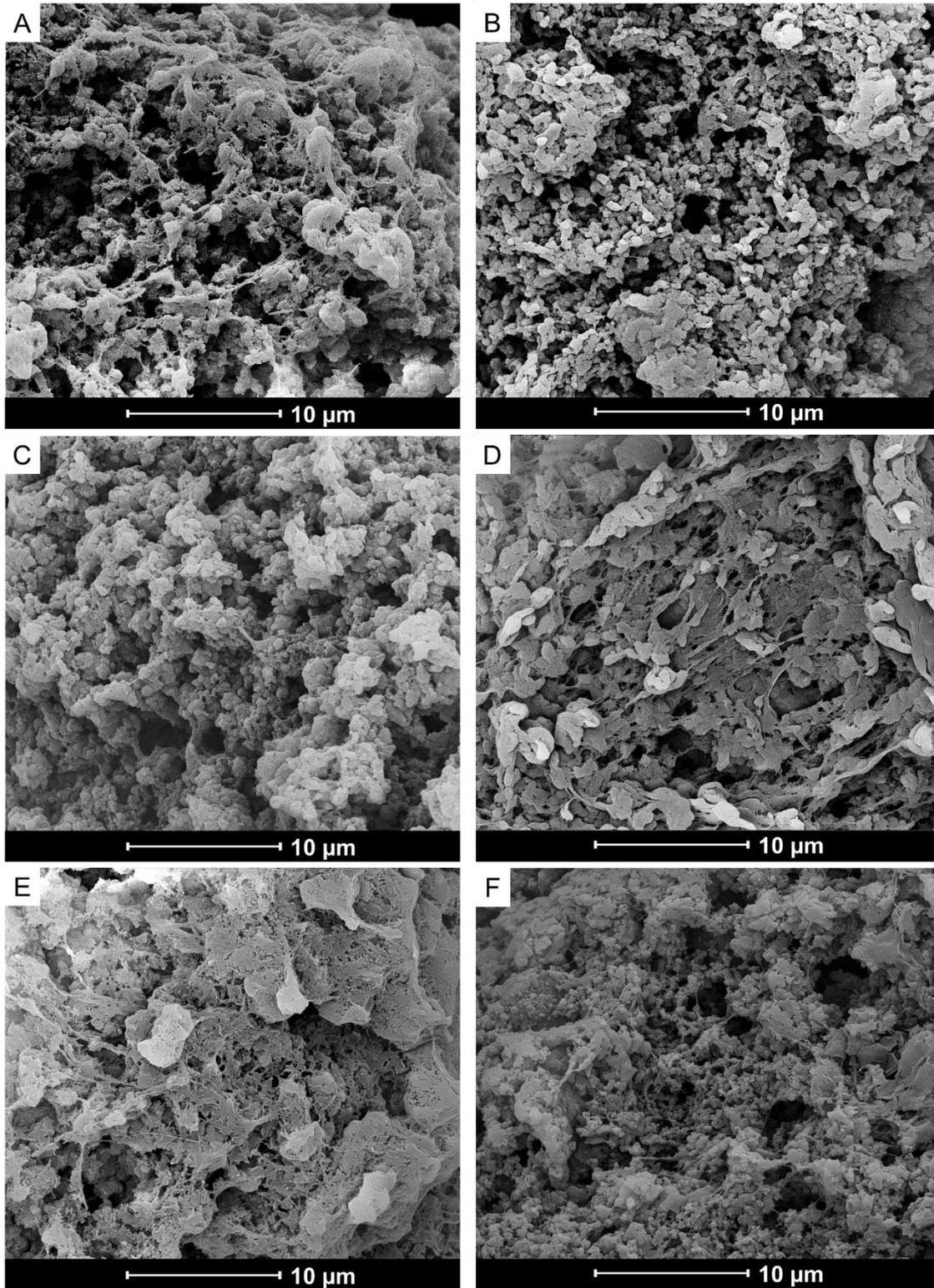


Figura 5.17. MEV-FEG dos nanocompósitos PE com 10%NPMs/OGR. (A) PE 0,1%(Ni/OGR), (B) PE 0,5%(Ni/OGR), (C) PE 0,1%(Fe/OGR), (D) PE 0,5%(Fe/OGR), (E) PE 0,1%(Permalloy/OGR) e (F) PE 0,5%(Permalloy/OGR).

As propriedades magnéticas dos nanocompósitos contendo 0,1 % e 0,5 % de cargas híbridas 10%NPMs/OGR resultaram em gráfico em forma de reta, característica de material diamagnético, sugerindo que o percentual de cargas híbridas adicionado por polimerização *in situ* não foi suficiente para se obter nanocompósitos com propriedades ferromagnéticas.

O filme Polietileno puro apresentou propriedade de isolante eletricamente ( $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>). Os filmes nanocompósitos com a adição de NPMs/OGR não apresentaram percolação, mantendo-se na faixa de  $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>, valor característico de material com propriedades isolantes.

## 6. CONCLUSÕES

Materiais híbridos de NPMs depositadas em um substrato de óxido de grafeno reduzido (OGR) em pó foram preparados com sucesso por *sputtering*. Comparado às rotas químicas, comumente usadas para depositar metais sobre um substrato, o *sputtering* permite a deposição mais rápida de nanopartículas metálicas em um menor número de etapas e sem a geração de subprodutos. A técnica foi usada para imobilizar permalloy, baseado em Ni-Fe-Mo, produzindo nanopartículas bem distribuídas e evitando a formação de agregados. Também, foi possível observar a deposição de NPMs de Fe e Ni separadamente.

Micrografias de MET do OGR apresentam folhas translúcidas, indicando grafeno poucas camadas (*few layers graphene*, FLG). O MET das amostras híbridas NPMs/OGR evidencia nanopartículas uniformes e dispersas homoganeamente, ancoradas nas folhas de OGR. A distribuição de tamanho destas nanopartículas apresenta tamanho de partícula inferior à 10 nm, com exceção para a amostra 10%Fe/OGR, que apresentou tamanho de partículas até 20 nm permanecendo em escala nanométrica. Pode-se observar que, mesmo após forte sonicação de 1 hora, as nanopartículas continuaram ancoradas no OGR, indicando uma interação forte entre as NPMs. A amostra de OGR possui pontos de difração claros e consistente com a rede hexagonal do grafeno. Os anéis de difração no padrão SAED para as amostras 10%Ni/OGR, 10%Fe/OGR e 10%Permalloy/OGR foram calculados e estão próximos do padrão SAED do OGR puro e isso sugere que a estrutura OGR não é alterada pela pulverização de NPMs.

O resultado de RBS do híbrido 10%Permalloy/OGR mostra que o percentual de carbono (91,4 %) e oxigênio (8,6 %) foi próximo ao obtido pela análise elementar do OGR (89,7 %carbono e 10,3 %oxigênio). A análise de RBS também demonstrou que o permalloy foi depositado no OGR com percentuais de elementos metálicos relativos equivalentes ao certificado do alvo do permalloy comercial (NiFeMo).

Os Estudos FT-IR sugerem uma interação química entre as NPMs e o OGR pela presença das bandas atribuídas ao estiramento do metal-O.

Conforme o XPS, a quantidade relativa de oxigênio das amostras com 10%NPMs/OGR diminuíram em comparação ao OGR. Isto sugere que ao depositar as espécies metálicas pelo processo de plasma, a amostra sofre redução, o que reflete na melhora da propriedade de condutividade elétrica.

A presença das nanopartículas magnéticas no OGR gerou propriedades ferromagnéticas, sendo necessária uma pequena quantidade de material magnético (5 % e 10 %).

Todos os materiais híbridos NMPs/OGR apresentaram condutividades elétricas significativamente maiores que o OGR puro, as quais aumentaram com o teor de metal. As amostras com Ni e Fe dobraram a suas condutividades elétricas quando foi adicionado 10 % de metal, enquanto os valores das amostras com permalloy triplicaram.

A análise de TGA da amostra 10%Permalloy/OGR mostrou a presença de 10,5 % de permalloy, valor muito próximo da quantidade de permalloy teórica pulverizada sob o OGR (10 %).

Nanocompósitos de polietileno-NPMs/OGR foram obtidos por polimerização *in situ*. A Atividade Catalítica dos nanocompósitos não mostrou tendência de queda com o aumento da quantidade de grafeno/NPMs adicionado quando comparado com o PE puro. Pelas análises de TGA e DSC, pode-se concluir que o percentual de 0,1 % e 0,5 % de NPMs/OGR adicionado não afetou as propriedades térmicas nem o grau de cristalinidade do PE.

Os filmes nanocompósitos com a adição de NPMs/OGR apresentaram propriedades isolantes eletricamente e diamagnéticas, sugerindo que o percentual cargas híbridas adicionado por polimerização *in situ* não foi suficiente para se obter nanocompósitos com propriedades condutoras eletricamente e ferromagnéticas.

Finalmente, pode-se concluir que as caracterizações realizadas permitiram provar com sucesso a obtenção de grafenos decorados com nanopartículas metálicas, sendo essas homogeneamente distribuídas sobre toda a superfície do substrato.

Estes materiais híbridos, obtidos pela primeira vez a partir da técnica de *sputtering* utilizando grafeno em pó, apresentaram propriedades condutoras superiores ao grafeno original e propriedades ferromagnéticas.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Parte desse trabalho foi realizado enquanto vigoravam as medidas restritivas impostas pela pandemia do Covid-19, de forma que as atividades presenciais em laboratório e o funcionamento de centros de análises e caracterizações foram suspensos. Fato este que teve grande influência na finalização e complementação dos resultados apresentados. Com base nisto, é proposto para trabalhos futuros:

- Caracterizar a quantidade percentual mássico experimental das amostras 5%Ni/OGR, 10%Ni/OGR, 5%Fe/OGR, 10%Fe/OGR e 5%Permalloy/OGR por TGA e por Espectroscopia de Absorção Atômica acoplada ao forno de grafite;
- Avaliar as deconvoluções XPS do O 1s nas amostras de 10%Ni/OGR, 10%Fe/OGR e 10%Permalloy/OGR;
- Caracterizar o grafeno e as amostras híbridas por Área Superficial Específica (BET);
- Estudar o efeito do plasma (do *sputtering*) na redução de grupos oxigenados presentes do OGR;
- Avaliar diferentes tipos de grafeno, como o óxido de grafeno oxidado e o grafeno puro comercial, como suportes em pó na deposição de NPMs por *sputtering*;
- Avaliar a dispersão dos híbridos NPMs/OGR na matriz do PE por MET.
- Avaliar diferentes proporções dos híbridos NPMs/OGR nos compósitos e a quantidade mínima necessária para obtenção de nanocompósitos de matriz de PE com propriedades magnéticas e eletricamente condutivas.

- Caracterizar as propriedades mecânicas e o ângulo de contato dos nanocompósitos resultantes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUIBAID, A. Z. A.; IQBAL, M. Z. Thermally reduced graphene/polyethylene nanocomposites: effects of graphene on isothermal and nonisothermal crystallization of polyethylene. **Heliyon**, v. 6, n. 3, p. e03589, 2020.

ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. **Open Journal of Composite Materials**, v. 09, n. 02, p. 207–229, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Sumário mineral 2017. v. 37, 2017.

AGUILAR-BOLADOS, H. *et al.* Synthesis of fluorinated graphene oxide by using an easy one-pot deoxyfluorination reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 524, p. 219–226, 2018.

AHGHARI, M. R.; SOLTANINEJAD, V.; MALEKI, A. Synthesis of nickel nanoparticles by a green and convenient method as a magnetic mirror with antibacterial activities. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 12627, 2020.

AHMAD, H.; FAN, M.; HUI, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 145, p. 270–280, 2018.

AL-GAASHANI, R. *et al.* XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019.

ALBERS, R. F. *et al.* A general one-pot synthetic strategy to reduced graphene oxide (rGO) and rGO-nanoparticle hybrid materials. **Carbon**, v. 143, p. 73–84, 2019.

ALEGRET, N.; CRIADO, A.; PRATO, M. Recent Advances of Graphene-based Hybrids with Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. **Current Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 529–536, 2017.

ALEXEEVA, O. K.; FATEEV, V. N. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3373–3386, 2016.

ALGHYAMAH, A. A. *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide, reduced

graphene oxide and their nanocomposites with polyethylene oxide. **Current Applied Physics**, 2020.

ALI, M. *et al.* "Save money" during hydrogenation reactions by exploiting the superior performance of Pd-NPs deposited on carbon black by magnetron sputtering. **Tetrahedron**, v. 73, n. 38, p. 5593–5598, 2017.

AMIRI, A. *et al.* A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. **FlatChem**, v. 8, n. 01, p. 40–71, 2018.

ARCHANA, S. *et al.* Synthesis of nickel oxide grafted graphene oxide nanocomposites - A systematic research on chemisorption of heavy metal ions and its antibacterial activity. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100486, 2021.

ARCINIEGAS JAIMES, D. M. *et al.* A comparative analysis of the electrochemical performance obtained for magnetic graphene oxide-based composites. **Materials Letters**, v. 290, p. 129473, 2021.

ASLAM, S. *et al.* Graphene oxide coated graphene foam based chemical sensor. **Materials Letters**, v. 235, p. 66–70, 2019.

BALASUBRAMANIAN, R.; CHOWDHURY, S. Recent advances and progress in the development of graphene-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 44, p. 21968–21989, 2015.

BANERJEE, M. *et al.* Room temperature ferromagnetism down to 10 nanometer Ni-Fe-Mo alloy films. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 385–390, 2013.

BERTRAN, A. *et al.* Particle size determination from magnetization curves in reduced graphene oxide decorated with monodispersed superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 566, p. 107–119, 2020.

BHARATH, G. *et al.* Development of adsorption and electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using novel magnetite/porous graphene-based nanocomposites. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 206–218, 2017.

BIANCO, A. *et al.* All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, 2013.

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.

BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020.

BUSSAMARA, R. *et al.* Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. **Chemical Communications**, v. 49, n. 13, p. 1273, 2013.

CANEVAROLO JR, S. V. CIÊNCIA DOS POLÍMEROS Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Artliber**, p. 277, 2006.

CHAUDHARI, A. K.; SINGH, V. B. A review of fundamental aspects, characterization and applications of electrodeposited nanocrystalline iron group metals, Ni-Fe alloy and oxide ceramics reinforced nanocomposite coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 751, p. 194–214, 2018.

CHEN, W. *et al.* **Preparation of nickel oxide/graphene aerogel composites and its electrochemical performance for supercapacitor** 17th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). **Anais IEEE**, 2016. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/7583129/>>

CHEN, X. *et al.* Ternary Sn-Sb-Co alloy particles embedded in reduced graphene oxide as lithium ion battery anodes. **Materials Letters**, v. 191, p. 218–221, 2017.

CHENG, L.; WANG, Q.; DING, J. One-step hydrothermal synthesis of the FeNi<sub>3</sub>/rGO composite for electrochemical supercapacitor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 6, p. 7226–7236, 2021.

CHENG, S. *et al.* Preparation and characterization of bottom ferromagnetic electrode for graphene based magnetic junction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 906–913, 2016.

CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. **Carbon**, v. 98, p. 313–333, 2016.

DALY, W. *et al.* A biomaterials approach to peripheral nerve regeneration: bridging the peripheral nerve gap and enhancing functional recovery. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 9, n. 67, p. 202–221, 2012.

DAS, R. S. *et al.* Graphene oxide-based zirconium oxide nanocomposite for enhanced visible light-driven photocatalytic activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 4, p. 1689–1705, 2019.

DONG, A. *et al.* The distinctly enhanced electromagnetic wave absorption properties of FeNi/rGO nanocomposites compared with pure FeNi Alloys. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 32, n. 2, p. 385–392, 2019.

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.

FARIA, A. F. DE *et al.* Antimicrobial electrospun biopolymer nanofiber mats functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12751–12759, 2015.

FENG, J. *et al.* Optimization of porous FeNi<sub>3</sub>/N-GN composites with superior microwave absorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 441–451, 2018.

FIM, F. DE C. *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.

FU, Y. *et al.* Graphene-supported nickel ferrite: A magnetically separable photocatalyst with high activity under visible light. **AIChE Journal**, v. 58, n. 11, p. 3298–3305, 2012.

GALDINO, N. M. *et al.* Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 48, p. 9482–9486, 2017.

GANNETT, W. *et al.* Suppression of spin pumping between Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> and Cu by a graphene interlayer. **Journal of Applied Physics**, v. 117, p. 1–10, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GEORGAKILAS, V. *et al.* Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5464–5519, 2016.

GESHEV, J. Comment on 'Particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in  $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ '. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 7, p. 078001, 2009.

GESHEV, J. Interaction plots obtained from in-field magnetization instead of remanence measurements. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 467, n. 5, p. 135–138, 2018.

GHANBARI, K.; BONYADI, S. An electrochemical sensor based on reduced graphene oxide decorated with polypyrrole nanofibers and zinc oxide–copper oxide p–n junction heterostructures for the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine, paracetamol, and tryptophan. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 8512–8523, 2018.

GHUGE, A. D.; SHIRODE, A. R.; KADAM, V. J. Graphene: A Comprehensive Review. **Curr Drug Targets**, v. 18, n. 6, p. 724–733, 2017.

GOCYLA, M. *et al.* Electrochemical detection of graphene oxide. **Electrochemistry Communications**, v. 96, n. 8, p. 77–82, 2018.

GONÇALVES, R. V. *et al.* Photochemical hydrogen production of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nanotubes decorated with NiO nanoparticles by modified sputtering deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 11, p. 5855–5863, 2017.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.

GUPTA CHATTERJEE, S. *et al.* Graphene–metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, n. 2, p. 1170–1181, 2015.

GURUNATHAN, S. *et al.* Reduced graphene oxide-silver nanoparticle nanocomposite: A potential anticancer nanotherapy. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 6257–6276, 2015.

\_\_\_\_\_. Graphene Oxide–Platinum Nanoparticle Nanocomposites: A Suitable Biocompatible Therapeutic Agent for Prostate Cancer. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 733, 2019.

GUTÉS, A. *et al.* Graphene decoration with metal nanoparticles: Towards easy

integration for sensing applications. **Nanoscale**, v. 4, n. 2, p. 438–440, 2012.

HAERI, S. Z.; RAMEZANZADEH, B.; ASGHARI, M. A novel fabrication of a high performance SiO<sub>2</sub>-graphene oxide (GO) nanohybrids: Characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO<sub>2</sub>-GO nanohybrids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 111–122, 2017.

HAN, G. *et al.* Cellulose-based Ni-decorated graphene magnetic film for electromagnetic interference shielding. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 583, p. 571–578, 2021.

HAN, X. *et al.* Interfacial interaction and steric repulsion in polymer-assisted liquid exfoliation to produce high-quality graphene. **Chemical Papers**, v. 74, n. 3, p. 757–765, 2020.

HAZRA, S.; BASU, S. Graphene-Oxide Nano Composites for Chemical Sensor Applications. **Journal of Carbon Research Review**, v. 2, n. 2, p. 12, 2016.

HIDA, R. *et al.* Nanolaminated FeCoB/FeCo and FeCoB/NiFe soft magnetic thin films with tailored magnetic properties deposited by magnetron sputtering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 453, p. 211–219, 2018.

HSIEH, C.-T. *et al.* NiFeMo alloy inverse-opals on Ni foam as outstanding bifunctional catalysts for electrolytic water splitting of ultra-low cell voltages at high current densities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 267, p. 118376, 2020.

HU, Z. *et al.* Laser sintered graphene nickel nanocomposites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 231, p. 143–150, 2016.

HUNG, W. C. *et al.* Preparation and characterization of expanded graphite/metal oxides for antimicrobial application. **Materials Science and Engineering C**, v. 75, p. 1019–1025, 2017.

IQBAL, M. Z. *et al.* Processable conductive graphene/polyethylene nanocomposites: Effects of graphene dispersion and polyethylene blending with oxidized polyethylene on rheology and microstructure. **Polymer**, v. 98, p. 143–155, 2016.

ISO/TS 80004-13:2017. **Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**. Switzerland, 2017.

JAIMES, D. M. A. *et al.* Permalloy nanowires/graphene oxide composite with enhanced

conductive properties. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020.

JANA, A.; SCHEER, E.; POLARZ, S. Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 8, p. 688–714, 2017.

JEEVANANDAM, J. *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 1050–1074, 2018.

JI, H.; SUN, H.; QU, X. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 105, p. 176–189, 2016.

JI, L. *et al.* The remarkably improved hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub> by the synergetic effect of an FeNi/rGO nanocomposite. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 13, p. 4146–4154, 2020.

JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

JIMENEZ-VILLACORTA, F. *et al.* Graphene–ultrasmall silver nanoparticle interactions and their effect on electronic transport and Raman enhancement. **Carbon**, v. 101, p. 305–314, 2016.

KARADUMAN, I. *et al.* Room-temperature ammonia gas sensor based on reduced graphene oxide nanocomposites decorated by Ag, Au and Pt nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 569–578, 2017.

KAUSAR, A. Polymer/graphene nanocomposite: Preparation to application. **American Journal of Polymer Science & Engineering Kausar**, v. 4, n. 1, p. 111–122, 2016.

KEYES, A. *et al.* Olefins and vinyl polar monomers: Bridging the gap for next generation materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 36, p. 12370–12391, 2019.

KHALIL, I. *et al.* Graphene–gold nanoparticles hybrid—synthesis, functionalization, and application in a electrochemical and surface-enhanced Raman scattering biosensor. **Materials**, v. 9, n. 6, p. 406, 2016.

KHAN, W.; WANG, Q.; JIN, X. Effect of Target Composition and Sputtering Deposition

Parameters on the Functional Properties of Nitrogenized Ag-Permalloy Flexible Thin Films Deposited on Polymer Substrates. **Materials**, v. 11, n. 3, p. 439, 2018.

KILANSKI, L. *et al.* Magnetic interactions in graphene decorated with iron oxide nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 32, n. 30, p. 305703, 2021.

KLECHIKOV, A. *et al.* Graphene decorated with metal nanoparticles: Hydrogen sorption and related artefacts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 27–34, 2017.

KRISHNAMOORTHY, K. *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013.

KUMAR, A. *et al.* Electromagnetic interference shielding performance of lightweight NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanocomposite in X- band frequency range. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15473–15481, 2020.

KUMAR, N. *et al.* Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, p. 100224, 2021.

KURT URHAN, B. *et al.* Electrochemical fabrication of Ni nanoparticles-decorated electrochemically reduced graphene oxide composite electrode for non-enzymatic glucose detection. **Thin Solid Films**, v. 693, p. 137695, 2020.

KWAN, Y. C. G.; NG, G. M.; HUAN, C. H. A. Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. **Thin Solid Films**, v. 590, p. 40–48, 2015.

LEE, X. J. *et al.* Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, 2019.

LEI, Y. *et al.* Synthesis and high-performance microwave absorption of reduced graphene oxide/Co-doped ZnNi ferrite/polyaniline composites. **Materials Letters**, v. 236, p. 456–459, 2019.

LI, J. *et al.* Economical synthesis of composites of FeNi alloy nanoparticles evenly dispersed in two-dimensional reduced graphene oxide as thin and effective electromagnetic wave absorbers. **RSC Advances**, v. 8, n. 15, p. 8393–8401, 2018a.

\_\_\_\_. Economical synthesis of composites of FeNi alloy nanoparticles evenly dispersed

in two-dimensional reduced graphene oxide as thin and effective electromagnetic wave absorbers. **RSC Advances**, v. 8, n. 15, p. 8393–8401, 2018b.

LI, N. *et al.* Recent advances in graphene-based magnetic composites for magnetic solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 102, p. 60–74, 2018.

LIM, J. Y. *et al.* Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 29–44, 2018.

LIU, D. *et al.* Prussian blue analogues derived magnetic FeCo alloy/carbon composites with tunable chemical composition and enhanced microwave absorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 514, p. 10–20, 2018.

LIU, F. *et al.* Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. **Carbon Energy**, v. 1, n. 2, p. 173–199, 2019.

LIU, G. *et al.* In-situ synthesis of graphene decorated with nickel nanoparticles for fabricating reinforced 6061Al matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 699, n. March, p. 185–193, 2017.

LIU, J. *et al.* Recent progress in graphene-based noble-metal nanocomposites for electrocatalytic applications. **Advanced Materials**, v. 31, n. 9, p. 1800696, 2019.

LIU, P. *et al.* Cu and Co nanoparticle-Co-decorated N-doped graphene nanosheets: a high efficiency bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn–air batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 20, p. 12851–12858, 2019.

LOW, F. W. *et al.* An investigation on titanium doping in reduced graphene oxide by RF magnetron sputtering for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 188, n. 5, p. 10–18, 2019.

LU, W. *et al.* Stabilized Cu/Cu<sub>2</sub>O nanoparticles on rGO as an efficient heterogeneous catalyst for Glaser homo-coupling. **Catalysis Communications**, v. 125, p. 98–102, 2019.

LUNA-SANGUINO, G. *et al.* Optimizing P25-rGO composites for pesticides degradation: Elucidation of photo-mechanism. **Catalysis Today**, v. 328, p. 172–177, 2019.

LUND, S. *et al.* Fast high-shear exfoliation of natural flake graphite with temperature control and high yield. **Carbon**, v. 174, p. 123–131, 2021.

MADIMA, N. *et al.* Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 4, p. 1169–1191, 2020.

MARASCHIN, T. G. *et al.* Chitosan nanocomposites with graphene-based Filler. **Materials Research**, v. 22, n. suppl 1, p. 1–10, 2019.

MARSDEN, A. J. *et al.* Electrical percolation in graphene–polymer composites. **2D Materials**, v. 5, n. 3, p. 032003, 2018.

MARTINO, S. *et al.* Stem cell-biomaterial interactions for regenerative medicine. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 1, p. 338–351, 2012.

MEDEROS-HENRY, F. *et al.* Highly efficient wideband microwave absorbers based on zero-valent Fe@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe/Co/Ni carbon-protected alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide. **Nanomaterials**, v. 9, n. 9, 2019.

MEHRKHAH, R. *et al.* Clean water production by non-noble metal/reduced graphene oxide nanocomposite coated on wood: Scalable interfacial solar steam generation and heavy metal sorption. **Solar Energy**, v. 224, n. 11, p. 440–454, 2021.

MENAZEA, A. A.; AHMED, M. K. Synthesis and antibacterial activity of graphene oxide decorated by silver and copper oxide nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1218, p. 128536, 2020.

MILANI, M. A. *et al.* 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.

MINICK, J.; MOET, A.; BAER, E. Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories. **Polymer**, v. 36, n. 10, p. 1923–1932, 1995.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim do Setor MINERAL. v. 1, 2020.

MIRMOHSENI, A.; AZIZI, M.; DORRAJI, M. S. S. Facile synthesis of copper/ reduced single layer graphene oxide as a multifunctional nanohybrid for simultaneous enhancement of antibacterial and antistatic properties of waterborne polyurethane coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, p. 322–332, 2019.

MOHAMED, A. E. M. A. *et al.* Magnetic shielding promotion via the control of magnetic anisotropy and thermal Post processing in laser powder bed fusion processed NiFeMo-based soft magnet. **Additive Manufacturing**, v. 32, n. 1, p. 101079, 2020.

MOHAN, V. B. *et al.* Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, 2018.

MOHAN, V. B.; BHATTACHARYYA, D. Mechanical, electrical and thermal performance of hybrid polyethylene-graphene nanoplatelets-polypyrrole composites: a comparative analysis of 3D printed and compression molded samples. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, n. 7, p. 780–796, 2020.

MOOSAVI, R. *et al.* Synthesis of antibacterial and magnetic nanocomposites by decorating graphene oxide surface with metal nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 93, p. 76442–76450, 2015.

MOULDER, J. F. *et al.* **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. 1. ed. USA: Perkin-Elmer Corporation - Physical Electronics Division, 1992.

NAEEM, H. *et al.* Facile synthesis of graphene oxide–silver nanocomposite for decontamination of water from multiple pollutants by adsorption, catalysis and antibacterial activity. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 199–211, 2019.

NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S. Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 41, n. 4–6, p. 94–99, 2014.

NGO, Y.-L. T.; HUR, S. H. Low-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor fabricated with NiO and reduced graphene oxide hybrid structure. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 168–176, 2016.

NGUYEN, M. T.; YONEZAWA, T. Sputtering onto a liquid: interesting physical preparation method for multi-metallic nanoparticles. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 883–898, 2018.

NISAR, M. *et al.* Synthesis of high-density polyethylene/rGO-CNT-Fe nanocomposites with outstanding magnetic and electrical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 40, p. 1–7, 2017.

NODEH, H. R. *et al.* Dispersive graphene-based silica coated magnetic nanoparticles as a new adsorbent for preconcentration of chlorinated pesticides from environmental water. **RSC Advances**, v. 5, n. 93, p. 76424–76434, 2015.

PAULCHAMY, B.; ARTHI, G.; LIGNESH, B. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 06, n. 01, p. 2–5, 2015.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. United States of America: Cengage Learning, 2009.

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

\_\_\_\_. Few layer reduced graphene oxide: evaluation of the best experimental conditions for easy production. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 53–61, 2017.

PINGALE, A. D. *et al.* Facile synthesis of graphene by ultrasonic-assisted electrochemical exfoliation of graphite. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

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

QIU, H. *et al.* Microwave-irradiated preparation of reduced graphene oxide-Ni nanostructures and their enhanced performance for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Applied Surface Science**, v. 407, n. 2, p. 509–517, 2017.

RAWAL, N.; SOLANKI, S.; SHAH, D. Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide with in situ Decoration of Metal Nanoparticles for Charge Storage Application. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, p. 2066–2071, 2020.

REBEQUE, P. V. *et al.* Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. **Polymer Composites**, v. 40, n. 1, p. 7–15, 2019.

REKHA, M. Y.; MALLIK, N.; SRIVASTAVA, C. First report on high entropy alloy nanoparticle decorated graphene. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2018.

SADROLHOSSEINI, A. R. *et al.* Preparation of Graphene Oxide Stabilized Nickel Nanoparticles with Thermal Effusivity Properties by Laser Ablation Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–9, 2013.

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.

SHARMA, G. *et al.* Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. **Journal of King Saud University - Science**, v. 31, n. 2, p. 257–269, 2019.

SHEN, L. *et al.* Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite. **RSC Advances**, v. 8, n. 31, p. 17209–17217, 2018.

SHERLALA, A. I. A.; RAMAN, A. A. A.; BELLO, M. M. Synthesis and characterization of magnetic graphene oxide for arsenic removal from aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 40, n. 12, p. 1508–1516, 2019.

SHI, D. *et al.* Ni Promotion by Fe: What Benefits for Catalytic Hydrogenation? **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 451, 2019.

SHIN, S.; DAO, V. D.; CHOI, H. S. Incorporating MoFe alloys into reduced graphene oxide as counter electrode catalysts for dye-sensitized solar cells. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2414–2424, 2020.

SHINOHARA, H.; TIWARI, A. **Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications**. 1<sup>a</sup> edição ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

SHISHKOVSKY, I.; SAPHRONOV, V. Peculiarities of selective laser melting process for permalloy powder. **Materials Letters**, v. 171, p. 208–211, 2016.

SIM, E.; DAO, V. D.; CHOI, H. S. Pt-free counter electrode based on FeNi alloy/reduced graphene oxide in liquid junction photovoltaic devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 742, p. 334–341, 2018.

SMITH, A. T. *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.

SOUZA, R. D. *et al.* Effect of metal oxides on the catalytic activities of sulfonated graphene oxide for the esterification of oleic acid and conversion of waste cooking oil to biodiesel. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 9, p. 2848–2855, 2018.

SULTANA, S. *et al.* Reduced graphene oxide/iron oxide hybrid composite material as an efficient magnetically separable heterogeneous catalyst for transfer hydrogenation of ketones. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 5, 2020.

SUN, C. *et al.* Magnetic and electromagnetic absorption properties of FeNi alloy nanoparticles supported by reduced graphene oxide. **physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters**, v. 8, n. 2, p. 141–145, 2014.

SUR, U. K. Graphene: A rising star on the horizon of materials science. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, p. 1–12, 2012.

SZABÓ, T. *et al.* A Simple and Scalable Method for the Preparation of Magnetite/Graphene Oxide Nanocomposites under Mild Conditions. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, p. 1–11, 2018.

TANWAR, S.; MATHUR, D. Graphene-based nanocomposites as sensing elements for the electrochemical detection of pesticides: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 25, n. 8–9, p. 2145–2159, 2021.

TEYMOURIAN, H. *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of zirconium dioxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide composite as high performance electrochemical sensing and biosensing platform. **Electrochimica Acta**, v. 143, p. 196–206, 2014.

TING, S. L. *et al.* Gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide for detecting the presence and cellular release of nitric oxide. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 441–446, 2013.

TONG, D. G. *et al.* Monodisperse Ni<sub>3</sub>Fe single-crystalline nanospheres as a highly efficient catalyst for the complete conversion of hydrous hydrazine to hydrogen at room temperature. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 21, p. 6425–6432, 2013.

TORRES-MENDIETA, R. *et al.* In situ decoration of graphene sheets with gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 30478, 2016.

WANG, HOU *et al.* Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 597–606, 2015.

WANG, L.; ZHANG, Y.; LI, Z. Chemical reduced graphene oxide/AuPtPd

nanocomposite for enhanced electrocatalytic ability. **Materials Letters**, v. 94, p. 179–182, 2013.

WANG, S. *et al.* Fe<sub>3</sub>C/Fe nanoparticles embedded in N-doped porous carbon nanosheets and graphene: A thin functional interlayer for PP separator to boost performance of Li-S batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, p. 129001, 2021.

WANG, X.-Y.; NARITA, A.; MÜLLEN, K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2018.

WANG, Z. *et al.* Synthesis of graphene-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and their electrochemical capacitive behavior. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 21, p. 6393–6399, 2013.

WEI, Y. *et al.* Partially reduced graphene oxide and chitosan nanohybrid membranes for selective retention of divalent cations. **RSC Advances**, v. 8, n. 25, p. 13656–13663, 2018.

WENDER, H. *et al.* Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 17, p. 2468–2483, 2013.

XU, J. *et al.* N-doped reduced graphene oxide aerogels containing pod-like N-doped carbon nanotubes and FeNi nanoparticles for electromagnetic wave absorption. **Carbon**, v. 159, p. 357–365, 2020.

XU, S. *et al.* Reverse-micelle-induced exfoliation of graphite into graphene nanosheets with assistance of supercritical CO<sub>2</sub>. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 9, p. 3262–3272, 2015.

XU, W.; WANG, G.-S.; YIN, P.-G. Designed fabrication of reduced graphene oxides/Ni hybrids for effective electromagnetic absorption and shielding. **Carbon**, v. 139, p. 759–767, 2018.

XUE, S. *et al.* Heterostructured Ni–Mo–N nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Carbon**, v. 165, p. 122–128, 2020.

YANG, G. *et al.* Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 613–648, 2018.

YANG, S. *et al.* Preparation of graphene by exfoliating graphite in aqueous fulvic acid solution and its application in corrosion protection of aluminum. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 543, p. 263–272, 2019.

YAZICI, M. S. *et al.* Ultralow Pt loading on CVD graphene for acid electrolytes and PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 40, p. 18572–18577, 2018.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.

YU, W. *et al.* A newly synthesized Au/GO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite effectively inhibits the replication of tetracycline resistance gene in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 462–470, 2018.

YU, W. *et al.* Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020.

YUAN, B. *et al.* Dual modification of graphene by polymeric flame retardant and Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets for improving flame retardancy of polypropylene. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 100, p. 106–117, 2017.

ZHANG, C. *et al.* The Effects of Metal Complexes of Nano-Graphene Oxide to Thermal Decomposition of FOX-7. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 144, 2020.

ZHANG, H. *et al.* Controlled synthesis of monolayer graphene with a high quality by pyrolysis of silicon carbide. **Materials Letters**, v. 244, p. 171–174, 2019.

ZHANG, H. T. *et al.* Synthesis and magnetic properties of nickel nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 495–501, 2006.

ZHANG, H. XIN; PARK, J. H.; YOON, K. B. Excellent electrically conductive PE/rGO nanocomposites: In situ polymerization using rGO-Supported MAO cocatalysts. **Composites Science and Technology**, v. 154, p. 85–91, 2018.

ZHAO, C. *et al.* Preparation of magnetic Ni@graphene nanocomposites and efficient removal organic dye under assistance of ultrasound. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 22–30, 2015.

ZHU, H. *et al.* Electromagnetic interference shielding polymer composites with magnetic and conductive FeCo/reduced graphene oxide 3D networks. **Journal of**

**Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 3, p. 2045–2056, 2019.

ZHU, P. *et al.* Facile synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide hybrid with enhanced electrochemical lithium storage performance. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 11, p. 1078–1083, 2014.

ZUO, Y. *et al.* Graphene-derived nanomaterials as recognition elements for electrochemical determination of heavy metal ions: a review. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 3, p. 171, 2019.

## APÊNDICES

Trabalhos e participações em projetos os quais ocorreram durante o período do doutorado:

### Artigos:

MARASCHIN, T. G. et al. Reduced graphene oxide decorated with Ni-Fe-Mo permalloy obtained by sputtering. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 102110, 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492821001021>>.

STEFANELLO, J. C. et al. Bibliometric approach to the perspectives and challenges of membrane separation processes to remove emerging contaminants from water. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 9, p. 1721–1741, 2020. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article/82/9/1721/76860/Bibliometric-approach-to-the-perspectives-and>>.

MARASCHIN, T. G. et al. Chitosan nanocomposites with graphene-based Filler. **Materials Research**, v. 22, n. suppl 1, p. 1–10, 2019. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392019000700288&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392019000700288&tlng=en)>.

CARDOSO, H. R. P. et al. Electrochemical and mechanical behavior of aluminum aa2024-t3 coated with hybrid matrix containing graphene oxide. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 16, n. 1, p. 102–111, 2019. Disponível em: <<http://www.tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.20191462>>.

CORREA, S. A. et al. Modification of rGO by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> to generated single-site Lewis Acid  $\equiv$ rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> as co activator of nickel complex, to produce highly disperse rGO-PE nanocomposite. **Applied Catalysis A: General**, v. 580, n. 5, p. 149–157, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.004>>.

PAVOSKI, G. et al. Silver nanoparticles encapsulated in silica: Synthesis, characterization and application as antibacterial fillers in the ethylene polymerization. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 38–54, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001430571930480X>>.

PELEGRINI, K. et al. Study of the degradation and recyclability of polyethylene and polypropylene present in the marine environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 48, p. 48215, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.48215>>.

SOKOLOVICZ, Y. C. A. et al. Organometal-catalyzed synthesis of high molecular weight poly-(l-lactic acid) with a covalently attached imidazolium salt: performance-enhanced reduced graphene oxide–PLLA biomaterial. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 41, p. 16367–16373, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C9NJ03978C>>.

#### Projetos de pesquisa:

2014–2021: Compósitos de resina epóxi-cardanol com nanofibras de polianilina e óxido de grafeno reduzido como carga condutiva.

2013–2021: Preparação De Grafeno A Partir Da Redução Térmica Do Óxido De Grafite.

2019 – 2021: Avaliação dos efeitos adversos causados pela exposição à nanoplásticos/micropásticos utilizando Zebrafish (Danio rerio) como organismo modelo.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)