



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**Curso de FÍSICA - BACHARELADO**  
Trabalho de Conclusão de Curso

Métodos de Deposição de Nanomateriais para análise morfológica  
usando Microscopia de Força Atômica

***MARINA PEREGRINELLI BARBOZA***

***Orientador: Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves***

***Co-Orientador: Prof. Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso  
de Física Bacharelado do Instituto de Física (INFI),  
da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
(UFMS).

Campo Grande - MS  
Novembro/2023



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



*Com todo o meu coração, dedico este trabalho  
para minha mãe, Célia.*



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, perante Ele coloquei todas minhas virtudes e também todas as minhas imperfeições; principalmente com o propósito de que minha vida fosse um testemunho vivido de Cristo.

Agradeço profundamente ao meu orientador, Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves e ao meu coorientador Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves, pela valiosa orientação, apoio e encorajamento ao longo dos anos. Sou imensamente grata a vocês pela cumplicidade, não apenas na minha jornada acadêmica, mas também por sempre terem sido um suporte pessoal de grande valor. Pois além da orientação nas instruções para desenvolvimento deste trabalho, no planejamento de horários de estudo e das disciplinas, se tornaram verdadeiros mentores, me dando auxílio e orientação em vários aspectos da minha vida. Obrigada por acreditarem em mim!

Aos meus pais Célia Peregrinelli e Marivaldo de Oliveira e ao meu avô João Peregrinelli, por terem tornado o meu sonho, sonho de vocês também, e acreditarem em mim quando menos acreditei. Obrigada por todo amor e carinho, pelo sacrifício dia após dia, para que eu pudesse concluir essa etapa da minha vida.

Aos meus irmãos, Flávio Peregrinelli e Maike Peregrinelli, pois cada um me ajudou nessa fase, de sua maneira, seja com a ajuda em correções de trabalhos ou me incentivando sempre, vocês fizeram toda a diferença em minha caminhada.

Aos melhores amigos que essa faculdade poderia me proporcionar, Elisa Almeida, Guilherme Hokama, Murilo Saraiva, e em especial, ao Glinka Lino Estadulho, por ser o melhor amigo que alguém poderia ter, pois na mais profunda escuridão, você foi luz em minha vida, e para mim, amizade é isso, não tínhamos nenhum contrato, mas você sempre esteve ali por mim. Obrigada por me mostrarem que a amizade é a forma de amor mais verdadeira, diferente do amor de família, mas tão verdadeiro quanto.



Ao Samuel Arenhart, por todo amor e carinho e por tornar os meus dias mais leves e descontraídos. Obrigada pela paciência e pelo apoio, sua ajuda foi o diferencial nessa reta final.

Aos técnicos Flávio, Luis Felipe e Hellenicy, por todo auxílio durante as medições e pelo ótimo tratamento de sempre.

Aos colegas de laboratório do grupo de Nanomateriais Aplicados e Dispositivos, pela amizade e companheirismo durante os dias mais difíceis dessa caminhada, em especial aos mais próximos, que também me ajudaram em várias etapas do meu trabalho: Cibelle, Vinicius, Juliana, Eynara, Lucas, João Victor e Pablo.

Aos professores do Instituto de Física, que contribuíram diretamente para minha formação acadêmica, mas em especial ao Prof Dr. Diogo Duarte dos Reis e o Prof Dr. Bruno Marangoni, pelos conselhos e acolhimento no momento mais difícil da minha vida, por mostrarem tratamento gentil e por serem mais “humanos” diante da minha situação.



*Não tema, pois eu o resgatei; eu o chamei pelo nome; você é meu. Quando você atravessar as águas, eu estarei com você; quando você atravessar os rios, eles não o encobrirão. Quando você andar através do fogo, não se queimará; as chamas não o deixarão em brasas.*

*Isaiás 43:1-2*



## RESUMO

A nanotecnologia tem incitado crescente interesse entre os pesquisadores no decorrer dos últimos anos. Os nanomateriais podem ser aplicados em diversas áreas da ciência e tecnologia e constantemente exige do pesquisador a manipulação destes nanomateriais e obtenção de novas estruturas em nível atômico. O óxido de grafeno (GO) e o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) foram os dois nanomateriais 2D escolhidos para serem estudados, visando relacionar diferentes técnicas de deposição. Isso se deve a dificuldade na preparação de amostras que estejam adequadas para análises com microscopia de força atômica. Neste trabalho foram estudadas as técnicas de deposição por gotejamento, emulsão bifásica, nebulização e micro clivagem mecânica para dois tipos distintos de nanomateriais bidimensionais. A caracterização dos materiais foi realizada através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-vis) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A verificação da disposição das nanoestruturas depositadas foi feita através de Microscopia Óptica (MO) e posteriormente no Microscópio de Força Atômica (AFM). Os fatores levados em consideração foram: a concentração de material depositado, as técnicas de deposição para cada material, tempo de deposição e temperatura. As análises evidenciaram que a depender do material, cada técnica de deposição se adequa melhor, a melhor técnica para o óxido de grafeno reduzido (rGO) foi a deposição por emulsão bifásica, ademais, para o GO e as nanofitas de trióxido de molibdênio ( $\text{NF@MoO}_3$ ) a deposição por micro clivagem mecânica foi a técnica mais eficiente.



## ABSTRACT

Nanotechnology has aroused increasing interest among researchers over the last few years. Nanomaterials can be applied in different areas of science and technology and constantly require researchers to manipulate these nanomaterials and obtain new structures at the atomic level. Graphene oxide (GO) and molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) were the two 2D nanomaterials chosen to be trained, involving different deposition techniques. This must be a difficulty in preparing samples that are suitable for analysis with atomic force microscopy. In this work, drip deposition, two-phase emulsion, nebulization and mechanical micro cleavage techniques were studied for two different types of two-dimensional nanomaterials. The characterization of the materials was carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Visible Ultraviolet Spectroscopy (UV-vis) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Verification of the arrangement of the deposited nanostructures was carried out using Optical Microscopy (OM) and later using the Atomic Force Microscope (AFM). The factors taken into consideration were: the concentration of the deposited material, the deposition techniques for each material, the deposition time and the temperature. The analysis showed that depending on the material, each deposition technique is better suited, the best technique for reduced graphene oxide (rGO) was two-phase emulsion deposition, in addition, for GO and molybdenum trioxide nanoribbons ( $\text{NF@MoO}_3$ ) deposition by mechanical micro cleavage was the most efficient technique.



## LISTA DE ACRÔNIMOS

- AFM** - Microscopia de Força Atômica (do inglês, Atomic Force Microscopy)
- ATR** - Reflexão Total Atenuada
- BSE** - Elétrons Retroespalhados (do inglês, Back Scattered Electrons)
- CO** - Monóxido de Carbono
- CO<sub>2</sub>** - Dióxido de Carbono
- COOH** - Ácido Carboxílico
- DLS** - Espalhamento Dinâmico de Luz
- DRX** - Difração de Raios-X
- EFM** - Microscopia de Força Elétrica (do inglês, Electrostatic Force Microscopy )
- FTIR** - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- GO** - Óxido de Grafeno
- h-BN** - Nitreto de Boro Hexagonal
- H<sub>2</sub>O** - Água
- HNO<sub>3</sub>** - Ácido Nítrico
- KBr** - Brometo de Potássio
- LLIR** - Interface Líquido/Líquido
- MCT** - Detector Mercúrio-Cádmio-Telúrio
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MoS<sub>2</sub>** - Dissulfeto de Molibdênio
- MoO<sub>3</sub>** - Trióxido de Molibdênio
- MoO<sub>6</sub>** - Octaedros de Molibdênio
- NF@MoO<sub>3</sub>** - Nanofitas de Trióxido de Molibdênio
- N<sub>2</sub>** - Nitrogênio
- OH** - Hidroxila
- rGO** - Óxido de Grafeno Reduzido
- SE** – Elétrons Secundários (do inglês, Secondary Electrons)
- SPM** - Microscopia de Varredura por Sonda (do inglês, Scanning Probe Microscopy)



**STM** - Microscópio de Varredura por Tunelamento (do inglês, Scanning Tunneling Microscope)

**TEM** - Microscopia Eletrônica de Transmissão

**UV-vis** - Espectroscopia no Ultravioleta Visível



## LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 - Processo de oxidação e esfoliação do grafite. Há a inserção de grupos funcionais entre as camadas de grafeno que constituem o grafite. Adaptada de [28].-----	19
Figura 2 - Representação da estrutura do óxido de Grafeno com exemplos de grupos funcionais que podem ficar ligados ao óxido de grafeno. Adaptada de [13].-----	19
Figura 3 - MoO <sub>6</sub> octaedros encontrados no termodinamicamente estável $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> composto por átomos de molibdênio e oxigênio. b) Ortorrômbico termodinamicamente estável $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> com estrutura em camadas mantida unida pelas forças de van der Waals. c) Monoclínica metaestável $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . d) $\epsilon$ -MoO <sub>3</sub> , também conhecido como MoO <sub>3</sub> -II. e) Metaestável h-MoO <sub>3</sub> . f) Estrutura do túnel ao longo do eixo c da unidade h-MoO <sub>3</sub> célula. Adaptada de [32].-----	22
Figura 4 - Deposição por gotejamento. (a) a solução é gotejada sobre a amostra (b) aguarda-se o tempo necessário para que a deposição ocorra. (c) o excesso de solução é removido com um jato de N <sub>2</sub> . (d) a superfície foi recoberta com a molécula de interesse. Adaptada de [18].-----	23
Figura 5 - Modelo esquemático simplificado da deposição de filmes finos através do da técnica de deposição por emulsão bifásica. Fonte: própria autora.-----	24
Figura 6 - Diagrama esquemático do sistema de revestimento por spray do nebulizador a jato. Adaptado de [47].-----	26
Figura 7 - A técnica de clivagem micromecânica (método "Scotch-tape") para a produção de grafeno. Fileira superior: A fita adesiva é usada para clivar as camadas superiores de grafite de um cristal em massa do material. Parte inferior esquerda: A fita com flocos. Adaptada de [51].-----	27
Figura 8 - (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. Adaptada de [55].-----	29
Figura 9 - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através do da técnica de deposição por gotejamento. Fonte: própria autora.-----	37
Figura 10 - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através da técnica de deposição por emulsão bifásica. Fonte: própria autora.-----	38
Figura 11 - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através da técnica de deposição por nebulização. Fonte: própria autora.-----	39
Figura 12 - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através da técnica de deposição por micro clivagem mecânica. Fonte: própria autora.-----	40
Figura 13 - Processo de Secagem do Óxido de Grafeno, mudança de estado líquido para sólido. Fonte: própria autora.-----	41
Figura 14 - Óxido de Grafeno em estado sólido, em pó, pronto para ser utilizado. Fonte: própria autora. 42	
Figura 15 - UV-vis do óxido de grafeno e das nanofitas de trióxido de molibdênio utilizadas nesse trabalho, ambos materiais diluídos em água com concentração final de 0,175 mg/mL e 0,0625 mg/mL, respectivamente. Fonte: própria autora.-----	43
Figura 16 - FTIR do Óxido de grafeno e Nanofitas de Trióxido de Molibdênio utilizadas nesse trabalho. Fonte: própria autora.-----	44
Figura 17 - Imagens de MEV da amostra contendo GO em pó, com as magnificações: 1000 X e 5000 X, respectivamente. Fonte: MULTILAM-INFI-UFMS.-----	45
Figura 18 - Imagens de MEV da amostra contendo nanofitas de MoO <sub>3</sub> em pó, com as magnificações: 1000 X e 5000 X, respectivamente. Fonte: MULTILAM-INFI-UFMS.-----	46
Figura 19 - Imagens de MEV da amostra contendo nanofitas de MoO <sub>3</sub> diluída em água, com as magnificações: 1000 X e 5000 X, respectivamente. Fonte: MULTILAM-INFI-UFMS.-----	46
Figura 20 - Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por gotejamento sob substrato de silício, com as lentes de 20X e 50X, respectivamente. Fonte: própria autora.-----	47
Figura 21 - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de MoO <sub>3</sub> através da deposição por gotejamento sob substrato de silício, com as lentes de 20X e 50X, respectivamente. Fonte: própria autora.-----	48



Figura 22 - a) Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.	49
Figura 22 - b) Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.	49
Figura 22 - c) Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.	50
Figura 22 - d) Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.	50
Figura 23 - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de MoO <sub>3</sub> com baixa concentração através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com as lentes de 50X. Fonte: própria autora.	51
Figura 24 - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de MoO <sub>3</sub> com alta concentração através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com as lentes de 50X. Fonte: própria autora.	52
Figura 25 - Micrografias ópticas do GO através da deposição por nebulização sob substrato de silício após 20 minutos de deposição e lente de 50X. Fonte: própria autora.	53
Figura 26 - Micrografias ópticas do GO através da deposição por nebulização sob substrato de silício com tempo de 40 minutos e lente de 50X. Fonte: própria autora.	53
Figura 27 - Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por nebulização sob substrato de silício, com tempo de 50 minutos e lente de 50X. Fonte: própria autora.	54
Figura 28 - a) Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por micro clivagem mecânica sob substrato de silício, com lente de 50X. Fonte: própria autora.	55
Figura 28 - b) Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por micro clivagem mecânica sob substrato de silício, com lente de 50X. Fonte: própria autora.	55
Figura 29 - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de MoO <sub>3</sub> através da deposição por micro clivagem sob substrato de silício, com lente de 50X. Fonte: própria autora.	56
Figura 30 - Quantidade de Nanofitas de MoO <sub>3</sub> em função do comprimento das nanofitas (m). Fonte: própria autora.	57
Figura 31 - Imagem bidimensional de topografia da amostra obtida pela deposição por micro clivagem das nanofitas de trióxido de molibdênio. Fonte: própria autora.	58
Figura 32 - Perfil topográfico de uma linha passando pelo comprimento das nanofitas. Pode-se observar que as nanofitas têm profundidade de aproximadamente 130 nm em a) e 230 nm em b). Fonte: própria autora.	59
Figura 33 - Imagem tridimensional de topografia de uma amostra obtida pela deposição por micro clivagem das nanofitas de trióxido de molibdênio. Fonte: própria autora.	60



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>3</b>
<b>RESUMO</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>7</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivos Gerais	16
1.1.2 Objetivos Específicos	17
1.2 Justificativa	17
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1 Óxido de Grafeno	18
2.3 Óxido de Grafeno Reduzido	20
2.3 Trióxido de Molibdênio	20
<b>3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO</b>	<b>22</b>
3.1 Gotejamento	22
3.2 Emulsão Bifásica	23
3.3 Nebulização	25
3.4 Micro Clivagem Mecânica	26
<b>4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>27</b>
4.1 Microscopia de Força Atômica	28
4.1.1 Modo Contato	30
4.1.2 Modo Não-Contato	30
4.1.3 Modo Contato Intermitente	30
4.5 Microscópio Óptico	31
4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	31
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	33
4.4 Espectroscopia no Ultravioleta Visível	34
<b>5. METODOLOGIA</b>	<b>35</b>
5.1 Materiais utilizados	35
5.1.1 Óxido de Grafeno (GO)	35
5.1.2 Nanofitas de Trióxido de Molibdeno (MoO <sub>3</sub> )	35
5.2 Limpeza do Substrato	35
5.2.1 Silício	35
5.3 Deposição de Óxido de Grafeno e Nanofitas de Trióxido de Molibdênio	36
5.3.1 Deposição por Gotejamento	36
5.3.2 Deposição por Emulsão Bifásica	37



5.3.3 Deposição por Nebulização	38
5.3.4 Deposição por Micro Clivagem Mecânica	39
5.4 Caracterização dos materiais e das amostras de Óxido de Grafeno e Nanofitas de Trióxido de Molibdênio	40
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>40</b>
6.1 Caracterização dos Materiais	40
6.2 Deposição por gotejamento	47
6.3 Deposição por Emulsão Bifásica	48
6.4 Deposição por Nebulização	52
6.3 Deposição por Micro Clivagem Mecânica	54
<b>7. CONCLUSÃO</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>62</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Segundo o instituto americano *United States Geological Survey* (2023), o Brasil ocupa a terceira colocação no ranking mundial entre os países que mais produziram grafite em 2022, material que pode ser transformado em grafeno, óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno reduzido (rGO). Nesse sentido, o Brasil apresenta enorme capacidade de utilização de nanomateriais à base de carbono [1,2].

Nos últimos 20 anos, a nanotecnologia tem causado uma revolução no mundo. Seu estudo envolve o desenvolvimento e a manipulação de estruturas a partir dos átomos [3]. Os processos de formação de nanoestruturas podem ser classificados como *top down* e *bottom up* [4]. Os métodos de síntese *top down* (de cima para baixo) são aqueles que o material de partida está na sua forma “*bulk*” (sólida) e a partir dele pode ser obtido nanoestruturas com pelo menos uma das dimensões até 100 nm. Alguns exemplos deste tipo de síntese é a obtenção do grafeno por clivagem mecânica, na qual uma única folha de carbono é separada do bloco de grafite. Por outro lado, a síntese via *bottom up* (de baixo para cima), parte geralmente de um ambiente que contenha o átomo de interesse e através de processos termodinâmicos os átomos são arranjados de forma a construir a nanoestrutura, temos como exemplos desses processos; a combustão, deposição química em fase de vapor (CVD) e sistemas hidrotermais. Existem várias técnicas e ferramentas disponíveis para aumentar a capacidade de caracterização de átomos e moléculas [3,5,6]. Dentre elas, podemos citar algumas das principais técnicas de caracterização de nanomateriais, que são: Difração de raios-x (DRX), espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), cada uma com suas respectivas aplicações e características, sendo as três últimas as principais técnicas de caracterização de morfologia de nanomateriais [7].

Os nanomateriais podem ser aplicados em diferentes áreas, como aditivos para materiais cerâmicos [8], plásticos e têxteis [9,10], biossensores para diagnósticos ou marcadores fluorescentes [11], bem como dispositivos eletrônicos [3].



Desde a obtenção do grafeno em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester [12], a pesquisa em torno de materiais com estrutura bidimensional cresceu exponencialmente, assim como o interesse por materiais que podem ser esfoliados. Isso se deve a uma propriedade única do grafeno, que possui uma camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal, levando a formação de uma única folha bidimensional, além disso, possui excepcional condutividade elétrica, alta resistência mecânica, abrindo novas possibilidades tecnológicas e científicas, principalmente no que tange a soluções para eletrônica e optoeletrônica. O grafeno, por sua vez, através do processo de *top down* pode ser sintetizado por esfoliação e/ou quebra do grafite, essa esfoliação pode ser mecânica ou esfoliação química e recebe o nome de micro clivagem [13,14]. Na micro clivagem mecânica, temos a descamação das monocamadas de grafeno do floco de grafite utilizando uma fita adesiva, já na micro clivagem por rota química, o processo de separação das camadas pode ocorrer por intercalação de solventes entre camadas e/ou processos de oxidação, promovendo sua suspensão no meio líquido [15]. Podemos citar mais dois exemplos de materiais que podem ser esfoliados: o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) [16,17]. Por sua vez, esses materiais compartilham de uma propriedade em comum, os átomos são fortemente ligados em um plano, porém com ligações interplanares fracas, facilitando a remoção de camadas isoladas com poucos átomos de espessura [15,18].

Dentre todos os nanomateriais que podem ser obtidos a partir do seu precursor na forma “Bulk”, vamos estudar formas de deposição de duas nanoestruturas bi-dimensionais diferentes, o óxido de grafeno (GO) e nanofitas de trióxido de molibdênio ( $\text{NF@MoO}_3$ ). O grafeno que possibilita a obtenção do GO, ao decorrer dos anos, tem sido objeto de estudo teórico como material bidimensional. Este material é composto por um arranjo hexagonal de átomos de carbono que estão unidos por ligações do tipo  $\text{sp}^2$  e possuem espessura de apenas um átomo. As propriedades únicas do grafeno tem despertado muito interesse tanto na indústria quanto na ciência, devido ao seu grande potencial de aplicação [18]. Assim como o grafeno, por sua ampla aplicabilidade em diferentes campos da ciência e engenharia, o estudo sobre o  $\text{MoO}_3$  também têm incitado crescente interesse entre os pesquisadores. Dentre suas mais



variadas aplicações, podemos citar: seu uso em baterias [19], sensores de gás [20], tecnologias para dispositivos eletrocromáticos [21], catálise, processos de fotodegradação [22], sistemas de exibição de informações, lubrificantes, fotocromáticos [23] além dos equipamentos ópticos [24].

O  $\text{MoO}_3$  pode se apresentar em mais de uma forma cristalina, ele possui cinco fases diferentes, que são: uma fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  termodinamicamente estável, quatro fases metaestáveis:  $\beta\text{-MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3\text{-II}$  e  $\text{MoO}_3\text{-III}$ , e hexagonal  $h\text{-MoO}_3$ , ademais, tem-se as fases de  $\text{MoO}_3$  hidratadas, com fórmula geral  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Dessa forma, para adquirir uma micro ou nanoestrutura em uma fase específica, o processo de síntese e das condições de crescimento deve ser levado em consideração atentamente e constantemente deve-se verificar a estrutura desses nanomateriais após sua síntese [22].

Neste trabalho vamos discutir quatro técnicas de deposição para dois tipos de nanomateriais bidimensionais: o óxido de grafeno e o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) na forma de nanofitas. As deposições foram realizadas por gotejamento, emulsão bifásica, nebulização e micro clivagem mecânica. Nesse contexto, foi levado em consideração, as condições de deposição de cada material para cada uma das técnicas. A análise exploratória foi realizada por microscopia óptica. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia no ultravioleta visível foram empregadas para a caracterização dos materiais e também, a microscopia de força atômica.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivos Gerais

Estudar quatro diferentes técnicas de deposição de GO, rGO e Nanofitas de  $\text{MoO}_3$  ( $\text{NF@MoO}_3$ ) em substrato de silício para que estejam adequadas para análises através da microscopia de força atômica usando varredura por sonda.



### *1.1.2 Objetivos Específicos*

- Deposição de monocamadas/bicamadas de GO, rGO e NF@MoO<sub>3</sub> em substrato de silício pelas técnicas de deposição: gotejamento, emulsão bifásica, nebulização e micro clivagem mecânica.
- Identificação estatística dos tamanhos de flocos e nanofitas.
- Avaliação de espessura das monocamadas do material.
- Análise da distribuição em função das técnicas de deposição e morfologia das nanoestruturas.

### **1.2 Justificativa**

Além das propriedades do GO e NF@MoO<sub>3</sub> estarem relacionadas com muitas aplicações já mencionadas, o êxito das aplicações depende muito da fabricação e da qualidade do material produzido, além das características do material estudado. Logo, o estudo de diferentes métodos de deposição destas duas nanoestruturas 2D se fez necessário para verificar o tipo de preparação que mais se adequa para ser levado ao AFM.

A microscopia de força atômica foi escolhida por ser ideal para visualizar padrões planares e medir espessura de nanoestruturas 2D em escala nanométrica [25], possibilitando analisar as superfícies do GO e NF@MoO<sub>3</sub> e as propriedades físicas destas nanoestruturas 2D com o substrato.

Além disso, o trabalho contribui com o avanço do conhecimento sobre técnicas básicas de deposição de nanoestruturas em substratos para o GO e NF@MoO<sub>3</sub>, e ajudar os estudantes que estão entrando no mundo dos nanomateriais e/ou na construção de dispositivos 2D.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

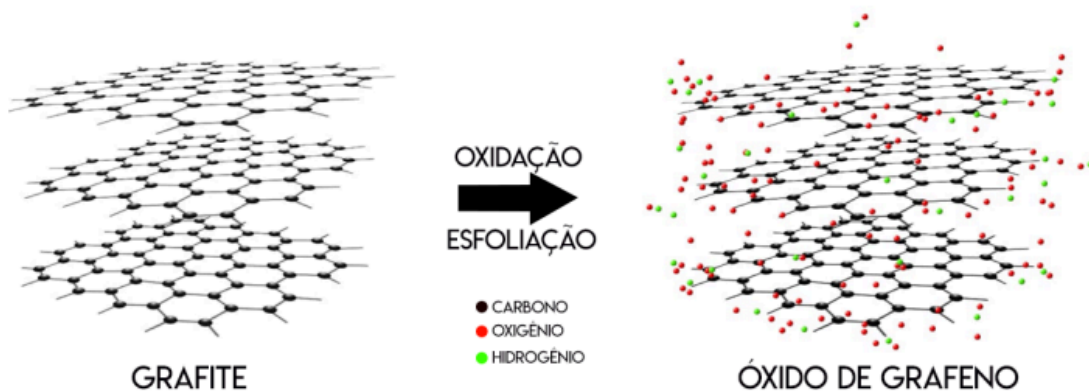
Nesta seção será discutida a fundamentação teórica desta pesquisa, com ênfase nas características dos materiais investigados. Inicialmente serão abordadas algumas propriedades do GO, rGO e o NF@MoO<sub>3</sub>. Na sequência, serão evidenciadas as técnicas de deposição e caracterização utilizadas neste trabalho.

### 2.1 Óxido de Grafeno

O grafeno é um dos alótropos do carbono, composto por uma camada única de átomos de carbono dispostos na distribuição hexagonal em uma folha plana. Sua estrutura eletrônica única confere ao material uma resistência mecânica superior ao aço, mobilidade eletrônica mais elevada que a do silício, condutividade elétrica superior a do cobre, maior área superficial em comparação ao grafite e menor peso em relação a muitos outros materiais [12]. Ademais, o grafeno pode ser achado e sintetizado mais facilmente através do grafite [26].

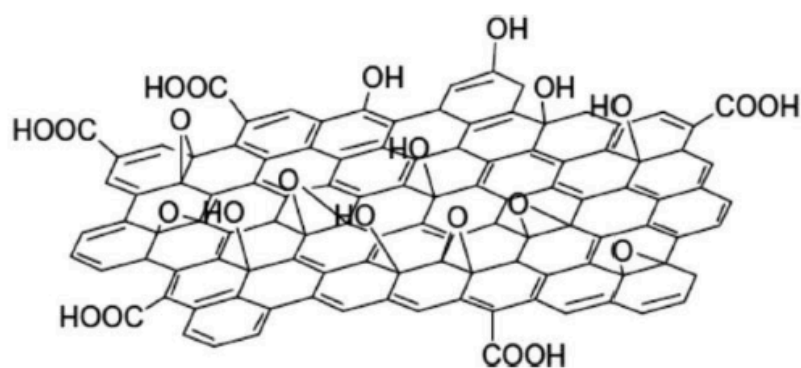
O grafeno puro geralmente interage com outras moléculas através da adsorção química ( $\pi$ - $\pi$  interações) em sua superfície [12]. A fim de tornar a superfície do grafeno mais reativa, defeitos ou grupos funcionais são frequentemente introduzidos, formando óxido de grafeno [27]. O óxido de grafeno (GO) é um material produzido através da oxidação e esfoliação química do grafite, evidenciado na Figura 1. De maneira simplificada, é a ação de separar as camadas de grafeno que compõem o grafite, através de processos químicos [28].

Nesse sentido, o GO possui a estrutura semelhante à do grafeno, exceto pela existência dos grupos funcionais oxigenados nas superfícies e extremidades das folhas de carbono.



**Figura 1** - Processo de oxidação e esfoliação do grafite. Há a inserção de grupos funcionais entre as camadas de grafeno que constituem o grafite. Adaptada de [28].

O GO evidencia vantagens em relação ao grafeno, com melhor solubilidade e estabilidade em meio aquoso devido ao grande número de grupos funcionais de oxigênio, deixando-o hidrofílico [13]. Dessa forma, é possível melhorar a reatividade em comparação ao grafeno e ampliar as possibilidades de aplicação deste material. Os grupos funcionais presentes no plano basal da folha do GO podem ser visualizados na Figura 2.



**Figura 2** - Representação da estrutura do óxido de Grafeno com exemplos de grupos funcionais que podem ficar ligados ao óxido de grafeno. Adaptada de [13].



### 2.3 Óxido de Grafeno Reduzido

O óxido de grafeno reduzido (rGO), é o resultado da remoção de uma parcela dos grupos funcionais de oxigênio em conjunto com eventuais defeitos de nível atômico existentes na estrutura do óxido de grafeno, fazendo com que a condutividade elétrica aumente e ademais propriedades provenientes do grafeno sejam parcialmente restauradas [28].

Dentre variadas formas de se obter rGO, as principais são por meio de redução térmica e redução química. A redução térmica ocorre através do aquecimento acelerado em atmosfera inerte ou redutora, que pode ou não ser conduzida em fluxo de gás utilizando de um tubo de quartzo, onde GO na forma de pó é posicionado, a fim de ser submetido a um rápido aumento de temperatura, em razão disso, moléculas de OH, COOH, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são liberadas. Já na redução química, são empregados outros compostos, que agem como redutores, por exemplo, hidrazina, borohidreto de sódio, compostos contendo enxofre e ácido ascórbico (vitamina C) [29].

Uma das diferenças do GO para o rGO, é que o material passa de hidrofílico para hidrofóbico [28], ou seja, antes tinha boa facilidade de absorção de líquidos aquosos, depois da redução, se torna menos suscetível a solubilização em solventes aquosos.

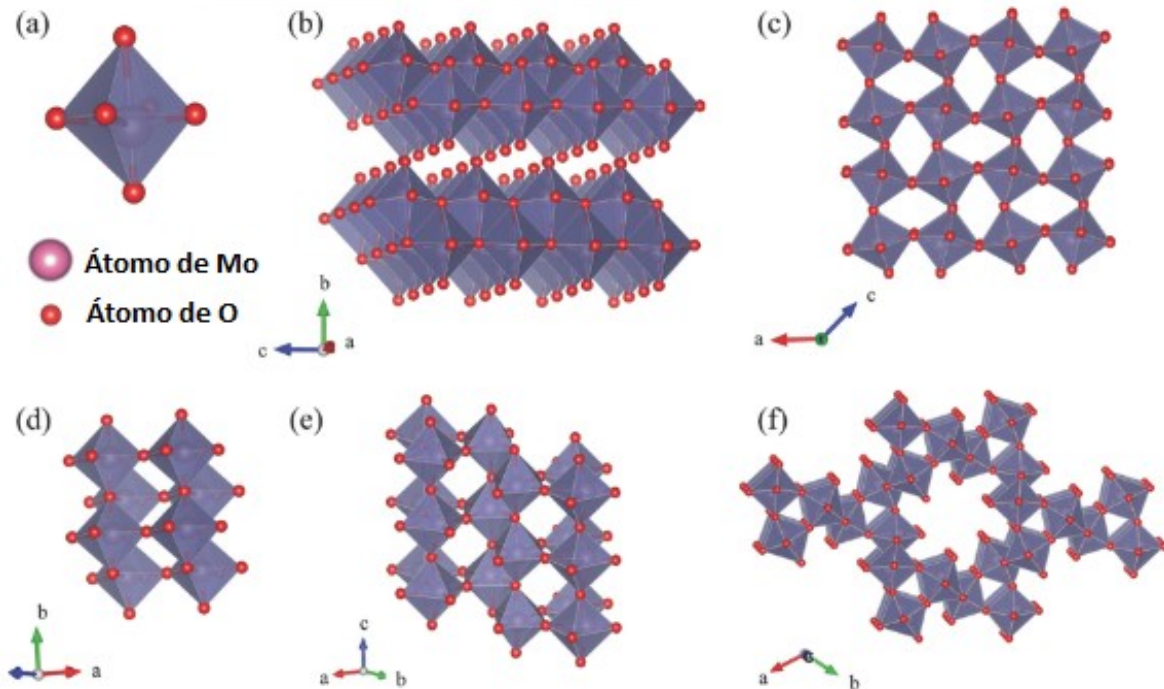
### 2.3 Trióxido de Molibdênio

O Trióxido de Molibdênio é um importante óxido de metal de transição, devido às suas características únicas, que são principalmente em relação a sua organização estrutural, morfológica, e dos múltiplos estados de valência que variam de +2 para +6, além da alta sensibilidade térmica e química [30,31]. Geralmente é encontrado na forma  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, que é a termodinamicamente mais estável, na metaestável  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, e na metaestável hexagonal (*h*-MoO<sub>3</sub>). Também são encontrados na forma de hidratos cristalinos [30]. Devido ao seu polimorfismo, o MoO<sub>3</sub> pode ser sintetizado em diversas fases cristalinas, através da modificação do processo de síntese



ou dos parâmetros como tempo de crescimento, temperatura, pressão e proporção de reagentes [20].

As duas fases cristalinas mais conhecidas do  $\text{MoO}_3$  são estabelecidas de maneiras distintas, porém, ambas através do grupo de produções dos octaedros  $\text{MoO}_6$ , que são as formas  $\infty\text{-MoO}_3$  e a metaestável  $\beta\text{-MoO}_3$ . A fase  $\infty$ , possui estrutura cristalina em camadas lamelares e permite obter morfologias bidimensionais (2D) isoladas. As camadas são formadas de folhas atômicamente finas com espessura de aproximadamente 0,7 nm composto por camadas duplas de octaedros de  $\text{MoO}_6$  unidos e distorcidos [32]. Por outro lado, os octaedros que compõem a estrutura cristalina do  $\beta\text{-MoO}_3$  não cristalizam em camadas duplas e não sucedem em fileiras em ziguezague ao longo do plano [32]. Na Figura 3 podem ser visualizados os octaedros das seis fases cristalinas. O  $\alpha\text{-MoO}_3$  possibilita a obtenção de diversas estruturas, incluindo as nanofitas [33].



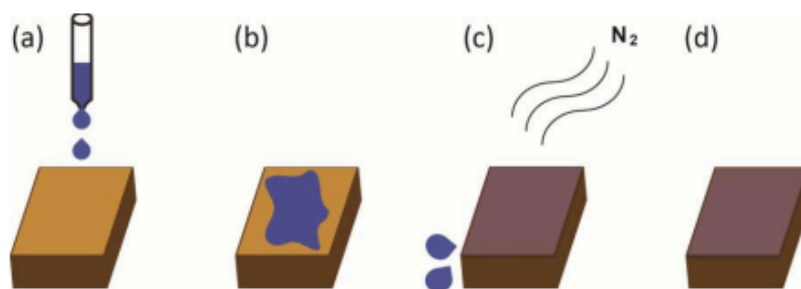
**Figura 3** - MoO<sub>6</sub> octaedros encontrados no termodinamicamente estável  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> composto por átomos de molibdênio e oxigênio. b) Ortorrômbico termodinamicamente estável  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> com estrutura em camadas mantida unida pelas forças de van der Waals. c) Monoclínica metaestável  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. d) $\epsilon$ -MoO<sub>3</sub>, também conhecido como MoO<sub>3</sub> -II. e) Metaestável h-MoO<sub>3</sub>. f) Estrutura do túnel ao longo do eixo c da unidade h-MoO<sub>3</sub> célula. Adaptada de [32].

### 3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Aqui, serão evidenciadas quatro técnicas de deposição de nanomateriais 2D usadas neste trabalho; gotejamento ou drop-casting, emulsão bifásica, nebulização e micro clivagem mecânica.

#### 3.1 Gotejamento

A deposição por gotejamento no substrato, também conhecida como *spread coating* ou *drop casting*, é um método fácil e rápido de realizar, como pode ser observado na Figura 4 [18,34].



**Figura 4** - Deposição por gotejamento. (a) a solução é gotejada sobre a amostra (b) aguarda-se o tempo necessário para que a deposição ocorra. (c) o excesso de solução é removido com um jato de  $N_2$ . (d) a superfície foi recoberta com a molécula de interesse. Adaptada de [18].

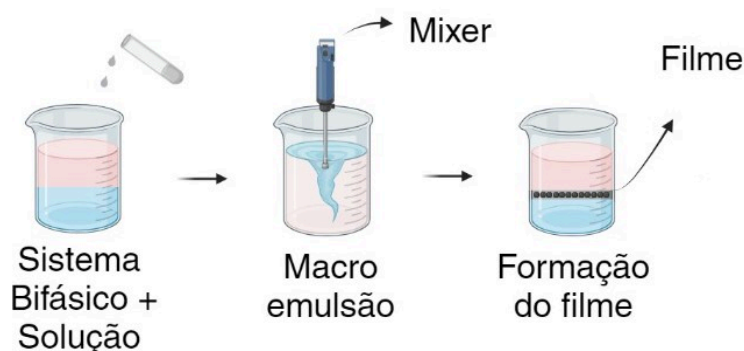
A Figura 4 mostra o esquema de deposição, a técnica consiste em quatro passos, primeiramente, é necessário proceder com a limpeza do substrato para obter uma superfície limpa e adequada para a deposição do material. Em seguida, a solução contendo o material de interesse é cuidadosamente gotejada sobre o substrato, de forma que a gota se esparrame sobre a superfície do substrato e em seguida espera-se um certo tempo para deposição do material no substrato [18,34,35]. Para remover qualquer excesso do solvente, utiliza-se um jato de gás inerte sobre a amostra, como  $N_2$ . Esse método é bastante simples e fácil de se reproduzir [18,34]. A principal desvantagem deste método está na não uniformidade de deposição dos materiais, e caso o material tenha afinidade com o solvente, o material pode não ser depositado. Além disso, alguns materiais quando depositados, podem formar aglomerados, o qual não é interessante para a formação de filmes finos ou obtenção das estruturas de forma isolada [36,37].

### 3.2 Emulsão Bifásica

De acordo com Zarbin, a interface líquido/líquido (LLIR) ou como chamamos, emulsão bifásica, é fundamentada na auto-organização de partículas sólidas na interface entre dois líquidos imiscíveis, como por exemplo, uma interface água/óleo. Uma vez que estes líquidos são colocados em contato, o substrato a nanoestrutura a ser depositada em forma de filme fino é disperso em um deles. Essa combinação líquido-líquido é movimentada a uma velocidade controlada, a fim de criar gotículas de



uma fase líquida dispersa sobre a outra fase, similar a uma macroemulsão [38]. Após determinado período de tempo de agitação, o resultado é uma organização sólida na interface dos dois líquidos, criando assim um filme. Nesse sentido, quando o material está estabilizado entre as duas interfaces, ele pode simplesmente ser depositado em um substrato, sem pré-tratamento ou estabilizante químico [38,39]. O substrato pode ser colocado abaixo do filme na camada do líquido inferior e elevando-o com cuidado para se obter a deposição no substrato [38,40]. Um exemplo esquemático dessa técnica, pode ser visualizado na Figura 5.



**Figura 5** - Modelo esquemático simplificado da deposição de filmes finos através do da técnica de deposição por emulsão bifásica. Fonte: própria autora.

A principal vantagem deste método consiste na localização das partículas na interface. Também possibilita melhor caracterização, quando utilizado equipamentos que são baseados em reflexão ou espalhamento de sinais ópticos, além do que a interface pode ser polarizada de forma externa, ou seja, procedimentos que realizam redução interfacial podem ser usados sob controle eletroquímico, além da facilidade de controlar a homogeneidade de espessura do filme [41]. Contudo, esse método possui uma desvantagem, pois quando um precursor metal orgânico (materiais no quais os íons metálicos são ligados a um radical orgânico através de um heteroátomo, como por exemplo, tri-etóxido-di-(2-etil-hexanoato) de nióbio(V) e o 2-etil-hexanoato de antimônio(III)) está em andamento, as nanopartículas são cobertas por material orgânico. Por essa razão, as propriedades podem sofrer variação dificultando seu uso em determinadas aplicações, ou seja, o material tende a solubilizar com o solvente,

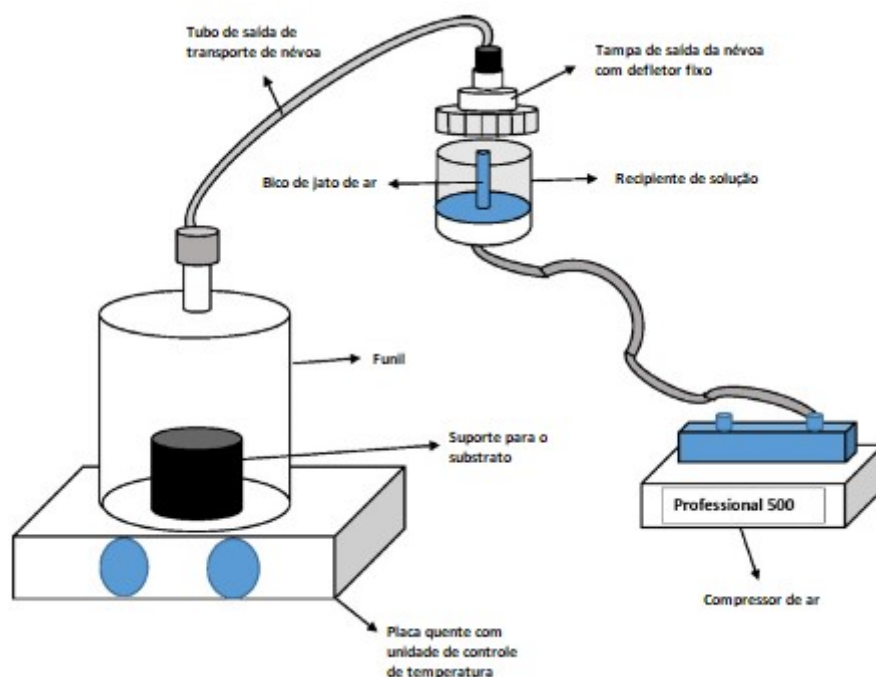


dificultando que o filme seja formado no sistema bifásico [42,43]. Além disso, quanto mais hidrofílico o material em questão for, maior a dificuldade de estabelecer uma formação de filme entre as interfaces.

### 3.3 Nebulização

A pirólise por *spray* pode ser descrita como o estágio no qual acontece a mudança química de determinada solução, decomposta por reação endotérmica, em filme sólido sobre o substrato. É uma técnica muito aplicada para síntese de óxidos transparentes e condutores em razão da sua fácil manipulação, deposição sem vácuo, vasta área de deposição e considerável economia em relação aos equipamentos utilizados no processo [44]. Esse método consiste na pulverização de uma mistura sobre um substrato aquecido, com intuito de formar um filme. Quando a névoa incide sobre o substrato, a sobreposição das gotículas produz o filme resultante no substrato. De maneira simplificada, esse sistema inclui: pulverizador, solução a ser depositada, substrato aquecido e equipamento de controle da temperatura [45].

No método de deposição de pirólise por *spray* nebulizador ou nebulização, o pulverizador na unidade convencional de pirólise por *spray* é trocado por um nebulizador, e consiste na produção de gotículas uniformes para deposição em determinado substrato. Através dessa pulverização, é possível obter filmes finos e homogêneos. O efeito Venturi ocorre em sistemas fechados, quando um fluido flui com velocidade constante através de um tubo uniforme. Em determinado ponto ocorre uma diminuição da pressão do fluido em razão do estreitamento do tubo, favorecendo a diminuição da pressão e o aumento da velocidade. É através do efeito Venturi criado pelo fluxo de ar comprimido que flui através do jato, que o líquido pode ser nebulizado, gerando aerossol (névoa). O defletor posicionado na ponta do jato, cria finas gotículas de aerossol ao mesmo tempo que bloqueia e devolve as grandes para o reservatório, realizando um fluxo contínuo para deposição da solução [46–48]. A pressão do ar comprimido, que passa pelo nebulizador que faz com que a névoa seja transportada através da mangueira que incide sob o substrato [47]. Na Figura 6 pode-se observar um exemplo esquemático deste método.



**Figura 6** - Diagrama esquemático do sistema de revestimento por *spray* do nebulizador a jato. Adaptado de [47].

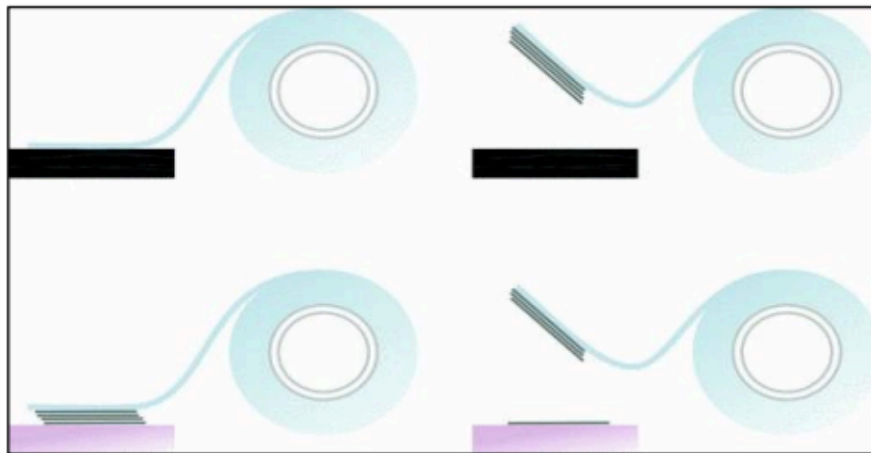
A principal vantagem deste método consiste na possibilidade de formação de filmes finos através de um sistema descomplicado, versátil e com custo acessível, fazendo com que não seja necessário a adição de reagentes orgânicos na solução a ser depositada [47]. Entretanto, para obter filmes finos do material, é necessário que as gotículas cheguem de imediato no substrato aquecido, evitando aglomeração ainda em líquido. Caso as gotículas sejam muito pequenas, elas tendem a vaporizar logo acima do substrato na reação homogênea, e as partículas se condensam formando cristais bem pequenos, levando a um precipitado de pó sobre o substrato [45].

### 3.4 Micro Clivagem Mecânica

A esfoliação mecânica foi a primeira técnica empregada para obtenção do grafeno, também muito conhecida como “método da fita adesiva”. Ela consiste na utilização de uma fita adesiva para esfoliar o grafite a fim de formar a nanoestrutura e transferi-la para um determinado substrato (veja a Figura 7), por exemplo o silício, revestido por uma camada de óxido de silício, que possui cerca de 300 nm ou 90 nm de



espessura [26,49]. Através desse método é possível obter-se uma boa distribuição de material, principalmente pelo fato de colar e descolar a fita no substrato, fazendo com que, camadas excedentes sejam removidas, resultando em um maior número de monocamadas do material no substrato. Todavia, esse método possui a desvantagem de não ser reproduzível para larga escala [26,50].



**Figura 7** - A técnica de clivagem micromecânica (método "Scotch-tape") para a produção de grafeno. Fileira superior: A fita adesiva é usada para clivar as camadas superiores de grafite de um cristal em massa do material. Parte inferior esquerda: A fita com flocos. Adaptada de [51].

#### 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Aqui serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, elas têm por objetivo oferecer informações específicas das amostras analisadas a fim de contribuir para uma melhor compreensão de suas características físicas e químicas. Cabe salientar que, o propósito deste texto não é orientar o leitor sobre a formação teórica minuciosa de cada técnica, mas sim fornecer informações suficientes para que o leitor consiga compreender os resultados apresentados neste trabalho.



#### 4.1 Microscopia de Força Atômica

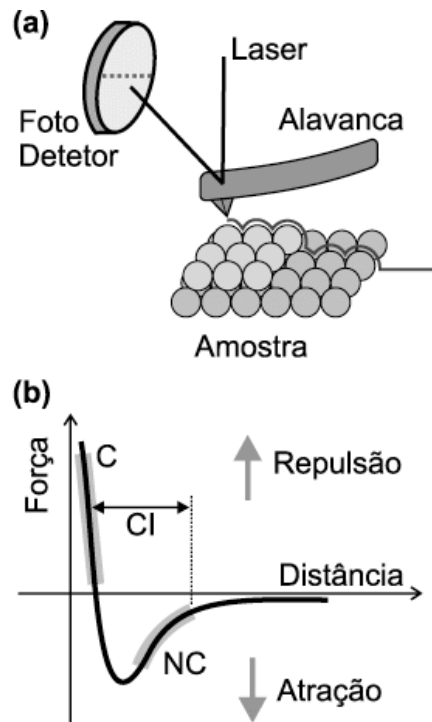
O surgimento do Microscópio de Varredura por Sonda no início dos anos 80 foi um marco importante na nanociência e na nanotecnologia. Essa técnica, conhecida como Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) foi de grande contribuição para o estudo e a manipulação de materiais em escala nanométrica [52].

Após o desenvolvimento do microscópio de tunelamento por varredura (STM), foram criados vários outros tipos de microscópios de varredura por sonda (SPMs), como o microscópio de força atômica (AFM), e o microscópio de força elétrica (EFM), dentre outros. Embora esses microscópios forneçam informações diferentes, como morfologia, condutividade elétrica, dureza e propriedades magnéticas, todos se baseiam no mesmo princípio de funcionamento, que é o monitoramento da interação entre a sonda e a amostra [52,53].

Conforme mencionado anteriormente, a técnica de AFM nos fornece informações sobre a amostra, como a morfologia de superfícies, propriedades magnéticas e elétricas, resistência mecânica, destacando o empilhamento de moléculas orgânicas [18,54]. A fim de obter essas informações, o microscópio funciona através da interação entre uma sonda bem pequena (aproximadamente 10 nm de diâmetro) disposta sobre uma alavanca (em torno de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento) que varre a amostra gerando imagens de topografia da mesma com resolução em escala nanométrica [55].

A interação entre a sonda e a amostra provoca mudanças na flexão da alavanca, devido às forças envolvidas. Existem várias forças que podem causar deflexão na alavanca, mas a força interativa medida pelo AFM é geralmente descrita qualitativamente como a força de Van der Waals. À medida que a sonda percorre a superfície da amostra, a flexão da alavanca é seguida por um fotodetector. Um computador transmite a mudança do sinal detectado convertendo em informações sobre a variação de altura da amostra, assim, é capaz de criar um mapa topográfico da superfície da amostra [54]. Nessa técnica, como no STM, o método não depende da correlação da matéria com a luz ou elétrons, mas sim da interação entre a sonda e a

amostra [53]. Abaixo (Figura 8) pode-se visualizar o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.



**Figura 8** - (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. Adaptada de [55].

As forças de interação presentes devido a interação entre a sonda e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância entre elas. Existem três modos de operação possíveis: o modo contato, que envolve uma interação repulsiva entre a sonda e a amostra; o modo de não contato, que envolve uma interação de atração entre elas; e o modo de contato intermitente, que alterna entre atraentes e repulsivos [54].



#### *4.1.1 Modo Contato*

O modo de contato do microscópio de força atômica se trata da relação entre a sonda e a amostra na região repulsiva da força, ou seja, permite uma resolução atômica bem localizada, porém as forças normais e laterais envolvidas no movimento entre a sonda e a amostra podem causar danos às superfícies, ainda mais se as amostras forem mais sensíveis [34]. Nesse sentido, pode-se conseguir imagens de alta resolução, em grau atômico, entretanto, o atrito entre a sonda e a amostra podem arruinar a amostra, produzindo resultados insatisfatórios [55]. Por isso, o cuidado dobrado é necessário, pois o modo de contato pode causar danos irreversíveis à amostra.

#### *4.1.2 Modo Não-Contato*

O modo de não-contato do microscópio de força atômica se refere àquele onde a sonda apenas sofre as forças atrativas da força, embora a sonda não entre em contato físico diretamente com a amostra, existe a interação atrativa entre a sonda e a amostra, ou seja, como a sonda está extremamente próxima da amostra, as forças de van der Waals são suficientes para alterar as propriedades vibracionais da sonda e levar informações sobre a topografia da amostra. Embora não danifique a amostra, o que torna uma vantagem deste modo, ele geralmente fornece uma resolução mais baixa e portanto é menos utilizado se comparado aos outros modos [34]. Cabe salientar que, como a sonda sofre forças de atração, essas devem ser controladas a fim de evitar danos à amostra [55]. Logo, esse modo é mais indicado para amostras sensíveis ou que não podem ser danificadas, porém pode não fornecer informações tão detalhadas se relacionada aos outros modos.

#### *4.1.3 Modo Contato Intermitente*

Com a finalidade de combinar as vantagens do modo de contato e do modo de não-contato foi desenvolvido o modo de contato intermitente (ou *tapping*). Nesse caso,



a sonda é submetida a oscilação com frequência próxima a frequência de ressonância, enquanto se aproxima da amostra. Durante a oscilação, a sonda passa por regiões atrativas e repulsivas em vários momentos, tocando a superfície de forma periódica. Logo, os danos são minimizados, pois preserva a informação localizada a fim de obter imagens de alta resolução sem forças laterais inconvenientes [34,55]. Esse é o modo mais utilizado e tem sido muito aplicado em pesquisas científicas, e portanto, é o modo utilizado neste trabalho.

#### **4.5 Microscópio Óptico**

O microscópio óptico utiliza luz visível (na faixa de 400 a 700 nanômetros) e um conjunto de lentes a fim de amplificar imagens de amostras pequenas, possibilitando que as amostras sejam visualizadas a olho nu de forma direta [56].

De forma simplificada, o funcionamento do microscópio óptico se dá pela luz proveniente de uma lâmpada halógena de tungstênio (lâmpadas incandescentes com filamento de tungstênio) ou de led, que é focada em um anel intitulado como condensador que está posicionado na frente de um anel específico. A luz que incide sobre a amostra pode ser desviada, retardada ou difratada. Geralmente é a luz difratada que é coletada pela objetiva a fim de formar a imagem final que visualizamos diretamente. Contudo, quando a luz incide na parte superior da amostra, a luz espalhada é coletada para formar a imagem [57].

#### **4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier**

Os espectrofotômetros FTIR são instrumentos precisos e possuem grande sensibilidade, dito isto, são capazes de identificar até pequenas quantidades de compostos orgânicos e inorgânicos de uma amostra. Além de ser uma técnica rápida, acessível, simples, e não destrutível [41,61]. Esta técnica também é utilizada em muitas áreas, como análises ambientais [59], indústrias farmacêuticas [60], etc. Cabe salientar



que, o FTIR tem a vantagem de fornecer informações sobre a amostra em diferentes estados físicos, como sólido e líquido [61], tornando-o uma escolha versátil e eficaz para utilização em pesquisas científicas.

Atualmente os instrumentos mais usados para análise da região do infravermelho são os espectrofotômetros com transformada de Fourier (FTIR). A transformada de Fourier consiste em um processo matemático que analisa o interferograma e seus componentes de frequência, com suas respectivas amplitudes correspondentes. Nesse sentido, essa técnica nos permite obter informações detalhadas sobre a estrutura molecular e composição química de uma amostra específica [62].

Os elementos básicos de um espectrofotômetro são: a fonte de radiação no infravermelho médio, um interferômetro de Michelson, e um divisor de feixe, constituído por um cristal KBr [62].

A técnica de espectrometria infravermelha é baseada na interferência de ondas. A radiação proveniente da fonte infravermelha é incidida sobre o interferômetro de Michelson e atravessando o espelho semi-prateado é dividida em duas partes deslocando-se por dois caminhos diferentes e perpendiculares entre si, sendo 50% de radiação transmitida, indo até o espelho fixo e 50% refletida, indo até o espelho móvel. No retorno ao divisor de feixe, essas se reorganizam, produzindo interferências construtivas e destrutivas, que são encaminhadas às células de ATR (reflexão total atenuada). Segundo a posição do espelho móvel pode-se obter a máxima interferência construtiva em uma dada frequência, permitindo que todas as frequências entre 650 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  assumam o máximo de interferência pelo menos uma vez. O sinal luminoso é capturado pelo detector fotossensível MCT, que converte o sinal em um interferograma. Por fim, utiliza-se da Transformada de Fourier para obter o espectro de absorção óptica infravermelha, que é uma função da intensidade de absorção em relação ao número de onda, diretamente relacionado à energia vibracional da molécula [62,63].

As faixas de frequências nos espectros vibracionais são únicas para cada molécula, e apresentam informações sobre a composição bioquímica da mesma. Os



picos do FTIR geralmente são finos e na maioria das vezes, representam a vibração de uma ligação química específica ou de um grupo funcional exclusivo da molécula [64].

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é muito utilizado para analisar a topografia de micro e nano estruturas de superfícies de materiais, como metais, rochas, polímeros, nanoestruturas, etc [65]. É muito empregada em várias áreas do conhecimento, pelo poder de fornecer informações sobre o objeto com até 300.000 vezes de magnificação, já que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, empregados no microscópio óptico tradicional [66].

As componentes de um MEV podem ser comparadas ao de um microscópio óptico tradicional, que apresenta uma fonte de luz, um conjunto de lentes condensadoras e objetivas. A diferença está na fonte de luz, na natureza das lentes e na forma de observação. No MEV, os elétrons saem da fonte, passam por uma série de lentes especiais até serem colimados em um fino feixe de elétrons, que é irradiado sobre a amostra em análise, ocasionando na interação dos elétrons com a amostra. Muitos aparelhos usam como fonte de elétrons, um filamento de Tugênio aquecido. Os sinais essenciais para formar a imagem no microscópio eletrônico de varredura são os elétrons secundários (SE) e os retroespalhados (BSE) que possuem mais energia que os elétrons secundários. Os sinais dos elétrons secundários possibilitam a visualização da topografia/morfologia de superfície da amostra, sendo incumbidos de fornecer imagens de maior magnificação. Os sinais dos elétrons retroespalhados representam o resultado de uma colisão elástica com o núcleo dos átomos, retornando em um ângulo próximo ao feixe incidente. O sinal BSE dá informação sobre a característica do material quanto à sua densidade, por exemplo, quando os elétrons atingem um material com números atômicos diferentes, os elétrons que atingem o material com número atômico maior, tendem a retroespalhar em maior número, formando um contraste entre os diferentes tipos de material. Por fim, a existência de raios X característicos de elementos presentes



na amostra concede informações qualitativas e quantitativas sobre a composição elementar da amostra [65,66].

#### 4.4 Espectroscopia no Ultravioleta Visível

A espectroscopia UV-vis é uma das técnicas mais utilizadas em pesquisas científicas, principalmente por duas razões: devido à precisão quantitativa de uma substância na fase líquida, sólida ou gasosa e pela caracterização das propriedades ópticas e eletrônicas de materiais. A maior viabilidade dessa técnica para precisão quantitativa se encontra na relação linear entre absorvância e a concentração do analito, permitindo análise rápida e fácil em um determinado comprimento de onda. Essas informações são importantes para quantificar constituintes, dopantes ou defeitos em um material, assim como possibilita o monitoramento em tempo real de “*feedbacks*” químicos do material em questão. Por ser uma técnica rápida e de alta sensibilidade, consegue controlar o crescimento de materiais em superfícies, ideal para práticas *in situ* [67].

Quando um feixe de luz incide sobre a amostra, parte dele é absorvido, outra parcela é transmitida e outra fração é refletida ou espalhada. A parcela absorvida irá depender do caminho óptico e da concentração da amostra. Nesse sentido, é a Lei de Beer que estabelece uma relação matemática entre associando a absorção da radiação com a concentração da solução e o caminho óptico [68].



## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Materiais utilizados

#### 5.1.1 Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno utilizado neste trabalho, foi sintetizado nas instalações do laboratório de Dispositivos e Caracterização Elétrica, grupo de pesquisa AND (Applied Nanomaterials & Devices). O processo de preparo (síntese) do material foi baseado no método de Hummers modificado. Para mais detalhes sobre a síntese podem ser visualizados na dissertação de mestrado de Caio Reis em [28].

#### 5.1.2 Nanofitas de Trióxido de Molibdeno ( $MoO_3$ )

As nanofitas de Trióxido de Molibdênio (NF@ $MoO_3$ ), utilizadas neste trabalho, também foram produzidas nas instalações do grupo de pesquisa AND. O preparo do material foi baseado na síntese hidrotérmica, realizada pela doutoranda Eynara Guerrieri do nosso grupo de pesquisa. Foram utilizados os reagentes heptamolibdato de amônio tetrahidratado da marca CRQ e ácido nítrico ( $HNO_3$ , 65%) da marca Dinâmica Química Contemporânea e Ltda., mais detalhes podem ser verificados em sua dissertação de mestrado [69].

### 5.2 Limpeza do Substrato

#### 5.2.1 Silício

O silício foi o substrato escolhido por ser um material semicondutor de alta pureza, permite a formação de camadas finas e homogêneas de outros materiais semicondutores sobre sua superfície e de fácil manuseio. Além disso, possui baixa rugosidade e a camada de óxido em sua superfície favorece a visualização de diferentes camadas de GO e sua visualização emprega apenas um microscópio óptico. Ademais, o



silício é interessante como substrato para medidas no AFM, devido a sua superfície atômica plana [52]. O substrato de silício foi clivado utilizando uma caneta de diamante para ter dimensões de 1x1 cm, preferencialmente.

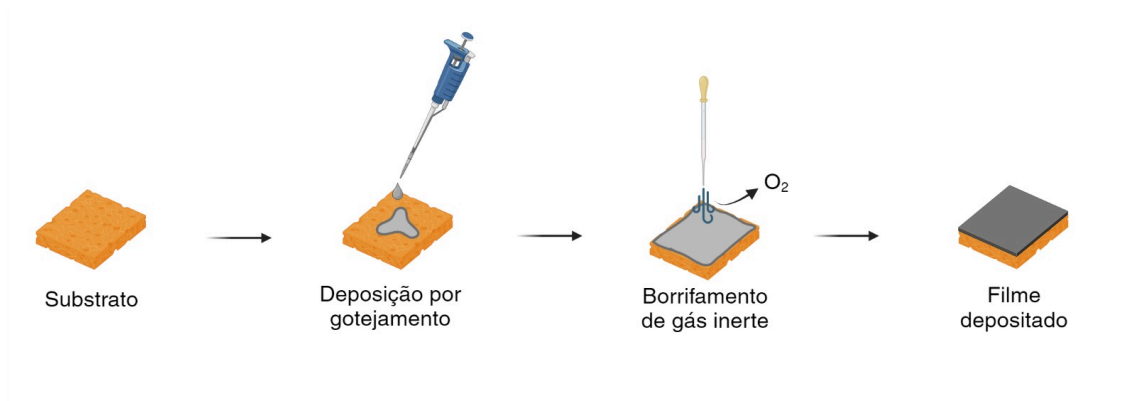
O procedimento de limpeza do substrato adotado consistiu em três etapas simples. Primeiro, os substratos foram imersos em acetona (dentro de um becker) e levados ao ultrassom de banho por 15 minutos. A segunda etapa consistiu em passar os substratos para um recipiente contendo álcool isopropílico, ao qual também foi levado ao ultrassom de banho por 15 minutos. Ao retirar o substrato da solução com isopropanol, foi removido o excesso de álcool e observado se havia alguma contaminação visível na superfície, na ausência de contaminação, os substratos foram armazenados em um recipiente limpo e seco até ser utilizado.

### **5.3 Deposição de Óxido de Grafeno e Nanofitas de Trióxido de Molibdênio**

#### *5.3.1 Deposição por Gotejamento*

Neste método de deposição, uma solução de GO com água foi preparada com concentração final de 8,15 mg/mL. A solução foi levada ao ultrassom de banho por 30 minutos, em seguida, utilizando uma micropipeta, uma gota da solução foi depositada em um substrato de silício.

Para remover qualquer excesso de solução no substrato, optamos por utilizar uma pipeta pasteur a fim de remover o excesso da mistura através de “sopros sequenciais” controlados. O mesmo processo foi realizado para as NF@MoO<sub>3</sub>, mas neste caso com uma concentração de 0,25 mg/mL compõem a solução. O modelo esquemático dessa técnica pode ser visualizado na Figura 9.



**Figura 9** - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através do da técnica de deposição por gotejamento. Fonte: própria autora.

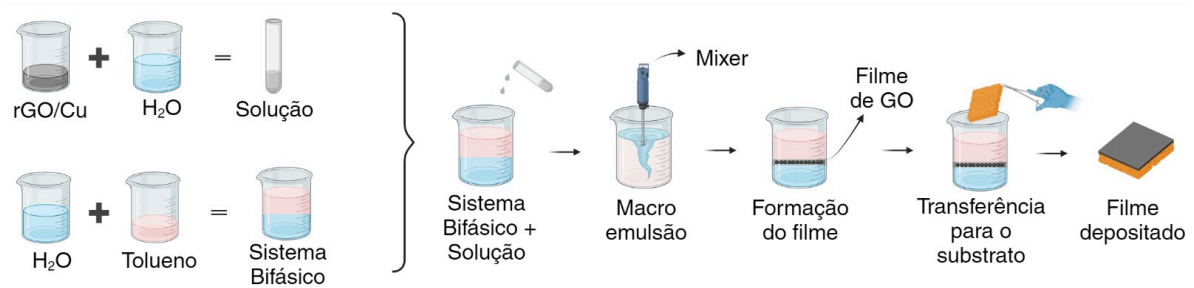
### 5.3.2 Deposição por Emulsão Bifásica

Neste procedimento, iniciamos a adição de uma solução com 20 mL de água deionizada contendo 15 mL de óxido de grafeno reduzido com cobre, dentro de um béquer. Essa solução foi submetida ao ultrassom de ponta, configurado da seguinte forma: amplitude 20%, ciclos de 15 segundos ligados e ciclos de 5 segundos desligados, durante um período total de 5 minutos. Durante esse processo, foi monitorado cuidadosamente se o líquido estava evaporando ou aquecendo.

Posteriormente, em um béquer de aproximadamente 250 mL, foi adicionada 50 mL de água e 25 mL de tolueno para obtenção da mistura bifásica e cerca de 2 mL de óxido de grafeno reduzido com cobre na concentração de 0,429 mg/mL foram adicionados. Utilizamos um mixer, para misturar de forma homogênea os líquidos envolvidos, logo, observamos a formação do filme entre a interface água e tolueno. Por fim, o substrato foi posicionado abaixo do filme na camada do líquido inferior (água), e retirado com certa inclinação em relação ao plano de separação bifásico, depositando o filme resultante entre as interfaces, no substrato de silício.

O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção da amostra de nanofitas de trióxido de molibdênio, a diferença foi o material utilizado. Nesta situação, foram utilizadas NF@MoO<sub>3</sub> em pó, diluídas de duas formas, uma com baixa concentração final (0,0625 mg/mL) e outra com alta concentração final de nanofitas (0,125 mg/mL) que haviam sido diluídas em 8 mL de água. Nesse caso, foram utilizados 3 mL dessa solução misturados com a mesma proporção de água e tolueno

descrito anteriormente. Ao final, foram obtidas duas amostras, com baixa e alta concentração de NF@MoO<sub>3</sub>, em substrato de silício, pelo método de deposição por emulsão bifásica. Observe o procedimento realizado através da Figura 10.



**Figura 10** - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através da técnica de deposição por emulsão bifásica. Fonte: própria autora.

### 5.3.3 Deposição por Nebulização

Iniciamos o experimento preparando uma solução de óxido de Grafeno com água deionizada que possui concentração final de 2,8 mg/mL. Em seguida, ajustamos o nebulizador, adicionando água deionizada até a marcação indicada. A solução de GO foi então introduzida no recipiente do nebulizador.

O nebulizador foi vedado, e um pequeno tubo foi acoplado a essa tampa juntamente com o separador. A operação do nebulizador ocorreu sob condições controladas, dentro da capela, garantindo que o conteúdo gerado, na forma de aerossol, fosse direcionado a um béquer que continha três substratos de silício. Este béquer estava posicionado sobre uma placa de aquecimento acoplada a um agitador magnético mantido a uma temperatura constante de 100°C.

Durante o experimento, investigamos o efeito do tempo de deposição, realizando deposições em três intervalos de tempo diferentes: 20 minutos, 40 minutos e 50 minutos. Como resultado, obtivemos 3 amostras realizadas com deposição por nebulização com diferentes tempos de deposição.

O procedimento com as nanofitas de trióxido de molibdênio foi similar, a diferença foi a concentração utilizada, já que utilizamos elas em pó, logo foi preparada a



mistura de 1 mg de NF@MoO<sub>3</sub> para 1 mL de água deionizada. O restante do processo foi repetido. O modelo esquemático dessa técnica é mostrado na Figura 11.



**Figura 11** - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através da técnica de deposição por nebulização. Fonte: própria autora.

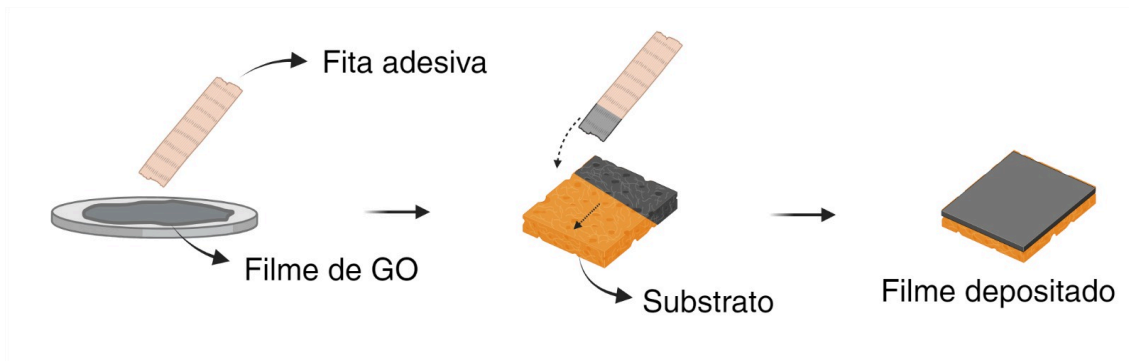
#### 5.3.4 Deposição por Micro Clivagem Mecânica

Nesse caso, para a produção do filme para deposição, utilizamos a técnica de filtração a vácuo por meio de um funil de filtração de 1000 mL através de uma bomba modelo 131B tipo 2VC, onde o material é obtido através do resultante da solução de 100 mL de água e 0,75 mL de GO com concentração de 2 mg/mL, colocada em um funil e filtrado através de uma membrana porosa. A bomba de vácuo produz pressão suficiente fazendo com que o solvente passe pelos poros da membrana, prendendo o material nela, que após seca, forma um filme fino. Essa membrana pode ser vista como uma barreira que divide as faces dos dois componentes, a fim de separá-los.

Após esse processo, foi utilizada uma fita adesiva para esfoliar o filme resultante na membrana e grudar essa fita com o filme, no substrato de silício. Quando esfoliado aproximadamente 10 vezes, o filme contido na fita adesiva é suficiente para continuar apenas grudando no substrato, e esse processo de grudar e desgrudar, foi realizado aproximadamente 50 vezes. Ao final, temos a deposição por micro clivagem de um filme preparado pelo método de filtração á vácuo.

Para as nanofitas de MoO<sub>3</sub> o processo é similar, a diferença é que as nanofitas estão em pó, então só é feito o processo de despejar uma quantidade pequena do material na fita adesiva e grudar e desgrudar essa fita no substrato de silício por

aproximadamente 50 vezes. Assim, também obtemos uma amostra de NF@MoO<sub>3</sub> depositada pela técnica de micro clivagem. Verifique esse procedimento na Figura 12.



**Figura 12** - Modelo esquemático da deposição de filmes finos através da técnica de deposição por micro clivagem mecânica. Fonte: própria autora.

#### **5.4 Caracterização dos materiais e das amostras de Óxido de Grafeno e Nanofitas de Trióxido de Molibdênio**

A caracterização dos materiais foram realizadas através das técnicas: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) equipamento da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) equipamento da marca PerkinElmer e modelo Lambda 265, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipamento da marca JOEL modelo JSM-6380LV. Após as deposições terem sido realizadas, a caracterização das amostras foi feita a partir do microscópio óptico (MO) da marca Biotika modelo CMOS-10.0 e depois no microscópio de força atômica (AFM) da marca AFMWorkshop, modelo TT2-AFM.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 Caracterização dos Materiais**

Para iniciar a caracterização dos materiais, foi necessário proceder com a secagem do GO em fase líquida a fim de obtermos GO em pó. O composto em estado

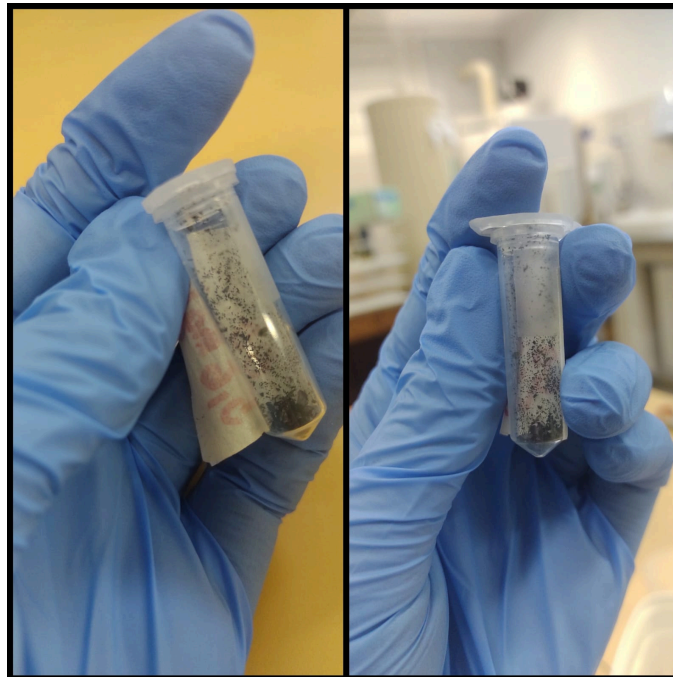


sólido foi utilizado nas análises FTIR com módulo ATR e no MEV, que nos permite uma visualização mais detalhada da estrutura do material estudado. Na Figura 13 pode-se observar o processo de secagem do GO. Foi colocado 1 mL de GO com concentração 5,6 mg/mL em uma placa de petri e inserido na estufa de secagem e esterilização, marca Fanem, Modelo 315 SE a 80°C por 1 hora. Após seco, o material foi “raspado” a fim de obter o composto em pó. O processo de secagem foi o mesmo para as nanofitas de MoO<sub>3</sub>.



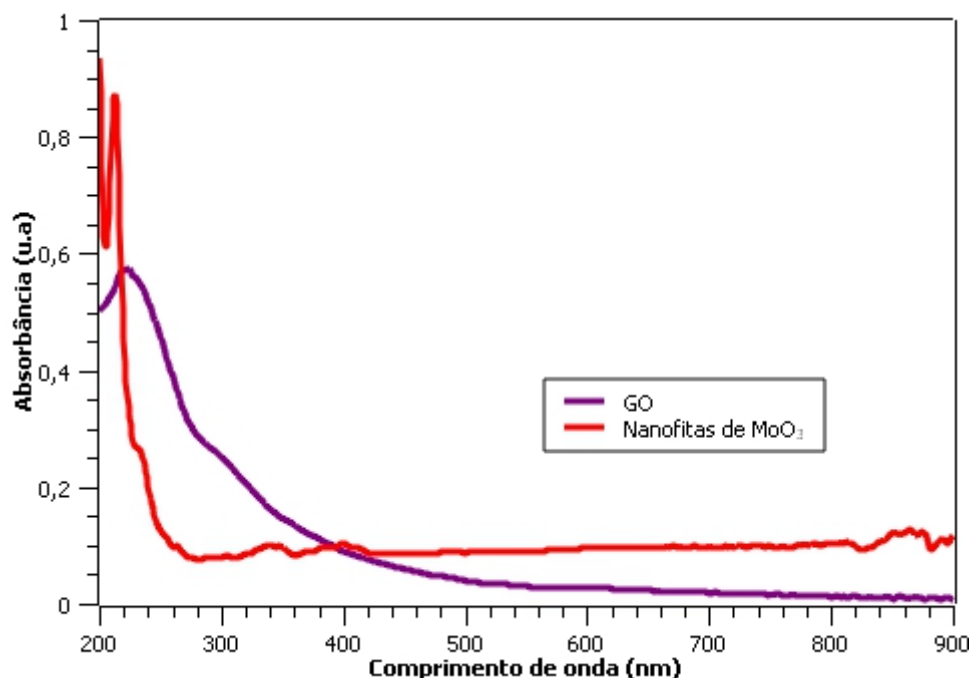
**Figura 13** - Processo de Secagem do Óxido de Grafeno, mudança de estado líquido para sólido.  
Fonte: própria autora.

Na Figura 14 pode-se observar o material em pó, pronto para ser utilizado nas análises.



**Figura 14** - Óxido de Grafeno em estado sólido, em pó, pronto para ser utilizado. Fonte: própria autora.

O UV-vis nos dá uma ideia geral do composto analisado, nesse caso o óxido de grafeno diluído em água possui concentração final de 0,175 mg/mL. Já as NF@MoO<sub>3</sub> também diluídas em água possuem concentração de 0,0625 mg/mL.



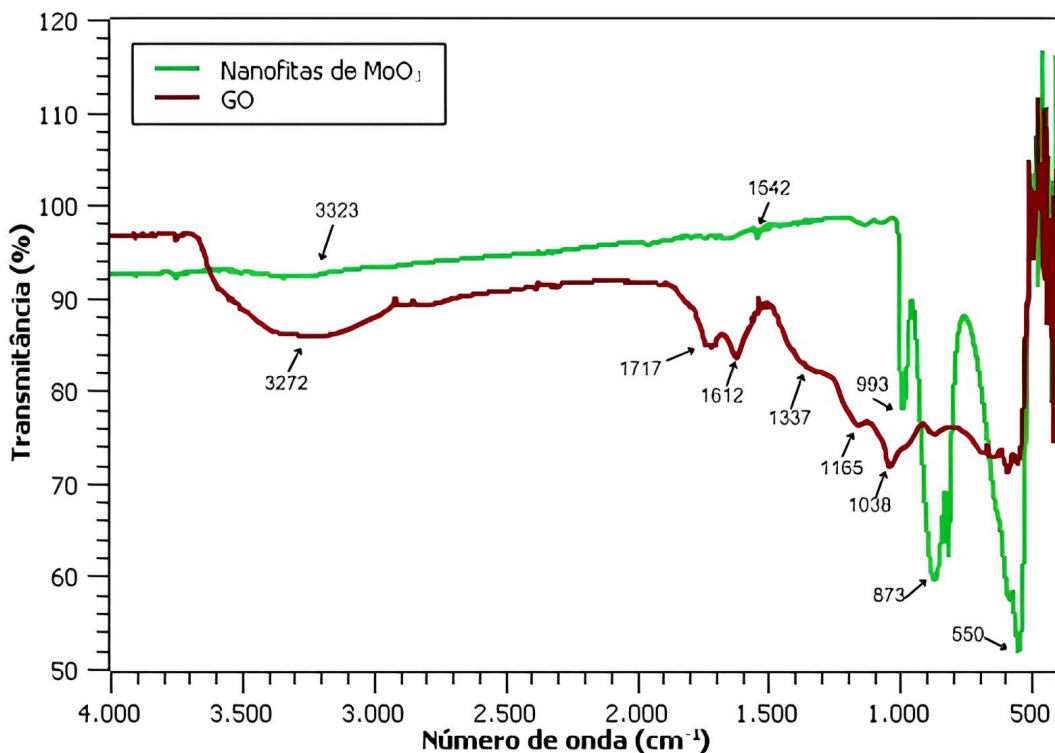
**Figura 15** - UV-vis do óxido de grafeno e das nanofitas de trióxido de molibdênio utilizadas nesse trabalho, ambos materiais diluídos em água com concentração final de 0,175 mg/mL e 0,0625 mg/mL, respectivamente. Fonte: própria autora.

Na Figura 15 pode-se observar que o espectro referente ao óxido de grafeno disperso em água, que possui uma única banda de intensidade baixa nos comprimentos de onda entre 200 a 300 nm. Nesse sentido, através da banda de intensidade (pico) em 230 nm podemos diferenciar GO de poucas camadas (1-3 camadas) daquelas contendo muitas camadas (4-10 camadas). Óxido de Grafeno de poucas camadas demonstra um pico único em 230 nm, diferentemente daqueles com múltiplas camadas, que exibe um “ombro” em 230 nm, portanto pode-se ter a análise qualitativa das dispersões de GO. Quanto maior a quantidade de camadas, a intensidade do “ombro” do GO tende a diminuir [70,71]. Além disso, esses resultados indicam em geral uma transição de um orbital não ligante para o  $\pi^*$  (ligantes) devido a estrutura eletrônica desse material, indicando ainda que pode conter um átomo de oxigênio, hidrogênio e enxofre [70]. Já o MoO<sub>3</sub> apresenta aparentemente duas bandas de intensidade média entre 200 a 300 nm que também indicam a presença de uma transição de um orbital não ligante para o  $\pi^*$  (ligantes). Além disso, o espectro de absorção óptica



das nanofitas indica ainda uma intensa absorção centralizada no ultravioleta da região, isso se dá em razão da transição carregada de  $\text{MoO}_6$ , os octaedros de molibdênio [72].

A Figura 16 nos mostra a investigação do espectro infravermelho para a solução de óxido de grafeno e as nanofitas de trióxido de molibdênio. Para o GO, as bandas de absorção em  $3272\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença dos grupos Hidroxi (*O-H stretching*). Em  $1717\text{ cm}^{-1}$  se refere aos grupos Carboxyl/Carbonyl ( $\text{C=O}$ ), em  $1612\text{ cm}^{-1}$  aos grupamentos aromáticos ( $\text{C=C stretching}$ ). Já em  $1337\text{ cm}^{-1}$  demonstra a presença do grupo Carboxy ( $\text{C-O}$ ), além de em  $1165\text{ cm}^{-1}$  ao grupo Epoxy ( $\text{C-O}$ ) e  $1038\text{ cm}^{-1}$  ao grupo Alkoxy ( $\text{C-O}$ ). A existência desses grupos funcionais nos indica que o grafite foi oxidado, obtendo um espectro FTIR típico de GO [28,73].



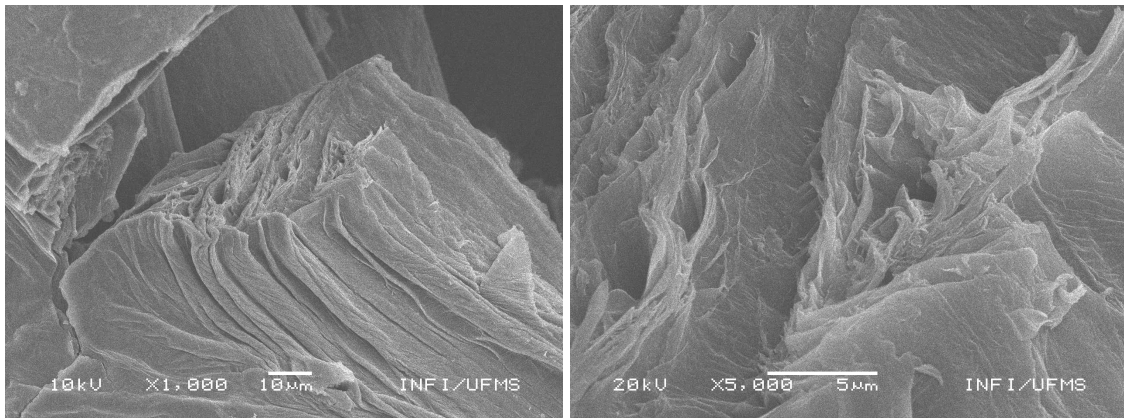
**Figura 16** - FTIR do Óxido de grafeno e Nanofitas de Trióxido de Molibdênio utilizadas nesse trabalho. Fonte: própria autora.

No que diz respeito às  $\text{NF@MoO}_3$ , as duas bandas em  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $873\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos principais modos de vibração em razão do *stretching* simétrico



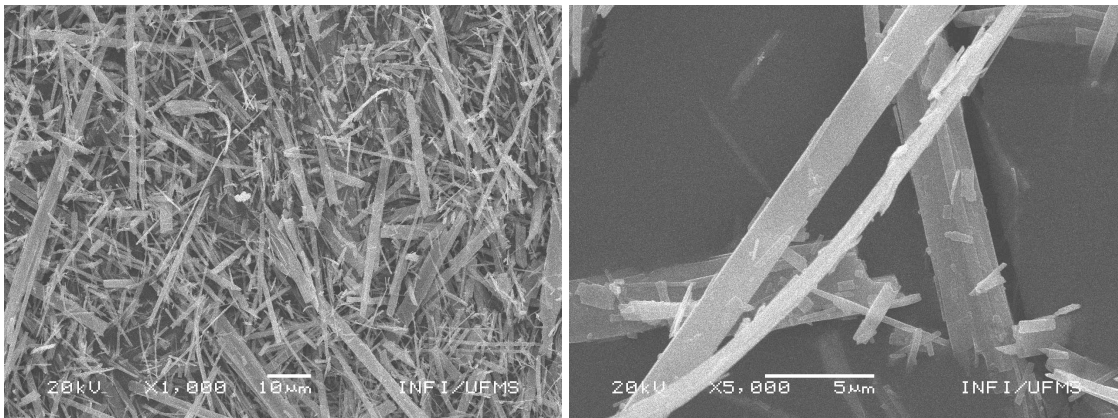
(O=Mo) e anti simétrico (Mo-O-Mo), respectivamente [74]. A presença dos picos 3323  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupamento hydroxyls (-OH) e 1542  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às vibrações moleculares em  $\text{H}_2\text{O}$  [75].

Para visualizar características morfológicas do material através da microscopia eletrônica de varredura, o GO em pó foi depositado em fita de carbono diretamente, Figura 17. Seguindo o mesmo procedimento, as  $\text{NF@MoO}_3$  depositadas em pó podem ser observadas na Figura 18. Alternativamente, as nanofitas foram diluídas em água e depositadas por *drop casting* no suporte (Figura 19).

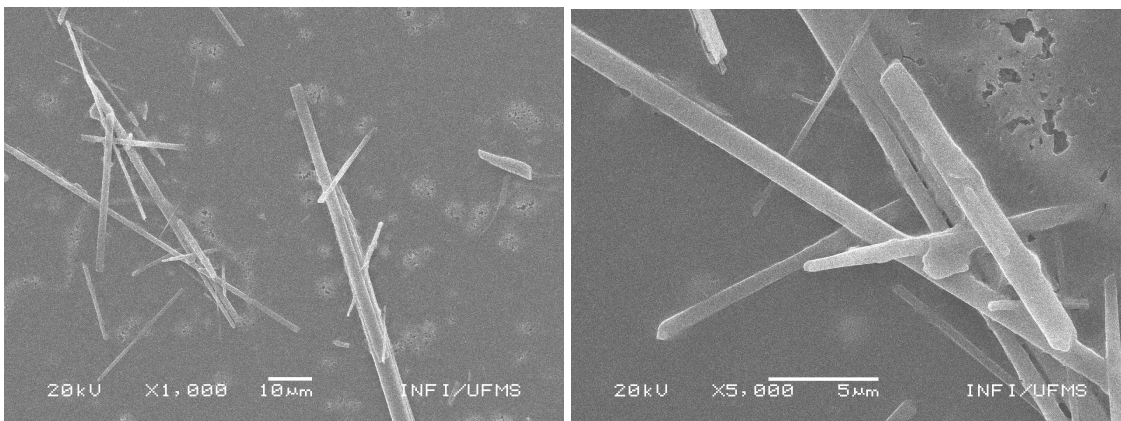


**Figura 17** - Imagens de MEV da amostra contendo GO em pó, com as magnificações: 1000 X e 5000 X, respectivamente. Fonte: MULTILAM-INFI-UFMS.

A Figura 17 mostra a morfologia típica do GO com muitas camadas, porém, não é possível observar o tamanho dos flocos de GO.



**Figura 18** - Imagens de MEV da amostra contendo nanofitas de MoO<sub>3</sub> em pó, com as magnificações: 1000 X e 5000 X, respectivamente. Fonte: MULTILAM-INFI-UFMS.



**Figura 19** - Imagens de MEV da amostra contendo nanofitas de MoO<sub>3</sub> diluída em água, com as magnificações: 1000 X e 5000 X, respectivamente. Fonte: MULTILAM-INFI-UFMS.

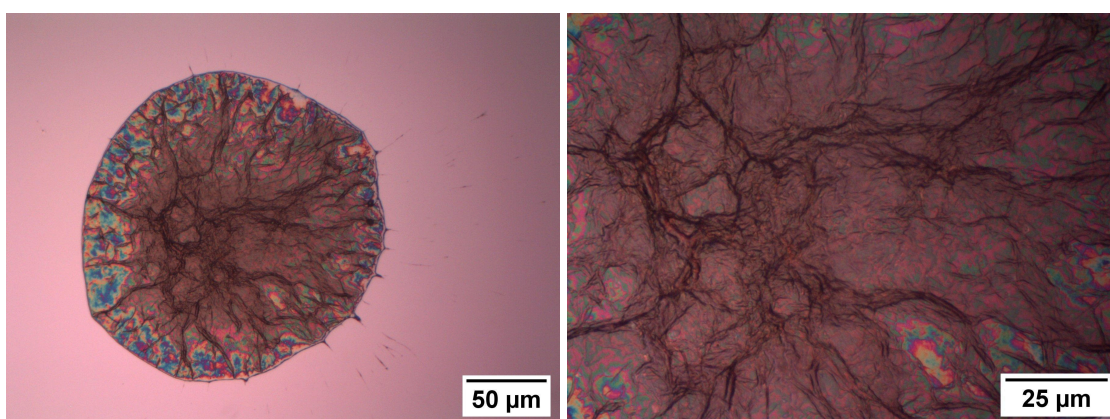
As Figuras 18 e 19 mostram a morfologia esperada das NF@MoO<sub>3</sub>, enfatizando um material composto integralmente por nanofitas. Na Fig. 18 é possível observar que temos nanofitas de larguras e comprimentos variados. Quando o material é disperso em água (Figura 19), uma menor quantidade de material é visualizado e pode-se encontrar nanofitas isoladas.



## 6.2 Deposição por gotejamento

A observação por microscopia óptica foi utilizada para todas as técnicas de deposição. Começando com a deposição por gotejamento do GO, veja a Figura 20.

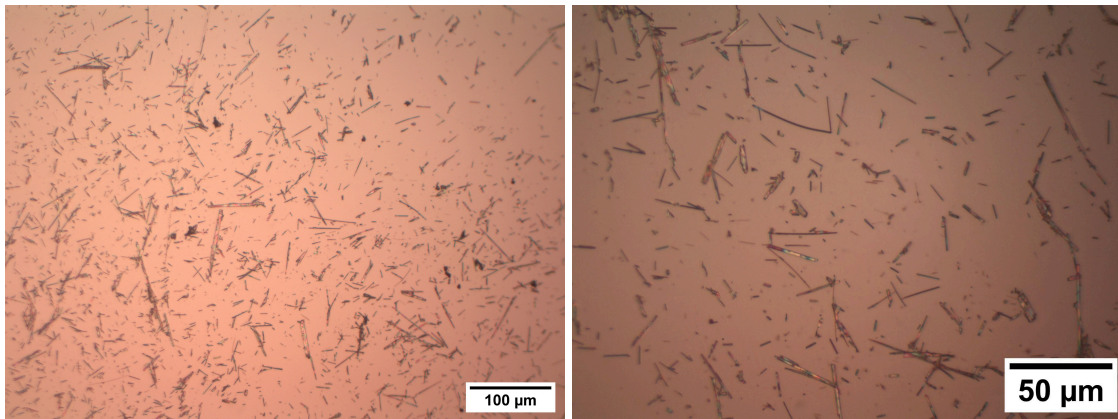
A microscopia óptica nos permite identificar regiões de monocamadas e múltiplas camadas de GO. Apesar das folhas de grafeno serem visíveis, a técnica por gotejamento deixa vestígios de água ou ruídos de interferência que atrapalham uma melhor visualização apenas do material estudado. Outro fator importante é que não foram observados no substrato uma quantidade significativa de GO, possivelmente isso se deve ao fato do substrato de silício ser hidrofóbico e o GO pode ter sido carregado juntamente com a água no processo de secagem por fluxo de gás.



**Figura 20** - Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por gotejamento sob substrato de silício, com as lentes de 20X e 50X, respectivamente. Fonte: própria autora.

É possível observar que as folhas de GO foram depositadas na superfície do silício e apresentam uma certa textura de folha “enrugada”.

A Figura 21 mostra micrografias das NF@MoO<sub>3</sub> através da deposição por gotejamento. Nela, pode-se visualizar a presença de uma grande quantidade de nanofitas de MoO<sub>3</sub>, tanto espalhadas, quanto sobrepostas umas às outras. Neste caso, as NF@MoO<sub>3</sub> não tem uma afinidade tão grande com a água, precipitando rapidamente após alguns segundos.

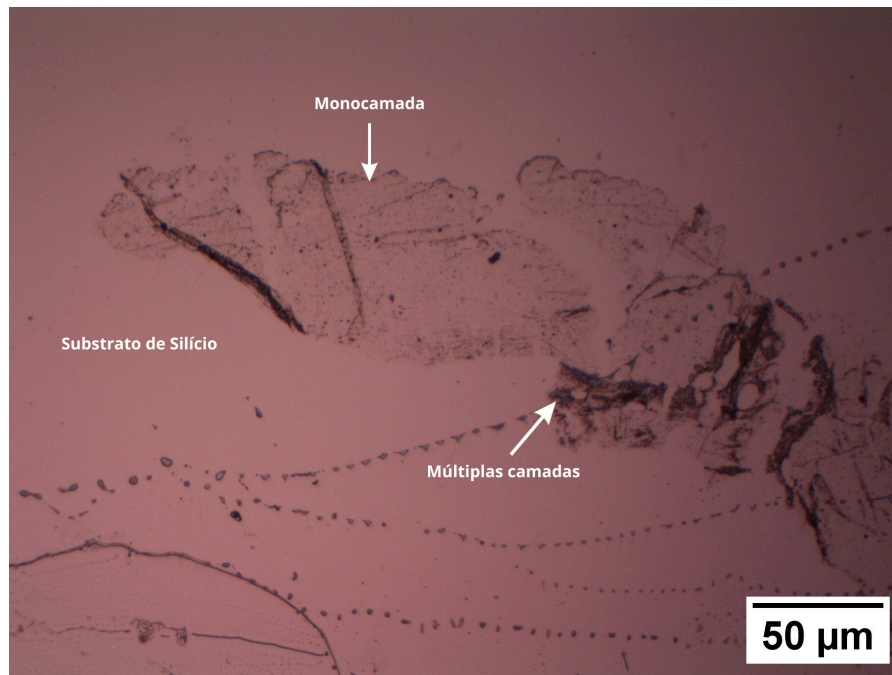


**Figura 21** - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de  $\text{MoO}_3$ , através da deposição por gotejamento sob substrato de silício, com as lentes de 20X e 50X, respectivamente. Fonte: própria autora.

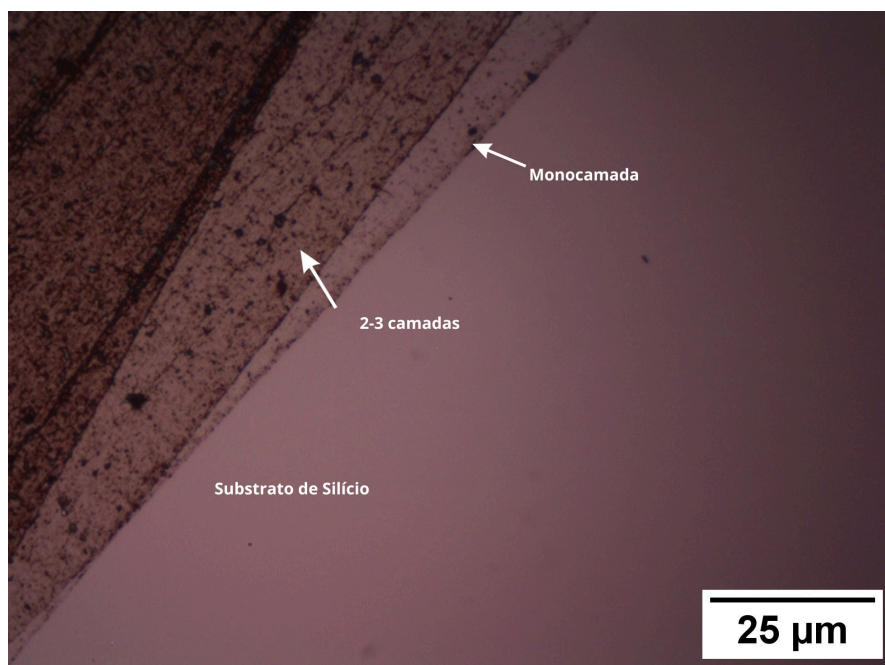
Ao analisar os dois resultados com esta técnica de deposição por gotejamento em substrato hidrofóbico, usando água como solvente, é que a afinidade do nanomaterial com a água é determinante para se obter uma deposição com boa distribuição de material.

### 6.3 Deposição por Emulsão Bifásica

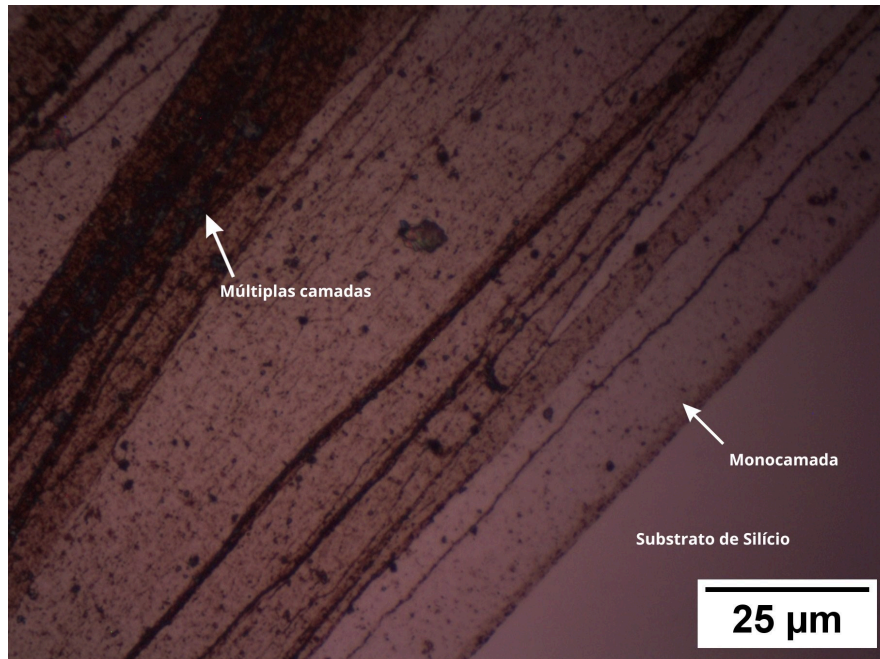
Para esta técnica de deposição o óxido de grafeno foi reduzido previamente, obtendo o rGO que é hidrofóbico e tende a se estabilizar entre as camadas das superfícies de tolueno e água. Nas Figuras 22 a), b), c) e d) pode-se observar a presença do rGO de forma clara, com camadas bem definidas, onde, as mudanças de contraste indicam a presença de monocamada ou múltiplas camadas de rGO.



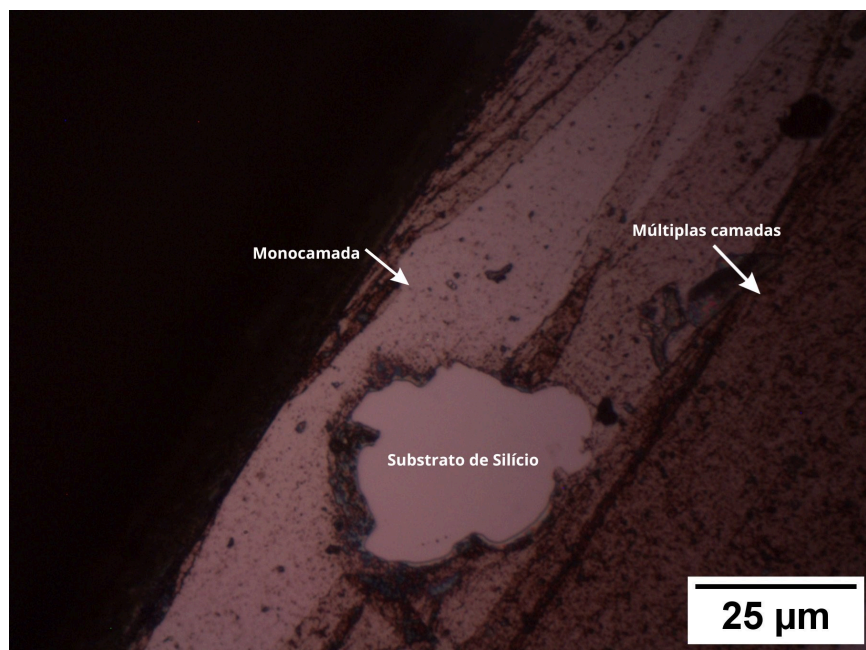
**Figura 22 - a)** Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.



**Figura 22 - b)** Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.



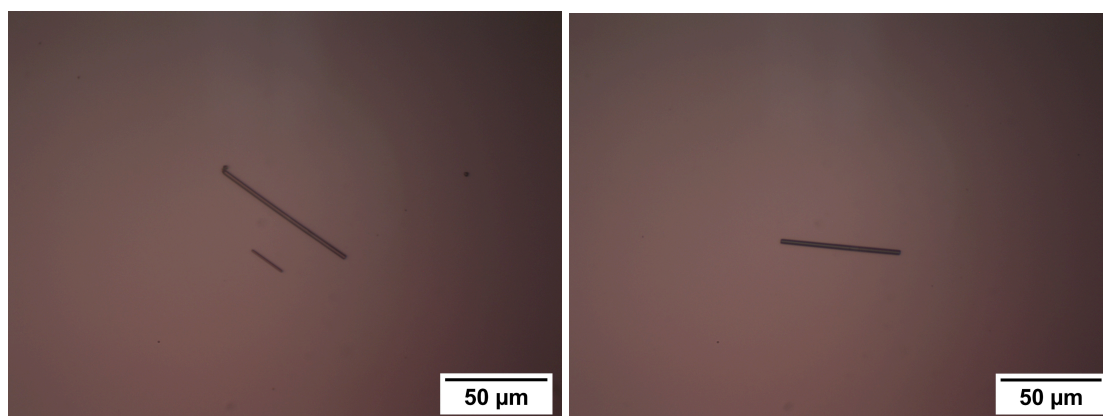
**Figura 22 - c)** Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.



**Figura 22 - d)** Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno reduzido com cobre através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com a lente de 50X. Fonte: própria autora.

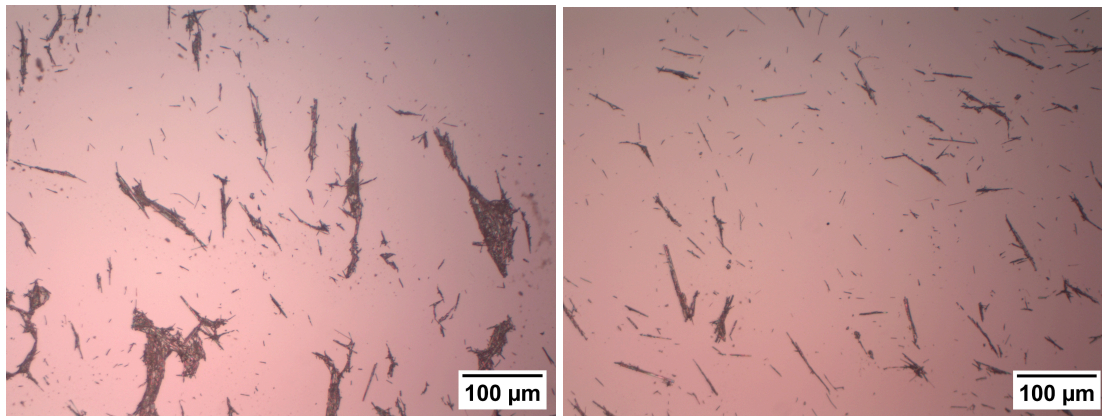


As nanofitas de  $\text{MoO}_3$  depositadas através de emulsão bifásica ocorreram de duas formas, com baixa e alta concentração de nanofitas, a fim de analisarmos o efeito da concentração do material. A Figura 23 apresenta as nanofitas quando utilizada uma baixa concentração de  $\text{MoO}_3$  (0,0625 mg/mL) na mistura. Ou seja, nota-se a presença de poucas nanofitas, mas com caráter e estrutura bem definida.



**Figura 23** - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de  $\text{MoO}_3$  com baixa concentração através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com as lentes de 50X. Fonte: própria autora.

Já no caso de alta concentração de nanofitas (0,125 mg/mL) apresentadas na Figura 24, pode-se observar a presença de uma maior quantidade de  $\text{NF@MoO}_3$  e estão mais sobrepostas e agrupadas. Ainda assim, é possível encontrar nanofitas isoladas em algumas regiões.

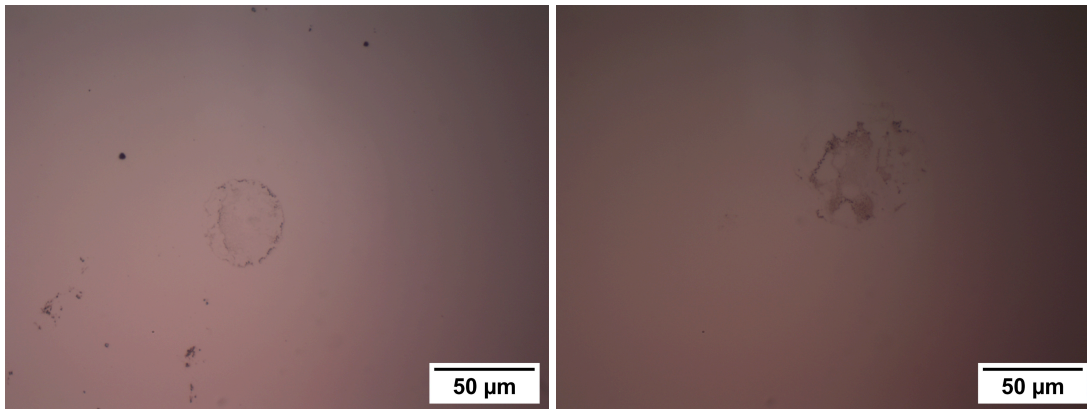


**Figura 24** - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de  $\text{MoO}_3$  com alta concentração de  $\text{MoO}_3$  através da deposição por emulsão bifásica sob substrato de silício, com as lentes de 50X. Fonte: própria autora.

#### 6.4 Deposição por Nebulização

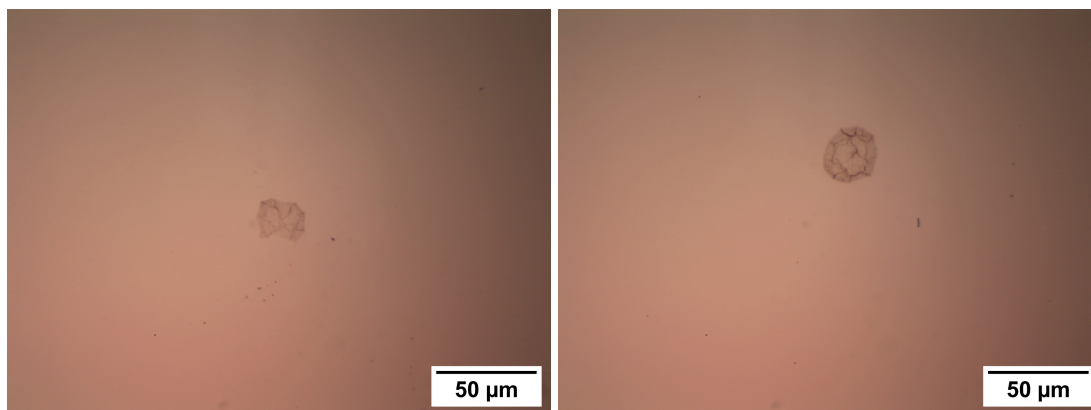
Para esta técnica, a deposição foi investigada observado o efeito do tempo de deposição, assim, os substratos foram retirados após os três intervalos de tempo: 20 minutos, 40 minutos e 50 minutos.

Inicialmente, deixamos a deposição ocorrendo por 20 minutos, e notamos através da Figura 25, o aparecimento de poucas e finas camadas de óxido de grafeno. Como essas gotas eram difíceis de encontrar, não foi possível realizar a contagem das mesmas.



**Figura 25** - Micrografias ópticas do GO através da deposição por nebulização sob substrato de silício após 20 minutos de deposição e lente de 50X. Fonte: própria autora.

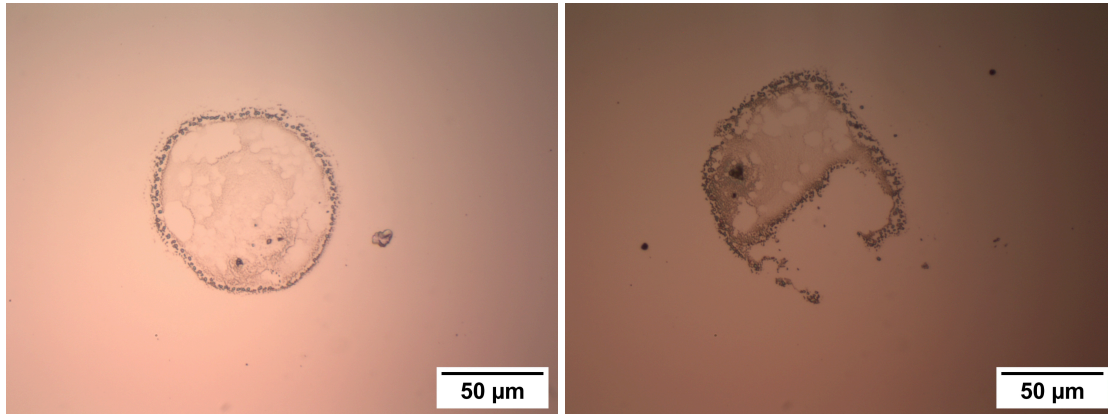
O segundo resultado da deposição com 40 minutos de duração pode ser visto na Figura 26. Neste caso, as camadas são bem definidas, ou seja, indicam a existência de um ou mais flocos de GO. A distribuição de GO no substrato ainda é não uniforme e bem dispersa.



**Figura 26** - Micrografias ópticas do GO através da deposição por nebulização sob substrato de silício com tempo de 40 minutos e lente de 50X. Fonte: própria autora.

O último substrato, após deposição de 50 minutos, pode ser visto na Figura 27. Aqui, toda a solução já havia sido nebulizada, e pode-se verificar uma diferença de contraste, que representa a presença de GO no substrato. Os três substratos foram

posicionados para receber a névoa com GO, porém, após 50 minutos, esperava-se uma maior concentração de GO ou até mesmo um filme fino, o que não ocorreu. Assim, esta amostra possivelmente não estava recebendo a mesma quantidade de névoa de GO.

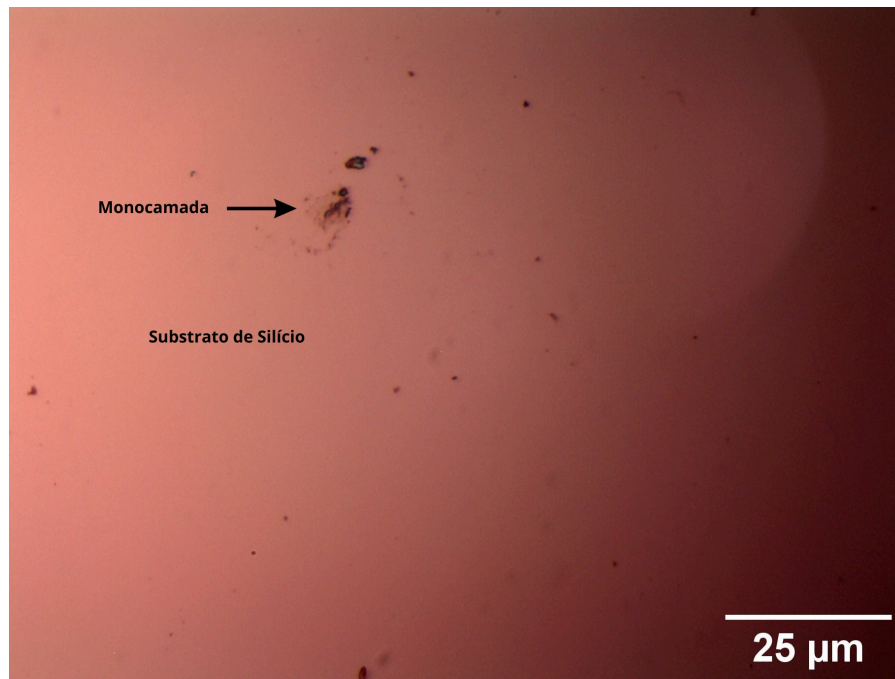


**Figura 27** - Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por nebulização sob substrato de silício, com tempo de 50 minutos e lente de 50X. Fonte: própria autora.

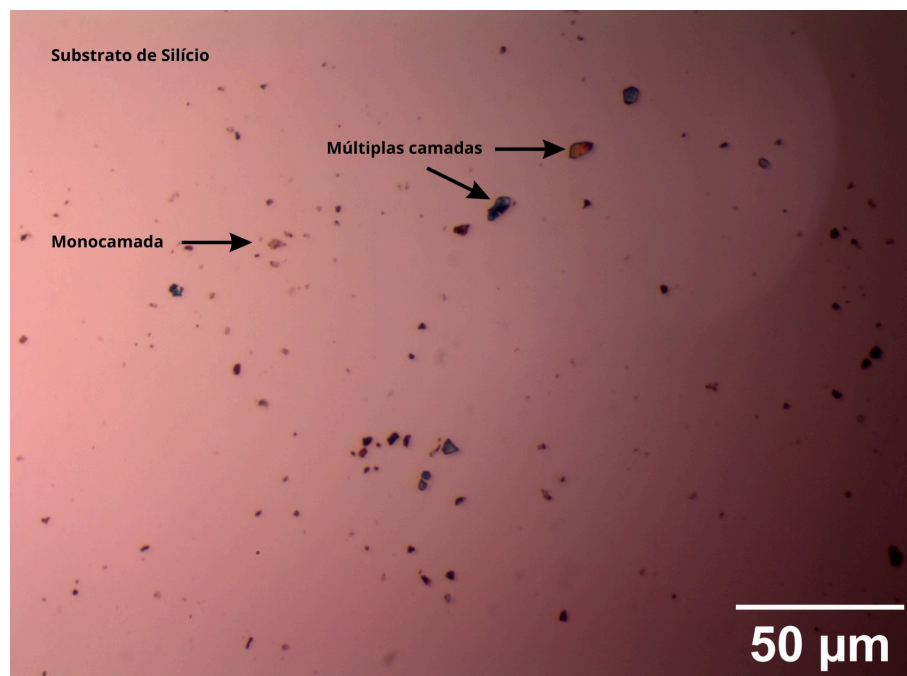
Não houveram nanofitas visíveis através da deposição por nebulização no substrato de silício. Além disso, foram utilizados, um total de 8 mL de solução de GO na concentração de 5,6 mg/mL. A não obtenção de um filme de GO indica que outros parâmetros devem ser investigados para que a névoa de GO seja depositada no substrato.

### 6.3 Deposição por Micro Clivagem Mecânica

A Figura 28 mostra micrografias do resultado da deposição por micro clivagem mecânica do GO.



**Figura 28 - a)** Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por micro clivagem mecânica sob substrato de silício, com lente de 50X. Fonte: própria autora.

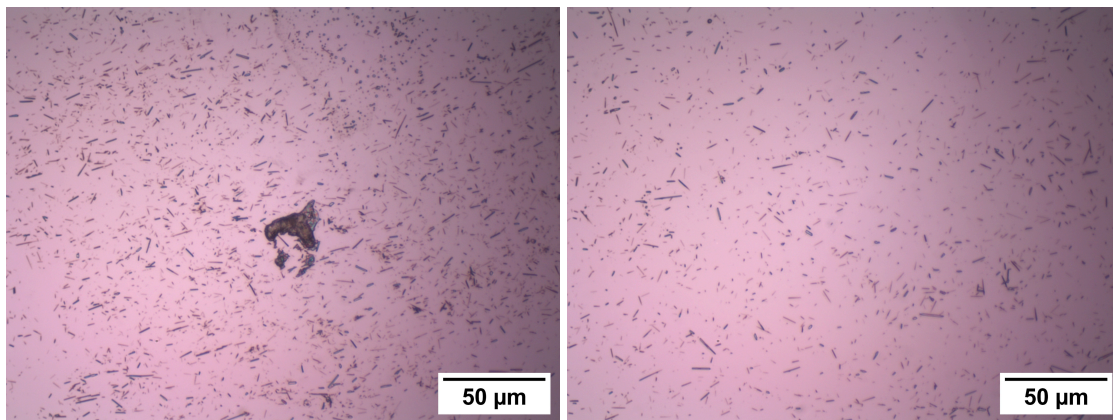


**Figura 28 - b)** Micrografias ópticas da amostra de óxido de grafeno através da deposição por micro clivagem mecânica sob substrato de silício, com lente de 50X. Fonte: própria autora.



Pode-se observar na Figura 28 a) e b), a presença de monocamadas de GO conforme indicados, bem como regiões com a presença de múltiplas camadas de GO, evidenciadas pela mudança de contraste entre o composto estudado e o substrato. Sabemos que esta é uma técnica bastante usada para se obter monocamadas de óxido de grafeno em substratos de silício. Assim, podemos afirmar que a técnica tem se mostrado muito promissora, e em virtude do pouco tempo de trabalho, ela ainda não pôde ser aprimorada aqui.

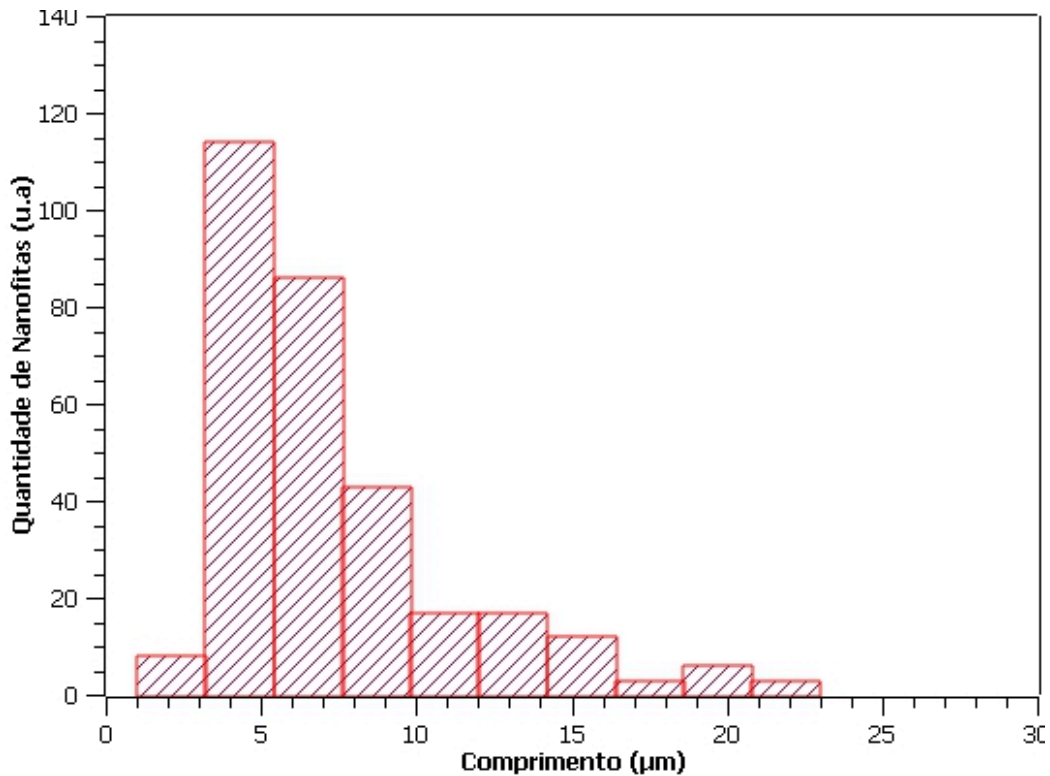
A Figura 29 evidencia micrografias das NF@MoO<sub>3</sub> após deposição por micro clivagem.



**Figura 29** - Micrografias ópticas da amostra de nanofitas de MoO<sub>3</sub> através da deposição por micro clivagem sob substrato de silício, com lente de 50X. Fonte: própria autora.

Neste caso, é possível notar a presença de muitas nanofitas, bem distribuídas, com um grande número de estruturas isoladas, além disso, com pouca presença de interferência quando comparada com a deposição por gotejamento.

Em razão desse resultado, foi possível realizar uma identificação estatística quanto ao comprimento das nanofitas. Utilizando o software ImageJ foram analisadas 300 nanofitas presentes na Figura 29. Um histograma pode ser visualizado na Figura 30.



**Figura 30** - Quantidade de Nanofitas de  $\text{MoO}_3$  em função do comprimento das nanofitas ( $\mu\text{m}$ ).  
Fonte: própria autora.

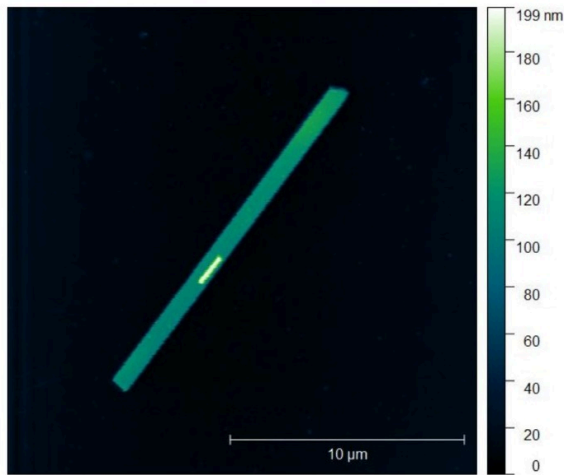
Existe uma maior quantidade de nanofitas com comprimento entre 3 e 10  $\mu\text{m}$ . Uma boa distribuição de nanofitas e com comprimento na faixa de 3-10  $\mu\text{m}$  é um excelente indicativo de que será fácil encontrar uma nanofita isolada ao levar uma amostra preparada desta forma para o AFM.

Infelizmente não houve identificação estatística dos tamanhos dos flocos de óxido de grafeno pois em nenhum dos nossos testes tivemos muitos flocos visíveis a fim de fazer a contagem.

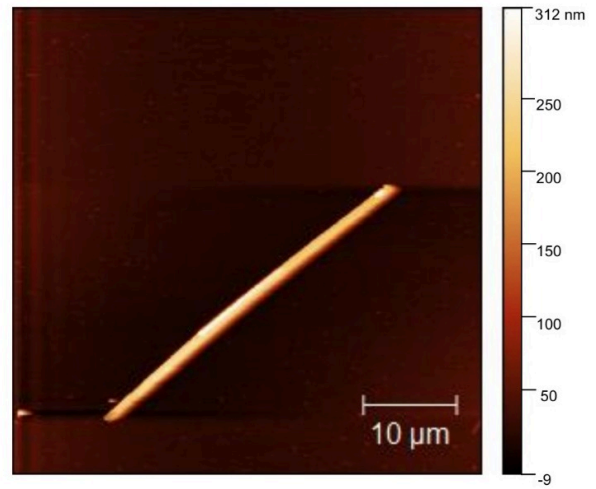
Na Figura 31, 32 e 33 temos imagens tratadas através do software Gwyddion coletadas através da análise da amostra através do AFM, pela deposição por micro clivagem das nanofitas de trióxido de molibdênio.



a)



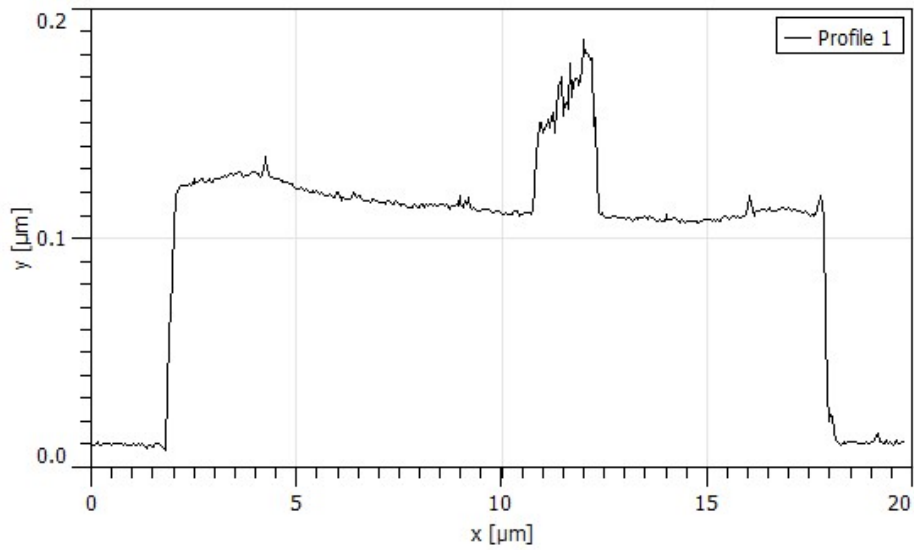
b)



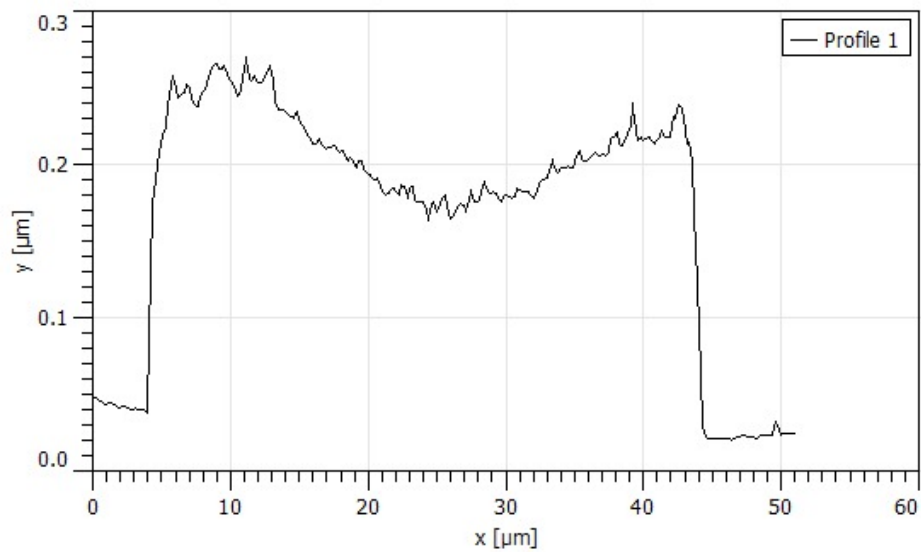
**Figura 31** - Imagem bidimensional de topografia da amostra obtida pela deposição por micro clivagem das nanofitas de trióxido de molibdênio. Fonte: própria autora.



a)



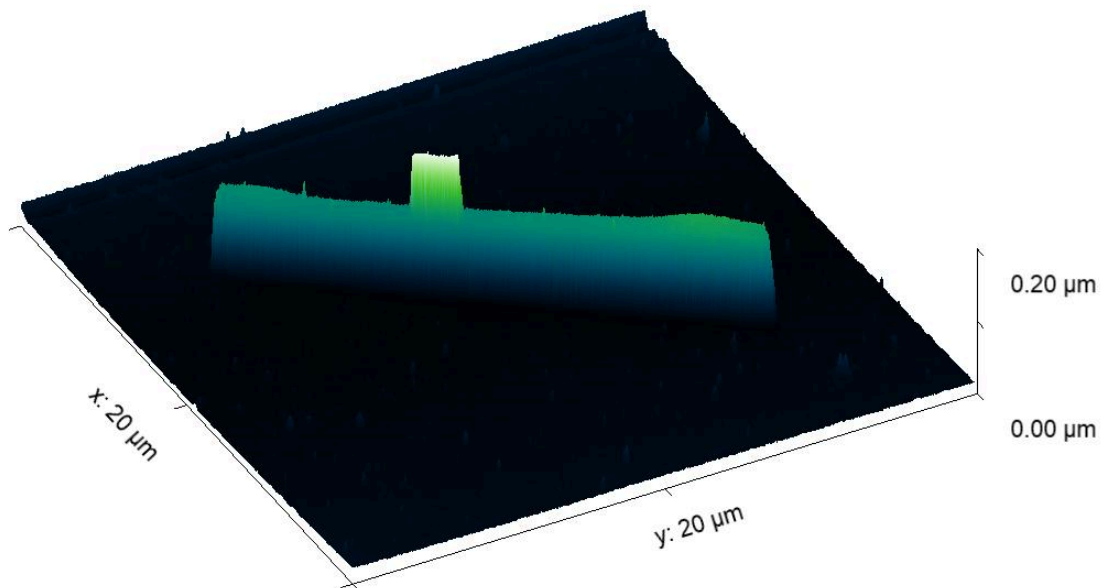
b)



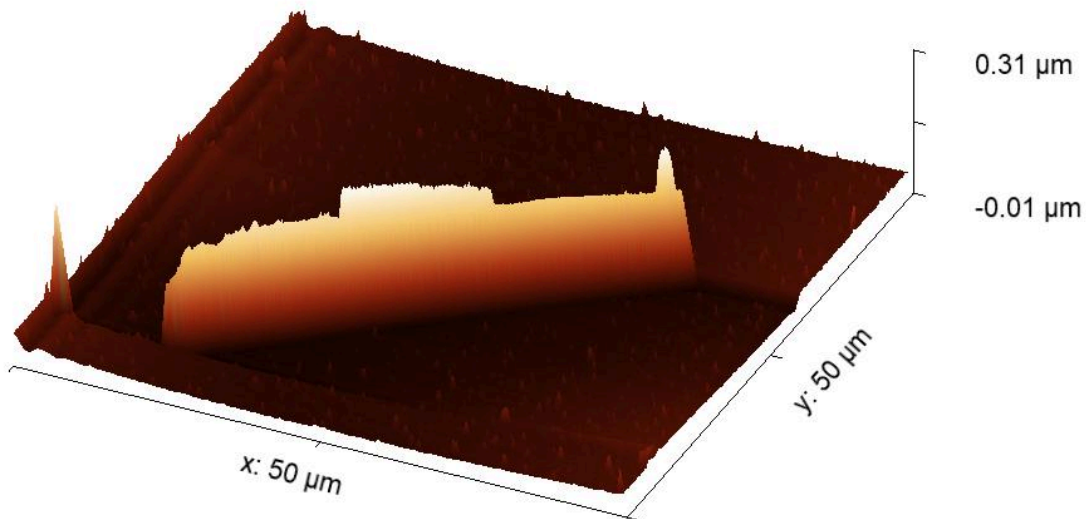
**Figura 32** - Perfil topográfico de uma linha passando pelo comprimento das nanofitas. Pode-se observar que as nanofitas têm profundidade de aproximadamente 130 nm em **a)** e 230 nm em **b)**. Fonte: própria autora.



a)



b)



**Figura 33** - Imagem tridimensional de topografia de uma amostra obtida pela deposição por micro clivagem das nanofitas de trióxido de molibdênio. Fonte: própria autora.

Perfil 1 e Perfil 2 na Figura 32, indicam o perfil topográfico de uma linha passando pelo comprimento da respectiva nanofita. Note ainda, na Figura 32, que as nanofitas têm profundidade de aproximadamente 130 nm em **a)** e 230 nm em **b)**. Nesse contexto, nas Figuras 31 e 33 em **a)** é possível notar a presença de uma nanofita menor em cima de outra nanofita, evidenciando a diferença de profundidade entre elas.

Dessa forma, o AFM nos possibilita a visualização de nanofitas isoladas, além de traçar um perfil que nos apresenta as alturas medidas. Como no microscópio



óptico, as nanofitas depositadas por micro clivagem se tornaram bem evidentes, no AFM conseguimos resultados ainda melhores. Nesse sentido, o MO nos dá um panorama geral da amostra, mas o AFM nos apresenta mais detalhes sobre a topografia da amostra e evidencia de fato como o material está distribuído sob a superfície do substrato.

## 7. CONCLUSÃO

A deposição de GO e NF@MoO<sub>3</sub> em substrato de silício foi realizada por quatro técnicas distintas, gotejamento, emulsão bifásica, nebulização e micro clivagem mecânica. Para o GO, a técnica de deposição por micro clivagem foi a que mais forneceu número de flocos de GO no substrato, contendo mono e múltiplas camadas. Com a deposição por gotejamento foi encontrado regiões circulares contendo múltiplas camadas de GO e para nosso objetivo não foi adequado para obter uma boa dispersão de monocamadas. Por outro lado, após a deposição por nebulização, foram encontradas monocamadas de GO, porém o número de flocos foi baixo. Com a emulsão bifásica foram obtidas películas finas, com uma, duas e múltiplas camadas de rGO. Não foi possível fazer uma análise detalhada do GO usando o AFM por dois motivos, i) os flocos de monocamadas estavam escassos e com o baixo contraste entre o floco e substrato houve dificuldade para serem encontrados e ii) A espessura de uma única camada de GO seria menor que 0,5 nm e o nosso AFM estava apresentando muito ruído de fundo, impossibilitando as medidas para o GO.

Para as NF@MoO<sub>3</sub>, as técnicas de deposição por gotejamento, emulsão bifásica e micro clivagem mecânica foram as que melhor se adequaram para obtenção de nanofitas isoladas no substrato. Destacando-se das demais a deposição por micro clivagem mecânica, com aparente melhor dispersão e número de nanoestruturas isoladas. Usando uma contagem estatística para identificar a distribuição de comprimento das nanofitas, foi identificado que a grande maioria da nanofitas tem seu comprimento entre 3 e 10 µm. Além disso, o AFM permitiu identificar espessuras de nanofitas em 100 e 200 nm.



## REFERÊNCIAS

- [1] D.C. CHAGAS, VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO / TECHNICAL AND ECONOMIC FEASIBILITY OF GRAPHENE OXIDE, *BRAZ. J. DEV.* 7 (2021) 6777–6792. [HTTPS://DOI.ORG/10.34117/BJDV7N1-459](https://doi.org/10.34117/BJDV7N1-459).
- [2] C.Y. KNUTSON, GRAPHITE (NATURAL), U.S. GEOLOGICAL SURVEY, MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2023.
- [3] K.A. DE J. MARIA JOSÉ OC GUIMARÃES, GRAFENO: APLICAÇÕES E TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS, (2012). [HTTPS://WWW.ACADEMIA.EDU/35265021/GRAFENO\\_APLICA%C3%A7%C3%B5ES\\_E\\_TEND%C3%AANCAS\\_TECNOL%C3%B3GICAS](https://www.academia.edu/35265021/GRAFENO_APLICA%C3%A7%C3%B5ES_E_TEND%C3%AANCAS_TECNOL%C3%B3GICAS) (ACCESSED OCTOBER 1, 2023).
- [4] Í. MOTA OLIVEIRA, S. MORAIS BEZERRA, M.G. ANGELO DA SILVA, M. ROBERTO MENEGHETTI, SELF-ASSEMBLY OF METAL NANOPARTICLES, AN IMPORTANT PROCESS TO THE DEVELOPMENT OF NEW NANOSTRUCTURED MATERIALS AND DEVICES, *REV. VIRTUAL QUÍM.* 12 (2020) 99–119. [HTTPS://DOI.ORG/10.21577/1984-6835.20200010](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200010).
- [5] D.V.M. AROLE, S.V. MUNDE, FABRICATION OF NANOMATERIALS BY TOP-DOWN AND BOTTOM-UP APPROACHES - AN OVERVIEW, 1 (2014).
- [6] GISELEN LEFER PADILHA RENNER, OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO VIA TOP-DOWN E BOTTOM-UP PARA AVALIAÇÃO EM POTENCIAL USO COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM TINTA SOLAR HÍBRIDA, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CAMPUS BLUMENAU PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS AVANÇADOS, 2022.
- [7] M.P. PASCHOALINO, G.P.S. MARCONE, W.F. JARDIM, OS NANOMATERIAIS E A QUESTÃO AMBIENTAL, *QUÍM. NOVA.* 33 (2010) 421–430. [HTTPS://DOI.ORG/10.1590/S0100-40422010000200033](https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200033).
- [8] P.B.A. FECHINE, AVANÇOS NO DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS, IMPRENSA UNIVERSITÁRIA, 2020. [HTTP://REPOSITORIO.UFC.BR/HANDLE/RIUFC/55633](http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633) (ACCESSED OCTOBER 24, 2023).
- [9] GABRIELA SIMON, O USO DA NANOTECNOLOGIA APLICADA ÀS MÁSCARAS DE PROTEÇÃO: UMA REVISÃO DA LITERATURA, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC), 2021. [HTTPS://REPOSITORIO.UFSC.BR/BITSTREAM/HANDLE/123456789/229511/TCC\\_GABRIELA\\_SIMON.PDF?SEQUENCE=1&ISALLOWED=Y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229511/TCC_GABRIELA_SIMON.PDF?SEQUENCE=1&ISALLOWED=Y) (ACCESSED OCTOBER 24, 2023).
- [10] R.F.S. NOVAIS, DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS INCORPORADOS EM SUBSTRATOS TÊXTEIS, MASTER THESIS, 2018. [HTTPS://REPOSITORIUM.SDUM.UMINHO.PT/HANDLE/1822/80264](https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/80264) (ACCESSED OCTOBER 24, 2023).
- [11] TÂNIA GONÇALVES MENDES, NANOMATERIAIS COMO BIOCENSORES PARA A DETECÇÃO PRECOZE DO VIH, RELATÓRIO DE ESTÁGIO E MONOGRAFIA, FACULDADE DE FARMÁCIA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA, 2019.
- [12] J.E.D.V.S. E. O. VILAR, GRAFENO: UMA REVISÃO SOBRE PROPRIEDADES, MECANISMOS DE PRODUÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES EM SISTEMAS ENERGÉTICOS, *REMAP.* 11 (2016) 54–57. [HTTP://WWW2.UFCG.EDU.BR/REVISTA-REMAP/INDEX.PHP/REMAP/ARTICLE/VIEWFILE/493/387](http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/remap/article/viewFile/493/387) (ACCESSED OCTOBER 1, 2023).
- [13] J.S.F. CAMARGOS, A. DE O. SEMMER, S.N. DA SILVA, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO E AS PRINCIPAIS ROTAS PARA SÍNTESE, *J. ENG.*



- EXACT SCI. 3 (2017) 1118–1130. [HTTPS://DOI.ORG/10.18540/JCECVL3ISS8PP1118-1130](https://doi.org/10.18540/JCECVL3ISS8PP1118-1130).
- [14] X. LI, L. TAO, Z. CHEN, H. FANG, X. LI, X. WANG, J.-B. XU, H. ZHU, GRAPHENE AND RELATED TWO-DIMENSIONAL MATERIALS: STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS FOR ELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS, APPL. PHYS. REV. 4 (2017) 021306. [HTTPS://DOI.ORG/10.1063/1.4983646](https://doi.org/10.1063/1.4983646).
- [15] A.P. OLIVEIRA, H.Y. KITAMURA, V.S. AGUIAR, ESTUDO E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO, IN: AN. CONGR. BRAS. ENG. QUÍM. EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA - COBEQ IC 2015, EDITORA EDGARD BLÜCHER, CAMPINAS, BRASIL, 2015: PP. 2365–2370. [HTTPS://DOI.ORG/10.5151/CHEMENG-COBEQIC2015-350-33957-260815](https://doi.org/10.5151/CHEMENG-COBEQIC2015-350-33957-260815).
- [16] D.D.K. YOKOYAMA, SUSPENSÕES AQUOSAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL: ESFOLIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE - PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA, 2022.
- [17] C.L.C. RODRIGUEZ, DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS<sub>2</sub>) BIDIMENSIONAL COMO CARGA PARA MATRIZES POLIMÉRICAS, (2020). [HTTPS://DSPACE.MACKENZIE.BR/HANDLE/10899/28435](https://dSPACE.MACKENZIE.BR/HANDLE/10899/28435) (ACCESSED OCTOBER 24, 2023).
- [18] M. DE C. PRADO, UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS FOSFÔNICOS PARA DECORAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS, (2013). [HTTPS://REPOSITORIO.UFMG.BR/HANDLE/1843/BUBD-99MKQZ](https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-99MKQZ) (ACCESSED OCTOBER 1, 2023).
- [19] M.N.T. SILVA, FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE HEXACIANO FERRATO DE ZINCO E NANOESTRUTURAS DE CARBONO APLICADOS COMO MATERIAIS CATÓDICOS EM BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS ZINCO, MESTRADO EM QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, 2019. [HTTPS://DOI.ORG/10.14393/UFU.DI.2019.322](https://doi.org/10.14393/UFU.DI.2019.322).
- [20] GIOVANA DOS SANTOS TEIXEIRA, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FASES POLIMÓRFICAS DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO<sub>3</sub>) E SUAS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS E DE SENSOR DE GÁS, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO,” 2022. [HTTPS://REPOSITORIO.UNESP.BR/SERVER/API/CORE/BITSTREAMS/36E83A71-4B60-4E67-B763-696FA7B4A13C/CONTENT](https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/36e83a71-4b60-4e67-b763-696fa7b4a13c/content) (ACCESSED OCTOBER 22, 2023).
- [21] J.R.D. ANDRADE, DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS, DOUTORADO EM FÍSICO-QUÍMICA, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015. [HTTPS://DOI.ORG/10.11606/T.75.2015.TDE-03062015-085927](https://doi.org/10.11606/T.75.2015.TDE-03062015-085927).
- [22] C. A. A. SILVA, C.F. SILVA, J.M.E. MATOS, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA FOTOCATÁLISE DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO, CERÂMICA. 64 (2018) 454–465. [HTTPS://DOI.ORG/10.1590/0366-69132018643712341](https://doi.org/10.1590/0366-69132018643712341).
- [23] L. CHENG, M. SHAO, X. WANG, H. HU, SINGLE-CRYSTALLINE MOLYBDENUM TRIOXIDE NANORIBBONS: PHOTOCATALYTIC, PHOTOCONDUCTIVE, AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES, CHEM. – EUR. J. 15 (2009) 2310–2316. [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/CHEM.200802182](https://doi.org/10.1002/CHEM.200802182).
- [24] Y. DENG, Z. CAO, L. WANG, Y. ZHOU, S. FU, Y. PENG, Y. YIN, D. LI, W. WANG, W. ZHOU, D. TANG, ULTRAFAST HYDROGEN-ION STORAGE IN MoO<sub>3</sub> NANORIBBONS, SOLID STATE ION. 353 (2020) 115380. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.SSI.2020.115380](https://doi.org/10.1016/J.SSI.2020.115380).
- [25] E.P. PINTO, G.Q. RAMOS, H.D. DA F. FILHO, O MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM): IMPORTANTE FERRAMENTA NO ESTUDO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIES NA ESCALA NANOMÉTRICA, ESTAÇÃO CIENTÍFICA UNIFAP. 3 (2013) 41–50. [HTTPS://PERIODICOS.UNIFAP.BR/INDEX.PHP/ESTACAO/ARTICLE/VIEW/1167](https://periodicos.unifap.br/index.php/estacao/article/view/1167) (ACCESSED OCTOBER 24, 2023).



- [26] E.V. REBELLO, G.A. DO NASCIMENTO, M. AMARANTE, GRAFENO, REV. PESQUI. E AÇÃO. 4 (2018) 209–218. [HTTPS://REVISTAS.BRAZCUBAS.EDU.BR/INDEX.PHP/PESQUISA/ARTICLE/VIEW/402](https://REVISTAS.BRAZCUBAS.EDU.BR/INDEX.PHP/PESQUISA/ARTICLE/VIEW/402) (ACCESSED OCTOBER 23, 2023).
- [27] R.F. MANJKO, G.T. VLATKOVIC, W. SILVESTRE, B.R. DIAS, TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, REV. CIENTÍFICA UMC. 7 (2022). [HTTP://SEER.UMC.BR/INDEX.PHP/REVISTAUMC/ARTICLE/VIEW/1520](http://SEER.UMC.BR/INDEX.PHP/REVISTAUMC/ARTICLE/VIEW/1520) (ACCESSED OCTOBER 24, 2023).
- [28] CAIO ROCHA NUNES REIS, DESENVOLVIMENTO DE SENSORES A PARTIR DE FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO FOTORREDUZIDOS APLICÁVEIS À LÍNGUA ELETRÔNICA, DISSERTAÇÃO DE Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL (UFMS), 2021.
- [29] THUANY GARCIA MARASCHIN, PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E DISPERSÃO EM MATRIS POLÍMERA BIODEGRADÁVEL, DISSERTAÇÃO DE Mestrado, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2016.
- [30] S. ALVES SILVA LUCENA DE MEDEIROS, A. FLÁVIA FÉLIX FARIAS, I. MARIA GARCIA DOS SANTOS, SYNTHESIS OF MOLYBDENUM TRIOXIDE WITH DIFFERENT STRUCTURES AND MICROSTRUCTURES BY THE MODIFIED PECHINI METHOD: A NEW METHODOLOGICAL APPROACH, REV. VIRTUAL QUÍM. 13 (2021) 494–508. [HTTPS://DOI.ORG/10.21577/1984-6835.20200157](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200157).
- [31] S. ALIZADEH, S.A. HASSANZADEH-TABRIZI, MOO<sub>3</sub> FIBERS AND BELTS: MOLTEN SALT SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND OPTICAL PROPERTIES, CERAM. INT. 41 (2015) 10839–10843. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CERAMINT.2015.05.024](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.024).
- [32] I.A. DE CASTRO, R.S. DATTA, J.Z. OU, A. CASTELLANOS-GOMEZ, S. SRIRAM, T. DAENEKE, K. KALANTAR-ZADEH, MOLYBDENUM OXIDES – FROM FUNDAMENTALS TO FUNCTIONALITY, ADV. MATER. 29 (2017) 1701619. [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/ADMA.201701619](https://doi.org/10.1002/adma.201701619).
- [33] JOSÉ VALDENIR DA SILVEIRA, PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE NANOTUBOS E NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO, DISSERTAÇÃO DE Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2010.
- [34] MARIANA DE CASTRO PRADO, ESTUDO DE CAMADAS MISTAS DE ÁCIDOS FOSFÔNICOS, DISSERTAÇÃO DE Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG), 2009.
- [35] ELISÂNGELA SILVA PINTO, NANOLITOGRAFIA POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA, DISSERTAÇÃO DE Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG), 2005. [HTTPS://LILITH.FISICA.UFMG.BR/POSGRAD/TESES\\_DOUTORADO/DECADA2000/ELISANGELA-SILVA/ELISANGELASPINTO-TESE.PDF](https://lilith.fisica.ufmg.br/posgrad/teses_Teses_Doutorado/decada2000/elisangela-silva/elisangela-spinto-tese.pdf) (ACCESSED OCTOBER 26, 2023).
- [36] D.N. PRIYA, J.M. MODAK, A.M. RAICHUR, LbL FABRICATED POLY(STYRENE SULFONATE)/TiO<sub>2</sub> MULTILAYER THIN FILMS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS, ACS APPL. MATER. INTERFACES. 1 (2009) 2684–2693. [HTTPS://DOI.ORG/10.1021/AM900566N](https://doi.org/10.1021/am900566n).
- [37] J. YANG, M.K. CHOI, D.-H. KIM, T. HYEON, DESIGNED ASSEMBLY AND INTEGRATION OF COLLOIDAL NANOCRYSTALS FOR DEVICE APPLICATIONS, ADV. MATER. 28 (2016) 1176–1207. [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/ADMA.201502851](https://doi.org/10.1002/adma.201502851).
- [38] A.J. G. ZARBIN, LIQUID–LIQUID INTERFACES: A UNIQUE AND ADVANTAGEOUS ENVIRONMENT TO PREPARE AND PROCESS THIN FILMS OF COMPLEX MATERIALS, MATER. HORIZ. 8 (2021) 1409–1432. [HTTPS://DOI.ORG/10.1039/D0MH01676D](https://doi.org/10.1039/D0MH01676D).
- [39] H. MEHL, M.M. OLIVEIRA, A.J.G. ZARBIN, THIN AND TRANSPARENT FILMS OF GRAPHENE/SILVER NANOPARTICLES OBTAINED AT LIQUID–LIQUID INTERFACES: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION AS SERS SUBSTRATES, J. COLLOID INTERFACE SCI.



- 438 (2015) 29–38. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JCIS.2014.09.068](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.068).
- [40] D.P. ROCHA, M.N.T. SILVA, R.M. CARDOSO, S.V.F. CASTRO, T.F. TORMIN, E.M. RICHTER, E. NOSSOL, R.A.A. MUNOZ, CARBON NANOTUBE/REDUCED GRAPHENE OXIDE THIN-FILM NANOCOMPOSITE FORMED AT LIQUID-LIQUID INTERFACE: CHARACTERIZATION AND POTENTIAL ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS, *SENS. ACTUATORS B CHEM.* 269 (2018) 293–303. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.SNB.2018.04.147](https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.147).
- [41] R.A.W. DRYFE, A. UEHARA, S.G. BOOTH, METAL DEPOSITION AT THE LIQUID-LIQUID INTERFACE, *CHEM. REC.* 14 (2014) 1013–1023. [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/TCR.201402027](https://doi.org/10.1002/tcr.201402027).
- [42] S.H. PATIL, USE OF INTERFACES FOR THE FORMATION OF NANOPARTICULATE THIN FILMS FOR VARIOUS APPLICATIONS, (2016). [HTTP://DSpace.NCL.RES.IN:8080/XMLUI/HANDLE/20.500.12252/2250](http://dSPACE.NCL.RES.IN:8080/XMLUI/HANDLE/20.500.12252/2250) (ACCESSED NOVEMBER 12, 2023).
- [43] O.L. ALVES, C.M. RONCONI, A. GALEMBECK, DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES METALORGÂNICOS: UMA TÉCNICA QUÍMICA DE OBTENÇÃO DE FILMES FINOS, *QUÍM. NOVA.* 25 (2002) 69–77. [HTTPS://DOI.ORG/10.1590/S0100-40422002000100013](https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100013).
- [44] A.S. ALSHAMMARI, M.M. HALIM, F.K. YAM, K.M. CHAHROUR, M.E. RAYPAH, N.H.M. KAUS, THE EFFECT OF SPRAY CYCLES ON THE MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL, AND OPTICAL PROPERTIES OF rGO THIN FILM DEPOSITED USING SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE, *MATER. SCI. SEMICOND. PROCESS.* 127 (2021) 105655. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.MSSP.2020.105655](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105655).
- [45] JACIARA CERQUEIRA LIMA, FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO<sub>2</sub>:F POR SPRAY PIRÓLISE, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, 2013.
- [46] J.T. ILLAKKIYA, P.U. RAJALAKSHMI, R. OOMMEN, NEBULIZED SPRAY PYROLYSIS: A NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF GRAPHENE FILM AND THEIR CHARACTERISTICS, *SURF. COAT. TECHNOL.* 307 (2016) 65–72. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.051](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.051).
- [47] B.C. TLADI, H.C. SWART, R.M. ERASMUS, R.E. KROON, GRAPHENE OXIDE AND ITS FILMS PRODUCED USING A NEBULIZER SPRAY COATING METHOD, *MATER. RES. BULL.* 151 (2022) 111806. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.MATERRESBULL.2022.111806](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111806).
- [48] PÚBLIO GALANE BRAZ E SOUZA, DIMENSIONAMENTO E INSTALAÇÃO DE TUBO VENTURI PARA ANALISADORES DE GÁS, MONOGRAFIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2016.
- [49] ALÉM-MAR BERNARDES GONÇALVES, CRESCIMENTO, PROPRIEDADES ESTRUTURAIAS E ELETRÔNICAS DE GRAFENO EPITAXIAL, TESE DE DOUTORADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG), 2012.
- [50] DOUGLAS LAERTES DE FREITAS, CRESCIMENTO DE GRAFENO VIA DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR FASE VAPOR (CVD) SOBRE DIÓXIDO DE SILÍCIO, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL (UFMS), 2018. [HTTPS://PPGCM.UFMS.BR/FILES/2018/09/DISSERTIA%C3%A7%C3%A3o-FINAL-DOUGLAS-LAERTES-DE-FREITAS.PDF](https://ppgcm.ufms.br/files/2018/09/DISSERTIA%C3%A7%C3%A3o-FINAL-DOUGLAS-LAERTES-DE-FREITAS.PDF) (ACCESSED NOVEMBER 13, 2023).
- [51] N.G. DE BARROS, T.S. VALERA, NOVO PROTOCOLO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE, *AN. CBECIMAT.* (2016). [HTTPS://REPOSITORIO.USP.BR/ITEM/002799110](https://repositorio.usp.br/item/002799110) (ACCESSED NOVEMBER 13, 2023).
- [52] B.E.N. DE FARIA, ESTRUTURAS AUTO-CONSTRUÍDAS DE B-CAROTENO E ÁCIDO OCTADECILFOSFÔNICO, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG), 2016. [HTTPS://REPOSITORIO.UFMG.BR/HANDLE/1843/BUBD-AKRQVQ](https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-AKRQVQ) (ACCESSED OCTOBER 1, 2023).



- [53] F. GALEMBECK, C.A.R. COSTA, T.A.L. BURGO, J.S. BERNARDES, R.F. GOUVEIA, MICROSCOPIA DE SONDAS: UMA CAIXA DE FERRAMENTAS DA NANOTECNOLOGIA, *CIÊNC. E CULT.* 65 (2013) 37–43. [HTTPS://DOI.ORG/10.21800/S0009-67252013000300013](https://doi.org/10.21800/S0009-67252013000300013).
- [54] MURIEL DE PAULI, ESTUDOS DE MULTICAMADAS AUTO-ORGANIZADAS DE ÁCIDOS FOSFÔNICOS POR DIFRAÇÃO DISPERSIVA EM ENERGIA, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, 2012. [HTTPS://REPOSITORIO.UNICAMP.BR/ACERVO/DETALHE/846177](https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/846177) (ACCESSED OCTOBER 23, 2023).
- [55] B.R.A. NEVES, J.M.C. VILELA, M.S. ANDRADE, MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA MECÂNICA: UMA INTRODUÇÃO, *CERÂMICA.* 44 (1998) 212–219. [HTTPS://DOI.ORG/10.1590/S0366-69131998000600002](https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600002).
- [56] A. DI GIANFRANCESCO, 8 - TECHNOLOGIES FOR CHEMICAL ANALYSES, MICROSTRUCTURAL AND INSPECTION INVESTIGATIONS, IN: A. DI GIANFRANCESCO (ED.), *MATER. ULTRA-SUPERCRIT. ADV. ULTRA-SUPERCRIT. POWER PLANTS*, WOODHEAD PUBLISHING, 2017: pp. 197–245. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7).
- [57] DOUGLAS B. MURPHY, RON OLDFIELD, STANLEY SCHWARTZ, MICHAEL W. DAVIDSON, INTRODUCTION TO PHASE CONTRAST MICROSCOPY, *NIKON'S MICROSC.* (N.D.). [HTTPS://WWW.MICROSCOPYU.COM/TECHNIQUES/PHASE-CONTRAST/INTRODUCTION-TO-PHASE-CONTRAST-MICROSCOPY](https://www.microscopyu.com/techniques/phase-contrast/introduction-to-phase-contrast-microscopy) (ACCESSED NOVEMBER 21, 2023).
- [58] S. PETIT, J. MADEJOVA, CHAPTER 2.7 - FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, IN: F. BERGAYA, G. LAGALY (EDS.), *DEV. CLAY SCI.*, ELSEVIER, 2013: pp. 213–231. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3).
- [59] L. CABERNARD, L. ROSCHER, C. LORENZ, G. GERDTS, S. PRIMPKE, COMPARISON OF RAMAN AND FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE QUANTIFICATION OF MICROPLASTICS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT, *ENVIRON. SCI. TECHNOL.* 52 (2018) 13279–13288. [HTTPS://DOI.ORG/10.1021/ACS.EST.8B03438](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03438).
- [60] FABIANA ERNESTINA BARCELLOS DA SILVA, DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA EM FORMULAÇÕES FARMACÊUTICAS POR ATR-FTIR E DRIFTS EMPREGANDO CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA, TESE DE DOUTORADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), 2008. [HTTPS://REPOSITORIO.UFSM.BR/BITSTREAM/HANDLE/1/4161/FABIANABARCELLOSDASILVA.PDF?SEQUENCE=1&ISALLOWED=Y](https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/4161/FABIANABARCELLOSDASILVA.PDF?SEQUENCE=1&ISALLOWED=Y) (ACCESSED OCTOBER 27, 2023).
- [61] Y. TKACHENKO, P. NIEDZIELSKI, FTIR AS A METHOD FOR QUALITATIVE ASSESSMENT OF SOLID SAMPLES IN GEOCHEMICAL RESEARCH: A REVIEW, *MOLECULES.* 27 (2022) 8846. [HTTPS://DOI.ORG/10.3390/MOLECULES27248846](https://doi.org/10.3390/molecules27248846).
- [62] A.K.R. SOUZA, D.M.V. DE LIMA, S.L.A. OLIVEIRA, TÉCNICA FTIR E SUAS APLICAÇÕES EM AMOSTRAS ORGÂNICAS, *AN. ENIC.* (2014). [HTTPS://ANAISONLINE.UEMS.BR/INDEX.PHP/ENIC/ARTICLE/VIEW/2526](https://anaisonline.uems.br/index.php/enic/article/view/2526) (ACCESSED OCTOBER 23, 2023).
- [63] MÁRCIO DA SILVA FIGUEIREDO, ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E TERMO-ÓPTICAS DO BIODIESEL E SUAS MISTURAS, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL (UFMS), 2009. [HTTPS://LIVROS01.LIVROSGRATIS.COM.BR/CP096512.PDF](https://livros01.livrosgratis.com.br/cp096512.pdf) (ACCESSED OCTOBER 23, 2023).
- [64] Z. MOVASAGHI, S. REHMAN, DR.I. UR REHMAN, FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) SPECTROSCOPY OF BIOLOGICAL TISSUES, *APPL. SPECTROSC. REV.* 43 (2008) 134–179. [HTTPS://DOI.ORG/10.1080/05704920701829043](https://doi.org/10.1080/05704920701829043).
- [65] B.M.C.S. ELISABETE SEGANTINI SARON, MICROANÁLISE ELEMENTAR DE MATERIAIS:



- APLICAÇÕES DO SISTEMA MEV-EDX, MICROANÁLISE ELEM. MATER. APL. SIST. MEV-EDX. 22 (2010) 4.  
[HTTPS://WWW.RESEARCHGATE.NET/PUBLICATION/313710967\\_MICROANALISE\\_ELEMENTAR\\_DE\\_MATERIAIS\\_APLICACOES\\_DO\\_SISTEMA\\_MEV-EDX](https://www.researchgate.net/publication/313710967_MICROANALISE_ELEMENTAR_DE_MATERIAIS_APLICACOES_DO_SISTEMA_MEV-EDX) (ACCESSED OCTOBER 23, 2023).
- [66] G. MACHADO, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA : APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS : MATERIAIS POLIMÉRICOS, METÁLICOS E SEMICONDUTORES, EDIPUCRS, PORTO ALEGRE, 2007.
- [67] B.M. TISSUE, ULTRAVIOLET AND VISIBLE ABSORPTION SPECTROSCOPY, IN: CHARACT. MATER., JOHN WILEY & SONS, LTD, 2012: PP. 1–13. [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/0471266965.COM059.PUB2](https://doi.org/10.1002/0471266965.com059.pub2).
- [68] H.B. FILHO, F.J. KRUG, E.A.G. ZAGATTO, F.R.P. ROCHA, ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA, 2010.
- [69] EYNARA GUERRIERI DE OLIVEIRA, SÍNTESE DE NANOFITAS DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO COM APLICAÇÃO ELETROCRÔMICA, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL (UFMS), 2019.
- [70] N.M.S. HIDAYAH, W.-W. LIU, C.-W. LAI, N.Z. NORIMAN, C.-S. KHE, U. HASHIM, H.C. LEE, COMPARISON ON GRAPHITE, GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION, IN: PENANG, MALAYSIA, 2017: P. 150002. [HTTPS://DOI.ORG/10.1063/1.5005764](https://doi.org/10.1063/1.5005764).
- [71] Q. LAI, S. ZHU, X. LUO, M. ZOU, S. HUANG, ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTROSCOPY OF GRAPHENE OXIDES, AIP ADV. 2 (2012) 032146. [HTTPS://DOI.ORG/10.1063/1.4747817](https://doi.org/10.1063/1.4747817).
- [72] H. SINAIM, D.J. HAM, J.S. LEE, A. PHURUANGRAT, S. THONGTEM, T. THONGTEM, FREE-POLYMER CONTROLLING MORPHOLOGY OF A-MoO<sub>3</sub> NANOBELTS BY A FACILE HYDROTHERMAL SYNTHESIS, THEIR ELECTROCHEMISTRY FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTIONS AND OPTICAL PROPERTIES, J. ALLOYS COMPD. 516 (2012) 172–178. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JALLCOM.2011.12.024](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.024).
- [73] S. RUIZ, J.A. TAMAYO, J. DELGADO OSPINA, D.P. NAVIA PORRAS, M.E. VALENCIA ZAPATA, J.H. MINA HERNANDEZ, C.H. VALENCIA, F. ZULUAGA, C.D. GRANDE TOVAR, ANTIMICROBIAL FILMS BASED ON NANOCOMPOSITES OF CHITOSAN/POLY(VINYL ALCOHOL)/GRAPHENE OXIDE FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS, BIOMOLECULES. 9 (2019) 109. [HTTPS://DOI.ORG/10.3390/BIOM9030109](https://doi.org/10.3390/biom9030109).
- [74] C.V. SUBBA REDDY, Z.R. DENG, Q.Y. ZHU, Y. DAI, J. ZHOU, W. CHEN, S.-I. MHO, CHARACTERIZATION OF MoO<sub>3</sub> NANOBELT CATHODE FOR LI-BATTERY APPLICATIONS, APPL. PHYS. A. 89 (2007) 995–999. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/S00339-007-4202-7](https://doi.org/10.1007/s00339-007-4202-7).
- [75] T.H. CHIANG, H.C. YEH, A NOVEL SYNTHESIS OF A-MoO<sub>3</sub> NANOBELTS AND THE CHARACTERIZATION, J. ALLOYS COMPD. 585 (2014) 535–541. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JALLCOM.2013.09.137](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.137).