



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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL - UFMS
INSTITUTO DE FÍSICA - INFI

GIOVANNA DE ALMEIDA AQUINO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE GRAFENO

Campo Grande - MS

Julho - 2024

Giovanna de Almeida Aquino

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido ao curso de Engenharia Física
da Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul como parte dos requisitos para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Diego Carvalho
Barbosa Alves.

Campo Grande - MS

Julho - 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos meus pais e irmãos pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Em especial, à minha mãe, que foi literalmente a escada da minha subida, meu suporte durante toda a graduação, minha maior incentivadora e, sob muito sol, me fez chegar até aqui na sombra. Foi ela quem me deu forças para superar todas as dificuldades, tornando até os piores momentos fáceis.

Expresso minha gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, pela oportunidade, paciência e apoio ao longo da condução deste trabalho.

Sou grata aos membros do laboratório AND Group pelo apoio e assistência prestados durante este projeto.

Quero fazer um agradecimento aos meus amigos cujo apoio nas horas difíceis foi fundamental, pelas conversas, pela atenção e por terem me acompanhado nos momentos mais desafiadores, sendo uma verdadeira base para mim.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a minha formação, que seguraram minha mão e me ajudaram a não desistir, meu sincero agradecimento.

RESUMO

Este estudo investigou como a espessura de filmes de óxido de grafeno (*GO*) e óxido de grafeno reduzido (*rGO*) influencia suas propriedades elétricas, levando em consideração o nível de oxidação e a dopagem com uma suspensão de talco.

Os filmes foram submetidos a métodos de deposição controlada, redução térmica e caracterização elétrica. A análise incluiu a avaliação da resistência de folha e da condutividade pelo método de Van der Pauw, bem como a determinação do tipo predominante de portador, número de portadores e sua mobilidade utilizando o efeito Hall sob um campo magnético estático de aproximadamente 1 T.

Palavras-chaves: óxido de grafeno; filmes finos; deposição; condutividade; van der Pauw; e efeito Hall.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos nanomateriais de carbono com base na geometria 0D, 1D, 2D e 3D.....	8
Figura 2 – Diferentes alótropos formados a partir da folha de grafeno (a); (b) Fulerenos; (c) Nanotubo de Carbono; (d) Grafite.....	11
Figura 3 - Desenho esquemático de um sistema de filtração a vácuo.....	15
Figura 4 - Desenho esquemático de um sistema de emulsão bifásica.....	16
Figura 5 - Desenho esquemático de um sistema de spray-coating.....	17
Figura 6 - Desenho esquemático de operação do AFM.....	18
Figura 7- Desenho esquemático do método de Van der Pauw.....	20
Figura 8 - Desenho esquemático de um experimento de Efeito Hall.....	22
Figura 9- Esquema da placa de fenolite com circuito impresso usado.....	26
Figura 10- Montagem para a coleta de dados pelo método Van der Pauw.....	27
Figura 11- Esquema da coleta de dados do método de Van der Pauw para filmes de spray-coating feitos de forma manual.....	28
Figura 12- Esquema da etapa adicional da coleta de dados do método de Van der Pauw para filmes de spray-coating feitos de forma automática.....	28
Figura 13- Esquema da montagem para a coleta de dados pelo Efeito Hall.....	29
Figura 14- Esquema da coleta de dados do Efeito Hall para filmes de spray-coating.....	29
Figura 15- Desenho esquemático do sistema para aplicação do campo B para a coleta de dados do Efeito Hall.....	30
Figura 16- Filmes de GO feitos por filtração a vácuo.....	31
Figura 17- (a) GO (b) rGO.....	32
Figura 18- Filmes de rGO feitos por emulsão bifásica; a) Obtido na primeira emulsão e b) Obtido na reciclagem.....	33
Figura 19- Filmes rGO feitos por emulsão bifásica após o tratamento térmico.....	33
Figura 20- Filmes de GO feitos por spray-coating, no modo manual (a) 10 passadas; (b) 30 passadas; e no modo automático (c) 10 passadas e (d) 40 passadas.....	34
Figura 21- Filmes de rGO feitos por spray-coating após o tratamento térmico, no modo manual (a) 10 passadas; (b) 30 passadas; e no modo automático (c) 10 passadas e (d) 40 passadas.....	35
Figura 22- Filmes de rGO feitos por spray-coating com os contatos elétricos prontos para as medidas do método de Van der Pauw.....	36
Figura 23- Gráficos das Curvas IV dos contatos elétricos para as medidas de Van der Pauw dos filmes de rGO obtidos por spray-coating.....	36
Figura 24- Imagens obtidas por AFM para os filmes de rGO obtidos por spray-coating no modo manual (a) 10 passadas; (b) 30 passadas; e no modo automático (c) 10 passadas e (d) 40 passadas.....	37
Figura 25- Gráfico da condutividade em relação à espessura dos filmes de rGO produzidos por spray-coating.....	41
Figura 26- Gráfico da resistência de folha em relação à espessura dos filmes de rGO produzidos por spray-coating.....	42

Figura 27 - Filmes de rGO feitos por spray-coating com os contatos elétricos adaptados para a coleta de dados do Efeito Hall.....	43
Figura 28- Gráficos das Curvas IV dos contatos elétricos adaptados para as medidas do Efeito Hall dos filmes de rGO obtidos por spray-coating.....	44
Figura 29- Gráfico relação entre espessura, número de Portadores e mobilidade dos filmes de rGO obtidos por spray-coating.....	46
Figura 30- Gráfico percentual do número de portadores antes e depois da dopagem com a suspensão de Talco nos filmes de rGO obtidos por spray-coating.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação de diferentes métodos de obtenção de grafeno, suas vantagens e sugestões de uso em cada método.....	13
Tabela 2- Dados obtidos para a espessura dos filmes produzidos por spray-coating.....	38
Tabela 3- Dados obtidos para a diferença de potencial e corrente para os filmes produzidos manualmente por spray-coating.....	38
Tabela 4- Dados obtidos para a diferença de potencial e corrente para os filmes produzidos automaticamente por spray-coating.....	39
Tabela 5- Dados foram obtidos para as resistências verticais e horizontais em ohm para os filmes produzidos por spray-coating.....	39
Tabela 6- Dados foram obtidos para o fator f para os filmes produzidos por spray-coating...	40
Tabela 7- Dados obtidos para a resistividade e condutividade para os filmes produzidos por spray-coating.....	40
Tabela 8- Dados obtidos para a resistência de folha dos filmes produzidos por spray-coating.....	42
Tabela 9- Dados compilados da diferença de potencial com e sem a influência do campo magnético B dos filmes produzidos por spray-coating.....	44
Tabela 10- Resultados da análise da mobilidade, do número de portadores e definição do portador majoritário, dos filmes produzidos por spray-coating.....	45
Tabela 11- Dados compilados da diferença de potencial dos filmes produzidos por spray-coating dopados.....	46
Tabela 12- Resultados da análise do número de portadores e definição do portador majoritário para os filmes produzidos por spray-coating dopados.....	47

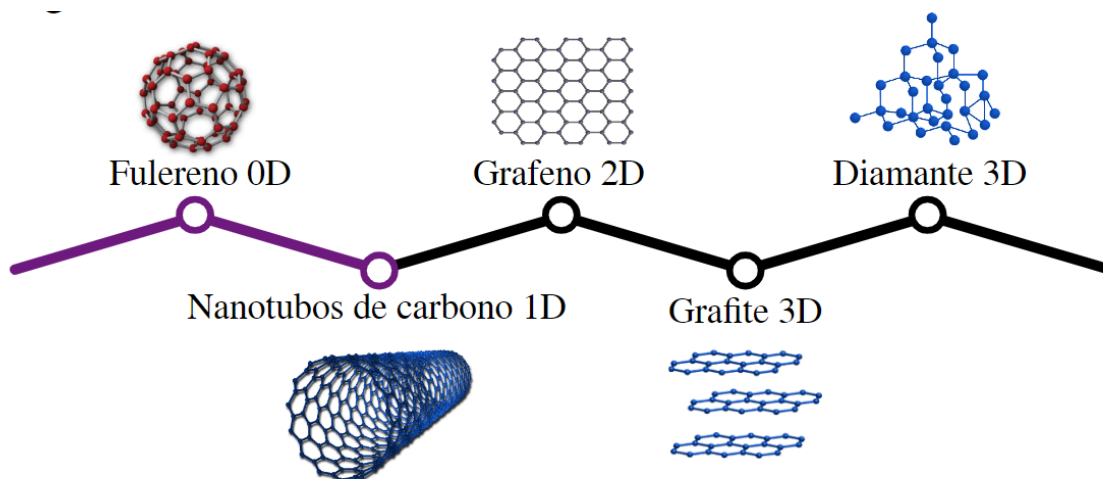
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 GRAFENO.....	10
3.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS.....	13
3.2.1 Filtração a vácuo.....	14
3.2.2 Emulsão bifásica.....	15
3.2.3 Spray-coating.....	16
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	17
3.3.1 Caracterização Morfológica.....	17
3.3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	17
3.3.2 Caracterização elétrica.....	18
3.3.2.1 Método Van der Pauw.....	18
3.3.2.2 Efeito Hall.....	21
4. METODOLOGIA.....	23
4.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	23
4.1.1 Por Filtração a vácuo.....	23
4.1.2 Por Emulsão bifásica.....	23
4.1.3 Por spray-coating.....	24
4.2 REDUÇÃO TÉRMICA DOS FILMES.....	25
4.3 MONTAGEM DO SUBSTRATO DE MEDIDA E MEDIÇÕES.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 FILMES DE GO E rGO.....	30
5.1.1 Filmes de GO Depositados por filtração a vácuo.....	30
5.1.2 Filmes de rGO Depositados por emulsão bifásica.....	32
5.1.3 Filmes de GO Depositados por spray-coating.....	34
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	37
5.2.1 Espessura de Filmes.....	37
5.2.2 Caracterização elétrica pelo Método Van der Pauw.....	38
5.2.3 Caracterização elétrica por Efeito Hall.....	43
6. CONCLUSÃO.....	48
7. REFERÊNCIAS.....	50

1. INTRODUÇÃO

A procura por novos materiais para aplicação em dispositivos eletrônicos tem sido intensificada desde as últimas décadas do século XX, especialmente a partir dos anos 1990 [1]. Nesse contexto, a nanociência e a nanotecnologia concentram-se em pesquisas e desenvolvimento de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos em escala nanométrica. A definição de nanomaterial, aceita pela comunidade acadêmica, é que este deve apresentar pelo menos uma de suas dimensões abaixo de 100 nm [2]. Os nanomateriais podem ser classificados de acordo com suas características dimensionais, por exemplo: Quantum dots, fulereno e nanopartículas da ordem de 1 nm tem dimensão zero, isto se deve pelo fato destes materiais apresentarem nenhuma dimensão maior que 100 nm ; já nanotubos, nanofios e nanofitas têm dimensão 1, pois apresentam apenas uma dimensão maior que 100 nm ; grafeno, óxido de grafeno e outros nanomateriais lamelares têm dimensão 2, pois apresentam duas dimensões com tamanho acima de 100 nm [3]. Assim, dependendo da sua geometria, os nanomateriais podem ser classificados em $0D$, $1D$ ou $2D$. A Figura 1 mostra cinco estruturas de carbono com estruturas distintas: fulereno, nanotubo de carbono, grafeno, grafite e diamante. É importante destacar que diferentes formas de nanoestruturas apresentam diferentes propriedades, mesmo quando se trata de estruturas formadas pelo mesmo elemento químico, como o carbono, ouro, prata, entre outros [4].

Figura 1- Classificação dos nanomateriais de carbono com base na geometria ($0D$, $1D$, $2D$ e $3D$).



Fonte: Própria autora.

Entre os materiais conhecidos, os nanomateriais de carbono, como o grafeno, destacam-se devido à possibilidade de obter estruturas em diversas geometrias e ligações

químicas (sp^1 , sp^2 , sp^3), que diferem em suas geometrias (linear, trigonal plana e tetraédrica, respectivamente), ângulos de ligação (180° , 120° e $109,5^\circ$, respectivamente), número de ligações sigma (σ) (2, 3 e 4, respectivamente), e presença de ligações pi (π) (2, 1 e nenhuma, respectivamente). Exemplos incluem fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D), grafeno (2D) e diamante (3D), cujas propriedades variam significativamente entre si [5].

O grafeno é um material com alta condutividade elétrica e térmica [6]. Além disso, é leve, possui alta resistência mecânica e apresenta excelente transparência [7]. Essas características conferem ao grafeno um grande potencial para solucionar as limitações dos dispositivos eletrônicos atuais. Por outro lado, o óxido de grafeno (GO) apresenta defeitos estruturais devido ao seu processo de formação, no qual ocorrem fortes reações oxidativas, quebrando ligações e fixando grupos funcionais com oxigênio que deixam o GO com baixa condutividade [8]. No entanto, existem tratamentos térmicos e/ou químicos para a redução do GO, que permitem eliminar parte desses grupos funcionais com oxigênio, restaurando parcialmente sua condutividade elétrica, o óxido de grafeno reduzido (rGO) [9].

O GO pode ser funcionalizado com diferentes tipos de moléculas e nanopartículas, além de ser reduzido de diversas maneiras. [10]. Não é por acaso que o GO demonstra potencial para ser aplicado na fabricação de supercapacitores, sensores eletroquímicos, biossensores, dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, transistores, eletrônicos flexíveis, eletrodos transparentes, armazenamento de hidrogênio, células solares, catalisadores em células a combustível, entre outras aplicações [11].

Sabendo que o rGO tem sua condutividade modulada pelo grau de redução e/ou tipo de funcionalização, é interessante quantificar o tipo e o número de portadores majoritários do material, seja do ponto de vista de física básica, seja do ponto de vista de otimizar suas aplicações. Os dois métodos mais usados para determinação do tipo e número de portadores majoritários são, o efeito Hall e o método de Van der Pauw, permitindo ainda estimar e avaliar sua mobilidade. A determinação do tipo de portador majoritário fornece informações fundamentais sobre a natureza semicondutora do material [10], essencial para entender sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos. Além disso, determinar o número de portadores permite uma avaliação mais precisa da condutividade elétrica do material, enquanto a avaliação da mobilidade dos portadores de carga determina sua capacidade de transportar

corrente elétrica [8]. Por exemplo, materiais com alta mobilidade são preferidos em aplicações que demandam alta velocidade, como em transistores de alta frequência [12].

Neste trabalho foi proposto montar um aparato experimental capaz de realizar o estudo do efeito Hall e Van der Pauw de filmes finos de *rGO*. Desta forma, a condutividade elétrica em filmes finos de óxido de grafeno reduzidos, variando a quantidade de material depositado sobre o substrato, foram estudadas. Para isso, o projeto foi estruturado em três fases: i) a primeira fase incluiu a obtenção do óxido de grafeno, a preparação dos filmes e a montagem dos chips; ii) a segunda fase, concentrou-se na medição da resistência de folha e na determinação da condutividade, utilizando o método de Van der Pauw e iii) a terceira fase, direcionou-se para identificar o tipo e a concentração portadores de carga por meio das medidas do Efeito Hall.

2. OBJETIVOS

Neste sentido foi colocado como objetivos específicos a deposição de filmes finos do *GO* com diferentes espessuras, redução dos filmes de *GO*, caracterização elétrica por Van Der Pauw, e experimento de aferição do efeito Hall.

- 1) Montar o aparato experimental para realizar o estudo usando efeito Hall e Van Der Pauw.
- 2) Depositar filmes de *GO* com diferentes espessuras.
- 3) Reduzir os filmes termicamente.
- 4) Estudar cinco propriedades elétricas de filmes finos do *rGO* quanto: i) resistência de folha em função da espessura; ii) condutividade em função da espessura do filme; iii) tipo de portador majoritário; iv) número de portador; e v) mobilidade em função da espessura do filme.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GRAFENO

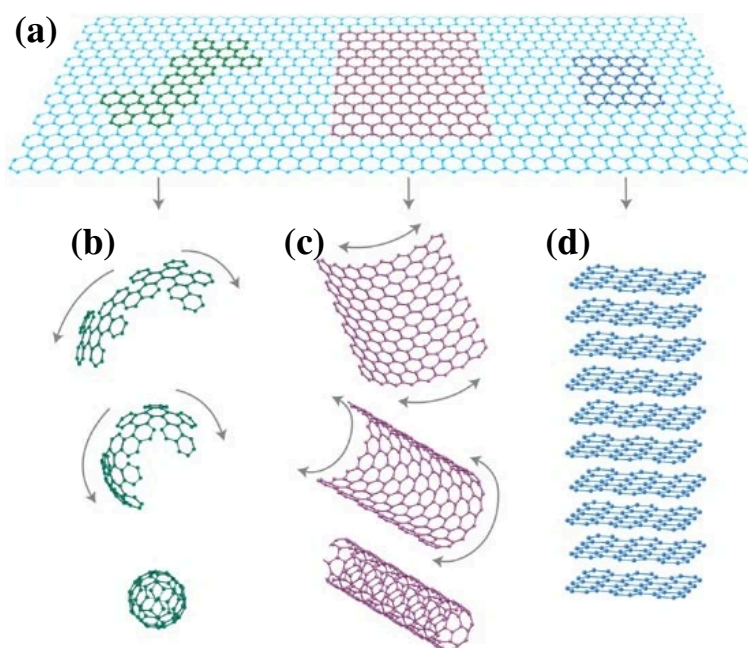
O grafeno pode ser considerado um dos materiais mais revolucionários do século XXI. Esta nanoestrutura de carbono tem atraído o interesse de pesquisadores no mundo todo de forma significativa desde sua obtenção experimental, em 2004 por Andre Geim e Kostya Novoselov, premiados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 [13]. O grafeno é uma estrutura bidimensional formada por átomos de carbono dispostos em um padrão hexagonal.

O grafeno possui hibridização do tipo sp^2 , conferindo-lhe propriedades elétricas como alta condutividade elétrica, excepcional mobilidade de portadores de carga e transparência óptica [14], [15].

Suas características mecânicas são notáveis, com resistência mecânica até 100 vezes superior à do aço, módulo de Young alcançando 1 TPa e capacidade de estiramento em até 20% [16]. Ele também exibe condutividade elétrica que supera $15000\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$, cinco ordens de magnitude acima do cobre, e condutividade térmica entre 3000 a 5000 W/m.K a temperatura ambiente [17]. Além disso, sua transmitância óptica para comprimentos de onda entre 400 e 800 nm é de 97,7%, tornando-o transparente [18]. Essas propriedades tornam o grafeno um material versátil com aplicações em uma ampla gama de áreas tecnológicas. Ele pode ser utilizado em supercapacitores, sensores, dispositivos fotovoltaicos, transistores, eletrodos transparentes, armazenamento de hidrogênio, células solares, catalisadores e outras [19].

Diferentes alótropos de carbono podem ser obtidos a partir da folha de grafeno. A Figura 2a mostra uma folha de grafeno e, a partir do seu recorte pode-se obter três outras estruturas de carbono, com propriedades distintas. Tais estruturas são: i) fulereno ii) Nanotubo de carbono e iii) Grafite, mostrados nas Figuras 2b, 2c e 2d, respectivamente.

Figura 2 – Diferentes alótropos formados a partir da folha de grafeno (a); (b) Fulereno; (c) Nanotubo de Carbono; (d) Grafite.



Fonte: Adaptada da Referência [13].

A obtenção do grafeno pode ser realizada por vários métodos, aqui, vamos mencionar quatro delas e suas respectivas vantagens e desvantagens: i) A microclivagem é a primeira delas, consiste na separação das folhas de carbono do grafite utilizando uma fita adesiva. Este método é simples e permite obter folhas de grafeno de forma isolada, com uma, duas ou poucas camadas de alta qualidade. A principal desvantagem é escalar este processo de obtenção [20]; ii) O crescimento epitaxial sobre cristal de carbeto de silício, este processo envolve a formação de camadas de grafeno sobre a superfície do cristal aquecido, a vantagem é sua capacidade de produzir grafeno de alta qualidade em larga escala, aproveitando a superfície cristalina do *SiC* para um crescimento ordenado. Porém, a desvantagem potencial é que, em condições inadequadas de processo, a qualidade do material obtido pode ser inferior ao obtido pelo método de microclivagem [21]; iii) A deposição química em fase vapor, este processo consiste no crescimento de camadas de grafeno sobre um substrato de cobre aquecido, oferecendo uma alta taxa de crescimento, mas também enfrenta desafios como a transferência do grafeno para outros substratos [22]; iv) Por fim, a esfoliação química do grafite, este processo envolve a oxidação e esfoliação das camadas de grafite. A principal vantagem deste método é a produção de grande quantidade de material com grande área superficial. No entanto, suas desvantagens estão na dificuldade de controle do tamanho, forma e distribuição das folhas de óxido de grafeno resultantes, e principalmente, é o óxido de grafeno (*GO*) com defeitos estruturais e grupos funcionais com oxigênio, resultando em baixa condutividade [23]. Para aumentar a condutividades é preciso fazer o tratamento de redução, transformando o *GO* no óxido de grafeno reduzido (*rGO*), podendo atingir valores de condutividade similares aos do grafeno a depender do grau de redução.

A Tabela 1 mostra uma comparação dos diferentes métodos de obtenção de grafeno, destacando suas vantagens e desvantagens, juntamente com sugestões de uso específicas para cada método.

Tabela 1- Comparação de diferentes métodos de obtenção de grafeno, suas vantagens e sugestões de uso em cada método.

Métodos de preparação	Materiais de Início	Técnicas de Operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação Mecânica	HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite)	Scotch - tape	Método simples, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado e muito demorado com baixo rendimento	Usado na pesquisa fundamental
Crescimento Epitaxial sobre SiC	4H/6H SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC temperatura ($>1000^{\circ}$) e UHV (ultra high vacuum)	Pode ser produzido em larga escala com qualidade elevada	Temperatura e custo elevado, não uniformidade e baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônica a base de grafeno
Crescimento Epitaxial (CVD)	Hidrocarbonetos (CH_4)	Deposição química em fase vapor com alta temperatura	Pode ser produzido em larga escala com qualidade elevada	Temperatura e custo elevado, processo complicado e baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônica a base de grafeno
Redução Química do Óxido de Grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento e baixo custo	Defeitos estruturais, estrutura eletrônica do grafeno com defeitos	Compósitos e eletrônicos e dispositivos possível fabricação
Esfoliação em Fase Líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala de baixo custo e prático	Demorado e impurezas	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores

Fonte: Referência [8].

O grafeno, que pode ser obtido por diversos métodos, possui uma aplicação preferencial para cada um deles, impulsionando avanços significativos e todos contribuem para a expansão do conhecimento.

3.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS

Neste tópico vamos tratar de três métodos que podem ser empregados para a deposição de nanomateriais na forma de filmes finos. É importante comentar que não existem apenas estes três métodos, mas que foram os métodos estudados e aplicados neste trabalho.

3.2.1 Filtração a vácuo

A deposição de filmes por filtração a vácuo é uma técnica comumente utilizada para se obter filmes de nanomateriais e materiais carbônicos, como nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, grafite simples ou mistura de dois ou mais componentes [4]. Neste processo, uma suspensão contendo o material de interesse é filtrada através de uma membrana porosa sob vácuo, permitindo a formação de um filme fino na membrana [4]. Os tipos de membranas mais comuns utilizados na deposição de filmes por filtração a vácuo são:

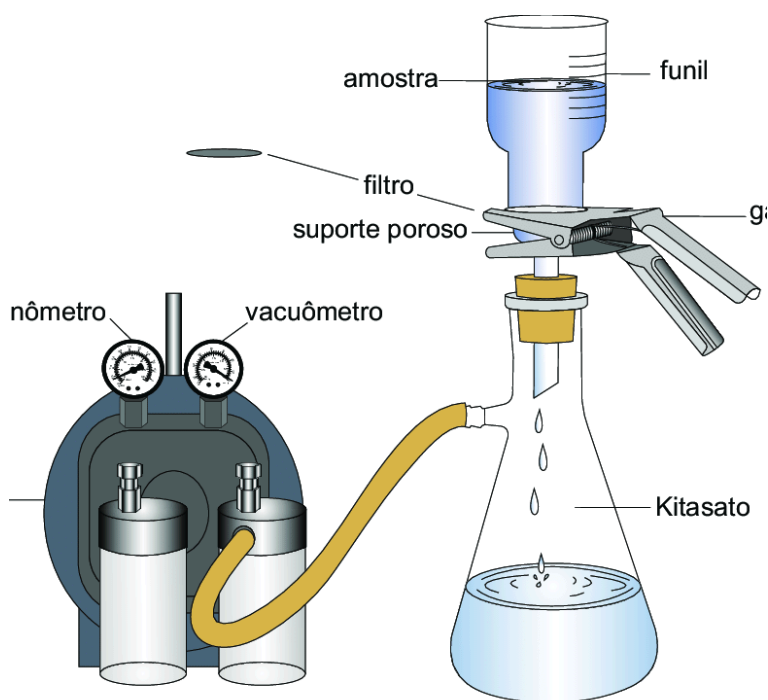
1. Membranas de Acetato de Celulose: Membrana mais resistente e com melhor performance em soluções orgânicas [24].
2. Membrana de Teflon: Conhecida pela sua resistência química e inércia, sendo utilizada em aplicações que requerem alta resistência a solventes e produtos químicos agressivos [25].
3. Membranas de Nitrato de Celulose: São as membranas mais utilizadas em laboratório e filtração analítica, oferecendo propriedades umectantes excepcionais e taxas de fluxo mais rápidas com soluções aquosas [24].
4. Membranas de Éster de Celulose Mista: São conhecidas por sua superfície mais uniforme e suave em comparação com as membranas de nitrocelulose pura. Geralmente empregadas na contagem ou análise de partículas em líquidos ou aerossóis capturados [24].
5. Membranas de Nylon são reconhecidas pela sua resistência e natureza hidrofílica, sendo compatíveis com álcoois e solventes. Amplamente utilizadas em procedimentos de HPLC e adequadas para uma ampla variedade de soluções aquosas [24].

É importante salientar que as membranas de filtração utilizadas são escolhidas com base em suas características individuais, como porosidade, resistência química e capacidade de retenção de partículas. Elas retêm todas as partículas com tamanho igual ou superior ao seu tamanho de poro [15].

Essa técnica é particularmente eficaz devido à sua capacidade de controlar a espessura e a uniformidade do filme, bem como a remoção eficiente do solvente da suspensão durante o processo de filtração. A desvantagem da técnica de filtração a vácuo para a deposição de filmes finos é o maior custo e a transferência do filme para outro substrato [26]. Este processo

pode levar a danos no filme ou ao substrato, isso pode afetar a pureza e a qualidade do filme depositado [26]. A Figura 3 ilustra esquematicamente a técnica de filtração a vácuo.

Figura 3 - Desenho esquemático de um sistema de filtração a vácuo.



Fonte: Referência [27].

3.2.2 Emulsão bifásica

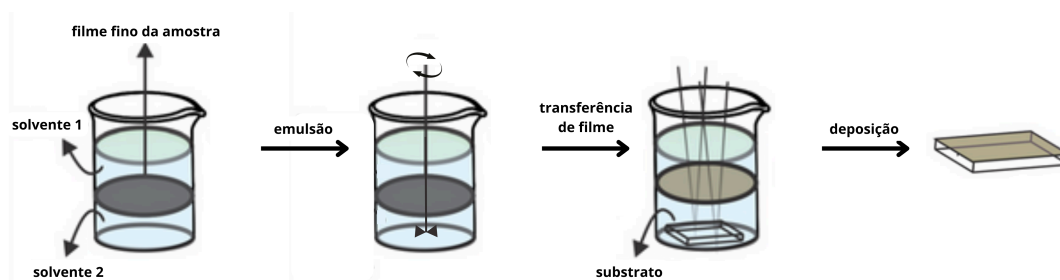
O processo de emulsão bifásica, também conhecido como rota líquido-líquido, é uma técnica utilizada para a síntese de filmes finos de nanocompósitos.

A técnica consiste em criar uma interface entre dois líquidos imiscíveis, como água e tolueno [28]. Nessa interface, nanomateriais como o *rGO* são dispersos quando as duas fases estão em emulsão [28]. Após algum tempo, na interface líquido-líquido, ocorre a formação do filme [28]. A agitação pode ser frequentemente provocada para promover uma nova emulsão formar um novo filme.

O filme fino formado na interface pode ser transferido para um substrato, como uma lâmina de vidro, e seco para garantir sua aderência, estabilidade e integridade [28].

Esse processo permite a preparação de filmes finos de nanocompósitos. A Figura 4 ilustra esquematicamente a técnica de emulsão bifásica.

Figura 4 - Desenho esquemático de um sistema de emulsão bifásica.



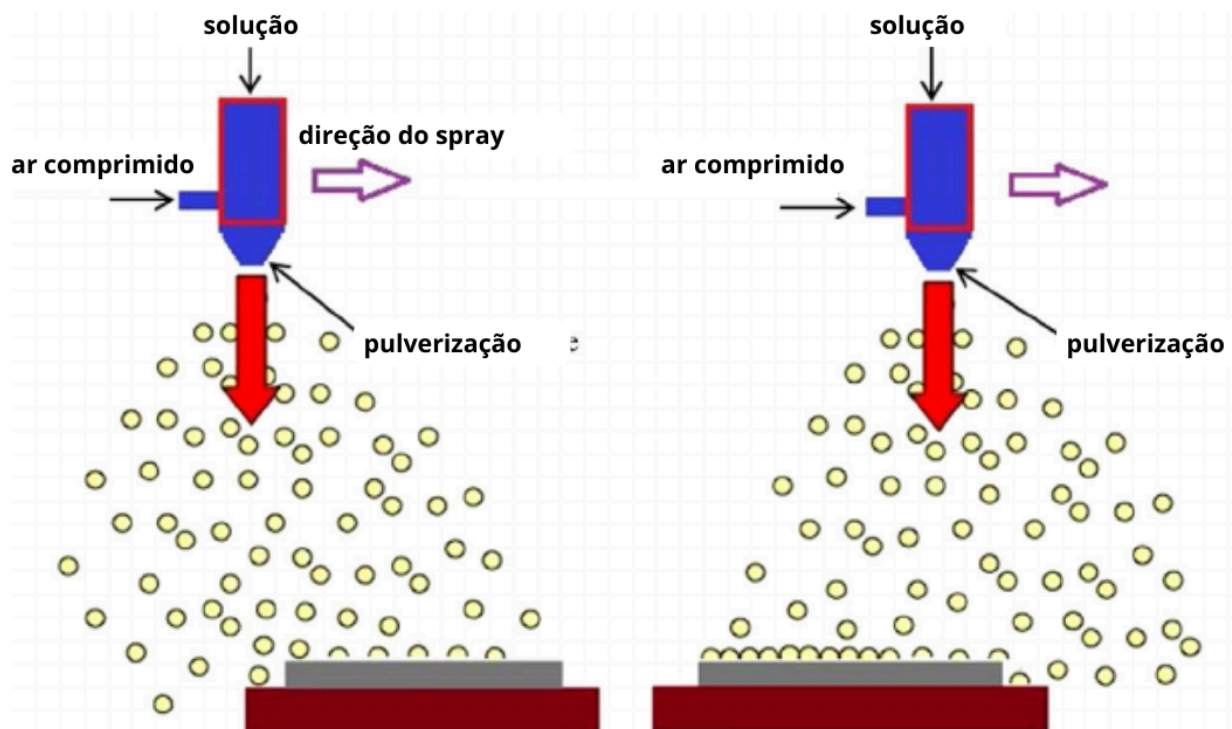
Fonte: Adaptada da Referência [28].

3.2.3 *Spray-coating*

A técnica de deposição de filmes por *spray-coating* é altamente versátil e eficaz para depositar nanoestruturas em praticamente qualquer tipo de substrato [29]. Para realizar este tipo de deposição, uma solução de concentração conhecida do material desejado deve ser preparada e pulverizada em direção ao substrato, formando um filme contínuo. A passagem da solução por um bico de pulverização, resulta na formação de micro gotículas que por sua vez são direcionadas ao substrato. Normalmente, o substrato é aquecido para permitir a rápida evaporação do solvente contido nas gotículas. Ajustes dos parâmetros, quantidade total de volume da solução, taxa de deposição, temperatura do substrato e número de camadas depositadas, permitem o controle da espessura do filme final formado [29]. Existem variações da técnica, como o *spray* ultrassônico, que difere pelo mecanismo de pulverização [29]. O revestimento por pulverização destaca-se pela sua versatilidade, simplicidade e eficiência na deposição de filmes finos em diversos tipos de substratos [29].

A Figura 5 apresenta esquematicamente a técnica de *spray-coating*.

Figura 5 - Desenho esquemático de um sistema de *spray-coating*.



Fonte: Adaptado da Referência [30].

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

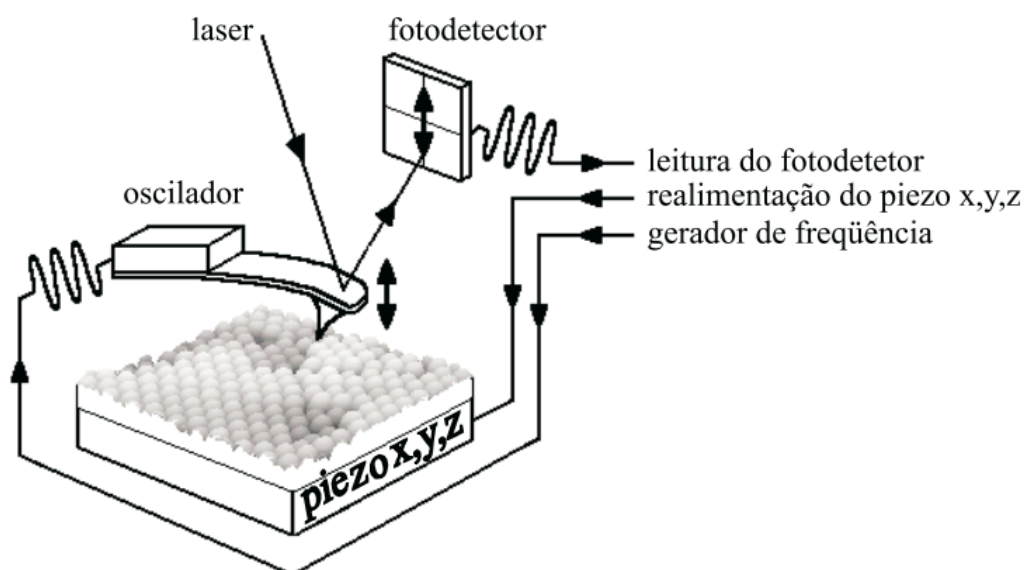
3.3.1 Caracterização Morfológica

3.3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) tornou-se uma ferramenta amplamente utilizada na caracterização de superfícies, graças à sua flexibilidade operacional e à sua alta resolução e capacidade de mapear em escala nanométrica, é possível examinar as características topográficas, mecânicas, elétricas e magnéticas de materiais em nível atômico [31].

O AFM é composto por uma sonda extremamente sensível, de pequenas dimensões (diâmetro de curvatura $d < 10\text{ nm}$), essa sonda é colocada na extremidade de um braço em balanço (cantilever), sobre o qual incide um feixe de laser. A deflexão do cantilever durante a varredura da superfície determina a informação topográfica. [32] A Figura 6 mostra o esquema de funcionamento do AFM.

Figura 6 - Desenho esquemático de operação do AFM.



Fonte: Referência [33].

A imagem de topografia permite, após tratamento de software adequado, obter uma visão detalhada acerca da rugosidade do filme [33]. O AFM pode medir a espessura por meio da técnica de seção transversal. Nesse método, a ponta do AFM percorre a superfície do filme, registrando a altura da superfície ao longo dessa trajetória. A espessura do filme é então determinada pela diferença entre a altura da superfície do filme e a altura do substrato [34].

3.3.2 Caracterização elétrica

3.3.2.1 Método Van der Pauw

O método de Van der Pauw é uma técnica de caracterização amplamente utilizada para medir a resistividade e a condutividade de filmes finos, com geometrias complexas e resistências de contato desconhecidas. A condutividade e o efeito Hall podem ser medidos desde que o contorno tenha forma arbitrária e satisfaça as seguintes condições: os contatos estão localizados na borda da amostra, são suficientemente pequenos, a amostra é homogênea em espessura e a superfície da amostra é simplesmente conexa, ou seja, a amostra não tem furos isolados [35].

O teorema estabelece uma relação entre as resistências de transferência [35]. No contexto do teorema, a resistência de transferência refere-se às resistências que surgem durante a medição da condutividade elétrica de um filme condutor de espessura uniforme. As resistências de transferência são definidas, por exemplo, como a relação entre a diferença de

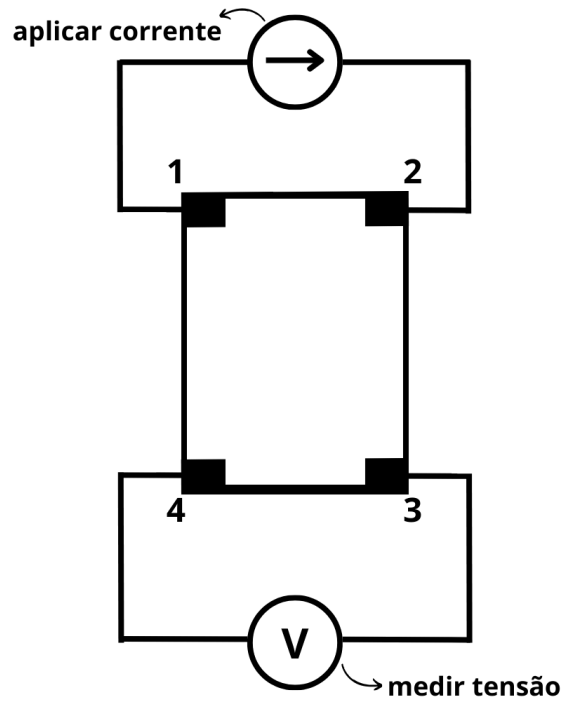
potencial entre os nós 4 e 1 e a corrente entre os nós 3 e 2, conforme mostrado na Figura 6, onde [35]:

$$R_v = \frac{V_{41}}{I_{32}} \text{ e } R_h = \frac{V_{34}}{I_{21}} \quad (1)$$

Especificamente a resistência vertical e a resistência horizontal, em um filme com quatro contatos elétricos distribuídos ao longo de sua periferia [35]. Os contatos são posicionados em uma geometria conhecida, geralmente em forma retangular [36].

Utilizando quatro contatos elétricos, a corrente é aplicada através de dois desses contatos, denominados contatos de corrente. Quando a corrente flui através do material entre esses dois contatos, ela cria uma distribuição de carga e, conseqüentemente, uma diferença de potencial ao longo do material. Para medir essa diferença de potencial, os outros dois contatos, chamados contatos de voltagem, são utilizados. A diferença de potencial é medida entre esses dois contatos, que estão posicionados em pontos diferentes do material em relação aos contatos de corrente, como demonstrado na Figura 7. Esse processo é feito em várias combinações de pares de contatos [36]. Esse método possui a vantagem de eliminar o efeito da resistência dos contatos de corrente na medição da resistência do material. Ao medir a tensão separadamente da aplicação da corrente, obtém-se uma medição mais precisa da resistividade ou condutividade do material [35].

Figura 7- Desenho esquemático do método de Van der Pauw.



Fonte: Própria autora.

O método utiliza a equação de Van der Pauw para medir a condutividade σ de um filme condutor de espessura uniforme h . Essa equação relaciona a resistência medida com a geometria dos contatos e as propriedades elétricas do material [36]. O qual é dada por:

$$\exp(-\pi h R_v \sigma) + \exp(-\pi h R_h \sigma) = 1 \quad (2)$$

A partir das medidas realizadas nas diferentes configurações de contato, é possível determinar a resistividade ou condutividade do material [35]. Isso é representado por:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi h}{\ln(2)} \cdot \frac{R_v + R_h}{2} \cdot f \quad (3)$$

Onde f é um fator que depende exclusivamente da relação $\frac{R_v}{R_h}$, a qual é determinada pela equação 4:

$$\cosh\left[\frac{R_v/R_h - 1}{R_v/R_h + 1} \cdot \frac{\ln(2)}{f}\right] = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln(2)}{f}\right) \quad (4)$$

Quando trata-se de um filme fino e não se sabe ao certo a sua espessura, é possível obter a resistência de folha ou de superfície R_s com base na resistividade ρ de acordo com a equação 5.

$$R_s = \frac{\rho}{h} \quad (5)$$

3.3.2.2 Efeito Hall

O Efeito Hall original foi descoberto por Edwin Hall em 1879. Ele resulta diretamente do movimento de partículas carregadas na presença de um campo magnético [37]. Este efeito tem sido usado para determinar o número de portadores e analisar o tipo de portador de carga majoritário, uma vez que o coeficiente de Hall é proporcional ao número de portadores [38].

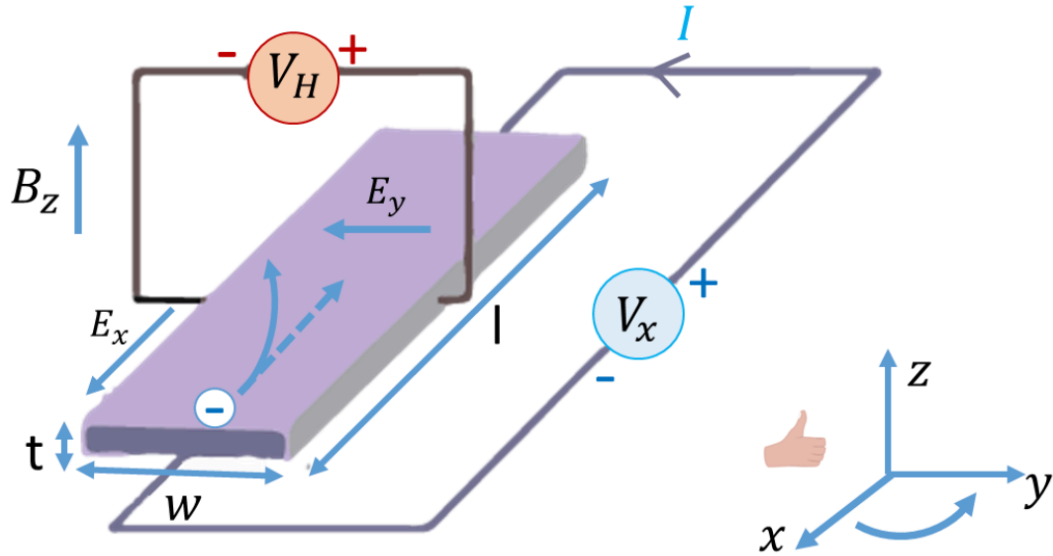
O experimento consiste em aplicar um campo magnético constante $\vec{B}$ na direção Z. Uma corrente constante I é aplicada na direção x . Essa força é perpendicular tanto à velocidade das cargas quanto ao campo magnético. Quando as cargas estão em um campo magnético, elas experimentam uma força que as faz se mover de forma circular ou em uma trajetória curva, dependendo da direção do campo magnético em relação à direção do movimento das cargas. Quando essa força magnética atua sobre um material condutor, ela pode fazer com que as cargas elétricas se movam dentro do material. Esse movimento das cargas pode resultar em uma separação das cargas positivas e negativas dentro do material [39]. Essa separação de cargas acontece porque as cargas positivas e negativas têm massas diferentes. As partículas carregadas positivamente, têm uma massa muito maior do que as partículas carregadas negativamente. Portanto, quando a força magnética age sobre as cargas em movimento, as cargas positivas e negativas podem se separar, com as cargas mais leves (negativas) movendo-se mais facilmente do que as cargas mais pesadas (positivas).

Nesse cenário, os elétrons estão restritos a se mover apenas no plano (x, y) . A força do campo magnético é dada por:

$$\vec{F}_m = q \cdot v \times \vec{B} \quad (6)$$

O efeito Hall afirma que a separação de cargas gera um desequilíbrio, o que resulta em uma diferença de potencial entre as extremidades do condutor, denominada tensão de Hall V_H , na direção y . Isso é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Desenho esquemático de um experimento de Efeito Hall.



Fonte: Adaptada da Referência [37].

Ao realizar uma série de medições do Efeito Hall, é possível determinar o número de portadores de carga. [38] A partir dos valores da V_H é possível calcular a quantidade de portadores nas amostras de acordo com a equação abaixo:

$$V_H = \frac{I}{e \cdot h \cdot n} \cdot \vec{B} \quad (7)$$

Onde V_H é a tensão Hall, I a corrente elétrica, e a carga do elétron, h a espessura da amostra, n o número de portadores, e $\vec{B}$ é o campo magnético aplicado.

Com o tipo e a número de portadores determinados, é possível definir a mobilidade (μ) dos portadores, conforme a equação (8).

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (8)$$

4. METODOLOGIA

O *GO* utilizado foi obtido pelo método modificado de Hummer [40], utilizando como precursor o grafite expandido (*GEXP*) fornecido pela Nacional de Grafite. Após a síntese foi separada uma solução na concentração de 8,15 *mg/mL*.

4.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

4.1.1 Por Filtração a vácuo

Uma solução de 2 *mL* de *GO* na concentração 8,15 *mg/mL* foi diluída em 20 *mL* de água deionizada e em um béquer. Em seguida, a solução foi submetida ao ultrassom de ponta, configurado com amplitude de 20%, ciclo de 15 segundos ligado e 20 segundos desligado, totalizando aproximadamente 5 minutos de operação com a finalidade de homogeneizar a solução. Então, a solução foi filtrada a vácuo usando uma membrana de acetato de celulose de 0,22 μm de porosidade, diâmetro de 47 *mm* e cor branca.

Após o processo de filtração, o filme de *GO* depositado na membrana foi seco à temperatura ambiente. Em seguida, iniciou-se o processo de transferência do filme para um substrato de vidro, seguindo as etapas detalhadas a seguir.

O filme de *GO*, inicialmente depositado em uma membrana de acetato de celulose, foi cuidadosamente preparado para a transferência. Para isso, o substrato de vidro foi limpo para remover quaisquer impurezas, garantindo uma superfície livre de contaminantes e pronta para a adesão do filme.

O filme de *GO* foi então posicionado sobre a superfície do vidro, de forma a garantir sua adesão. Para manter o filme bem aderido ao vidro, um peso foi colocado sobre ele. O conjunto, composto pelo vidro, pelo filme de *GO* ainda preso à membrana de acetato de celulose, e pelo peso, foi imerso em um recipiente contendo acetona por 24h. A acetona foi escolhida por sua capacidade de dissolver acetato de celulose, que sustenta o filme de *GO* no substrato original.

4.2.2 Por Emulsão bifásica

Primeiramente, foi realizada uma redução química do *GO* utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. Para isso, 10 *mg* de *GO* foram adicionados a um béquer, juntamente com 0,2 *g* de hidróxido de sódio (*NaOH*) e 5 *mL* de água deionizada, sob

agitação magnética vigorosa por 24 horas. Após o processo de agitação, o pH da solução ficou acima de 12.

O próximo passo foi aquecer a solução a 80°C sob agitação por um período de 5 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução de 2 mL de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) na concentração de 38 mg/mL. A solução foi mantida sob agitação durante 24 horas a 80°C.

Posteriormente, o produto obtido desta última reação passou por um processo de lavagem na centrífuga. Primeiramente, foi realizada a lavagem com água deionizada, seguida por lavagem com álcool etílico 99,5%. Este processo foi repetido até que o pH da solução estivesse entre 5 e 6. Após atingir esse pH desejado, o *rGO* foi disperso no álcool.

A solução bifásica foi preparada com água deionizada e tolueno na proporção 10:1, usando 100 mL de água para 10 mL de Tolueno, os quais foram adicionados a um becker. Em seguida, foi necessário agitar vigorosamente os dois líquidos utilizando um mixer, garantindo que ocorresse a emulsão da mistura.

Uma vez estabelecida a emulsão, foram adicionadas algumas gotas do *rGO*. Com o passar do tempo, um filme começou a se formar na interface entre os líquidos, criando uma fina camada de *rGO*, o qual foi posteriormente coletado com um substrato de vidro. A deposição do filme foi realizada posicionando o substrato de vidro no fundo do becker, utilizando uma pinça foi possível segurar o substrato e erguê-lo, “pescando” o filme, depositando a fina camada sobre o substrato. Este processo deve ser efetuado com um movimento suave de baixo para cima, com uma leve inclinação do substrato de forma a evitar danos ou rupturas no filme formado.

Novos filmes foram formados após agitar novamente a solução remanescente, garantindo a produção contínua dos filmes. Esta técnica permitiu a prática de reciclagem do *rGO* em solução, essencial para maximizar a eficiência do processo de formação de filmes e minimizar desperdícios do nanomaterial.

4.2.3 Por *spray-coating*

Para esta técnica, uma solução de 25 mL de *GO* na concentração de 2 mg/mL foi preparada. A solução foi adicionada a uma seringa de 20 mL, a qual foi posicionada em uma bomba de infusão para controlar o fluxo de solução.

O sistema de *spray* foi conectado tanto à bomba de seringa quanto ao compressor, da marca MotoMil, operando a uma pressão de 2 bar. O compressor fornece a pressão que garante a pulverização uniforme da solução sobre o substrato.

Durante a aplicação do *spray*, a solução de óxido de grafeno foi pulverizada de maneira uniforme sobre o substrato. O movimento constante do bico de pulverização foi essencial para garantir uma distribuição homogênea do material e evitar a formação de irregularidades no filme.

Além disso, foram feitas amostras com diferentes quantidades de passadas, tanto manuais quanto automáticas. Foram produzidas amostras com 10 e 30 passadas manuais, e amostras com 10 e 40 passadas automáticas. Após a aplicação do *spray*, o filme fino de *GO* foi deixado secar completamente à temperatura ambiente.

Para as passadas manuais, cada passada foi realizada movendo o aerógrafo de ação simples da marca V8-Brasil em linha reta sobre o substrato, enquanto o *spray* era acionado a uma altura fixa de 8 cm da superfície do substrato.

Nas passadas automáticas, o processo foi semelhante em termos de movimento linear do aerógrafo sobre o substrato, porém automatizado. O aerógrafo foi programado para se mover a uma velocidade 10s e acionar o *spray* de forma automática, mantendo a mesma altura de 8 cm em relação à superfície do substrato. Em ambos os modos (manual e automático), o substrato estava posicionado sobre uma chapa de aquecimento a 100°C.

4.2 REDUÇÃO TÉRMICA DOS FILMES

O tratamento térmico para redução dos filmes finos de *GO* foi realizado em um forno tubular com atmosfera redutora, mistura de 7% de hidrogênio em argônio. Primeiramente, as amostras foram posicionadas em uma barquinha de alumina e colocadas no centro do forno tubular para garantir sempre a mesma zona de temperatura. Em seguida, o forno foi fechado. Antes de iniciar o tratamento térmico, a etapa de purga para limpeza do sistema foi realizada, com duração de 15 a 20 minutos, crucial para garantir uma atmosfera inerte e limpa antes do início do aquecimento. Durante a purga, o gás inerte foi conectado ao sistema para remover quaisquer gases ou vapores indesejados do interior do equipamento. O gás inerte foi introduzido no sistema para deslocar o ar e outros gases reativos ou contaminantes. A saída do sistema, onde os gases purgados são expelidos, foi direcionada para a capela de exaustão, um dispositivo de ventilação equipado com filtros e um sistema de exaustão que captura e

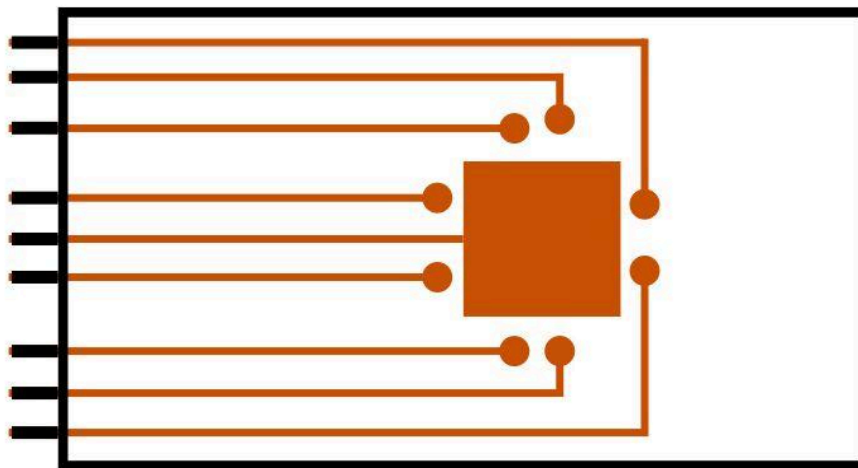
remove os gases expulsos, garantindo que eles não se dispersem no ambiente de trabalho. Com a purga concluída e os parâmetros programados, o fluxo de gás inerte foi ajustado para um valor fino de $0,4\text{ L/min}$ para iniciar o tratamento térmico. Esses procedimentos garantem a precisão e a eficácia do tratamento térmico.

Após a etapa de purga, iniciou-se o aquecimento usando uma rampa de aquecimento de 5°C por minuto até a temperatura de 200°C , esta temperatura foi mantida durante 20 minutos.

4.3 MONTAGEM DO SUBSTRATO DE MEDIDA E MEDIÇÕES

Após a deposição dos filmes de óxido de grafeno reduzido no substrato de vidro, foi realizada a montagem dos chips para medida. Para isso, cada substrato contendo o filme foi integrado a uma placa de fenolite, utilizando fita dupla face. A placa de fenolite com dimensões de $7,5\text{cm}$ comprimento 3cm de largura, continha um circuito com trilhas de cobre realizadas previamente. A Figura 9 ilustra a placa com as trilhas de cobre que ligam os contatos do filme aos terminais do lado esquerdo.

Figura 9- Esquema da placa de fenolite com circuito impresso usado.

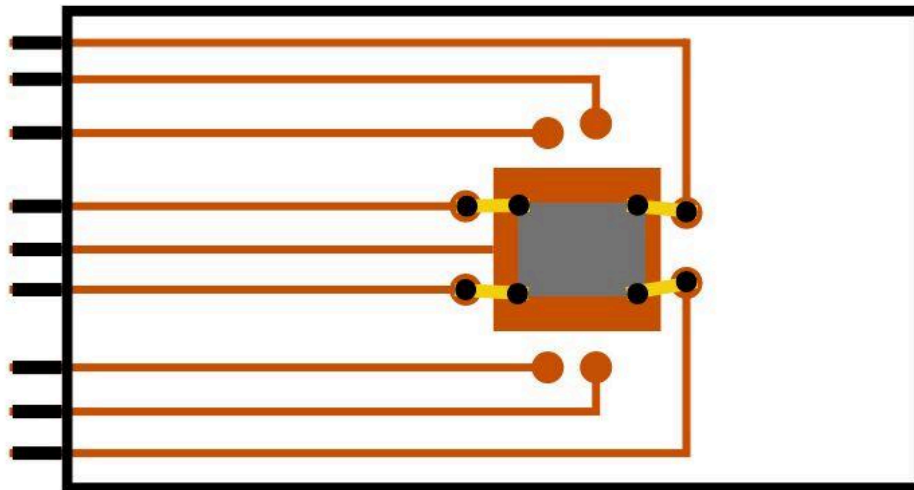


Fonte: Própria autora.

Na primeira etapa de caracterização, os filmes feitos por emulsão bifásica foram submetidos ao método de Van der Pauw. Para isso, foram estabelecidos quatro contatos elétricos conforme demonstrado na Figura 10, utilizando uma fita adesiva de cobre e a Tinta Condutiva de Carbono produzida em nosso laboratório. Já os filmes por spray-coating foram caracterizados utilizando a Tinta Condutiva com Grafeno da Nanoview para estabelecer os

contatos elétricos. Essa troca de tinta ocorreu devido à sua boa aderência em diversos substratos, incluindo plásticos, metais e cerâmicas, além de ser resistente a altas temperaturas e apresentar melhor qualidade.

Figura 10- Montagem para a coleta de dados pelo método Van der Pauw.



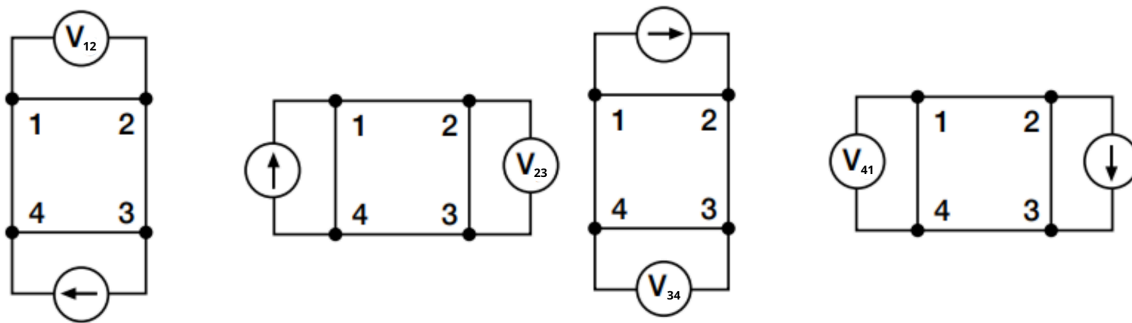
Fonte: Própria autora

Utilizando o software de medição *Quick IV da Keysight B2900 Source Measure Unit (SMU)*, primeiramente foi verificado se cada contato estava ôhmico. Para isso, foram obtidas as curvas *IV* de cada contato do dispositivo, onde uma faixa de tensão de 0V a 5V foi aplicada e cinco curvas foram registradas para cada contato.

Em seguida, foi realizado o método de Van der Pauw, onde uma tensão de 2V foi aplicada aos contatos de tensão utilizando a *SMU*. Durante este método, a corrente foi medida em dois pontos, com a *SMU*, e a diferença de potencial foi registrada nos outros dois pontos, utilizando um multímetro digital de bancada MDM-8156A da marca Minipa.

Para os filmes de *spray-coating* feitos manualmente, são apresentados os quatro contatos do dispositivo, mostrando os pontos onde a corrente foi medida e a diferença de potencial foi registrada durante a aplicação da tensão 2V, conforme ilustrado na Figura 11.

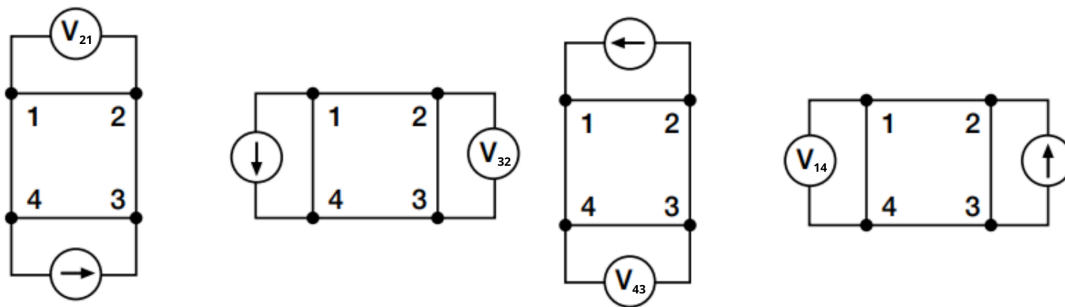
Figura 11- Esquema da coleta de dados do método de Van der Pauw para filmes de *spray-coating* feitos de forma manual.



Fonte: Própria autora.

Já os filmes de *spray-coating* feitos de forma automática passaram por mais uma coleta adicional em relação aos filmes produzidos manualmente. Além da medida igualmente realizada nos filmes manuais, que envolve a coleta de corrente no sentido direto ao redor dos contatos do dispositivo, foi realizada uma segunda medida conhecida como polarização reversa, conforme ilustrado na Figura 12. Nesta segunda medida, a corrente foi coletada no sentido anti-horário ao redor dos contatos do dispositivo.

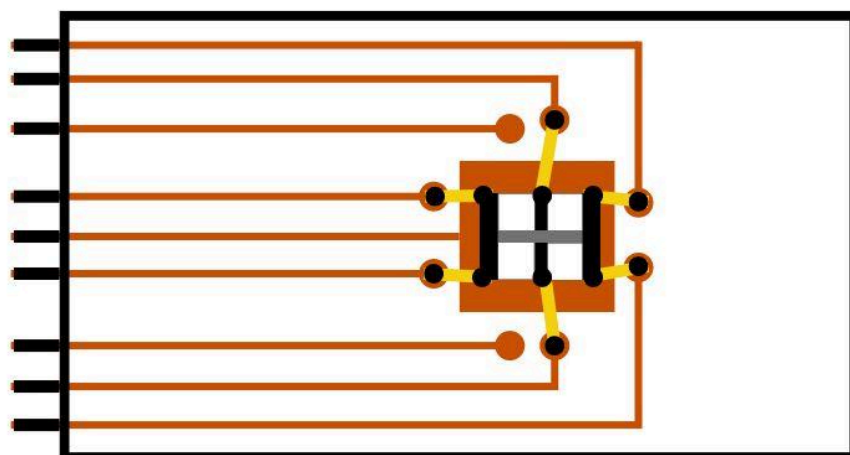
Figura 12- Esquema da etapa adicional da coleta de dados do método de Van der Pauw para filmes de *spray-coating* feitos de forma automática.



Fonte: Própria autora.

Na segunda etapa de caracterização, os filmes feitos por *spray-coating* foram submetidos ao Efeito Hall. Antes da medição, os contatos foram adaptados para incluir uma ponte Hall, onde o material sobressalente ao redor dos contatos elétricos existentes foi removido. Em seguida, foi estabelecida a ponte Hall e os contatos utilizando fita adesiva de cobre e a tinta condutiva com grafeno mencionada anteriormente, garantindo uma configuração estável para as medições de Efeito Hall, conforme mostrado na Figura 13.

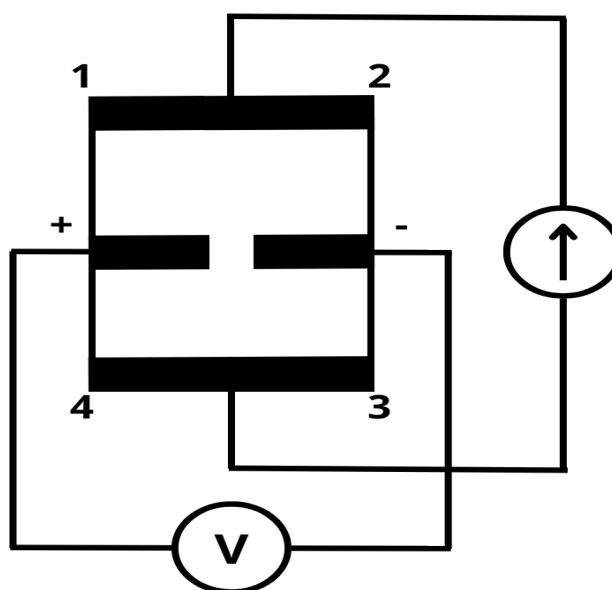
Figura 13- Esquema da montagem para a coleta de dados pelo Efeito Hall.



Fonte: Própria autora.

Novamente, com o uso do software de medição *Quick IV da Keysight B2900 Source Measure Unit (SMU)*, verificou-se se os contatos estavam ôhmicos, para isso, foram obtidas curvas *IV* de cada contato do dispositivo, com uma faixa de medida de *0V a 5V*, realizando 5 curvas para cada contato. Após essa verificação, para a coleta de dados por Efeito Hall, foi utilizada uma fonte de tensão *ICEL of Manaus modelo PS 7000*, aplicando *1V* nos contatos no mesmo sentido da corrente. A diferença de potencial foi medida na ponte Hall com a *SMU*, conforme ilustrado na Figura 14. Inicialmente, a coleta foi realizada sem a presença de um campo magnético externo.

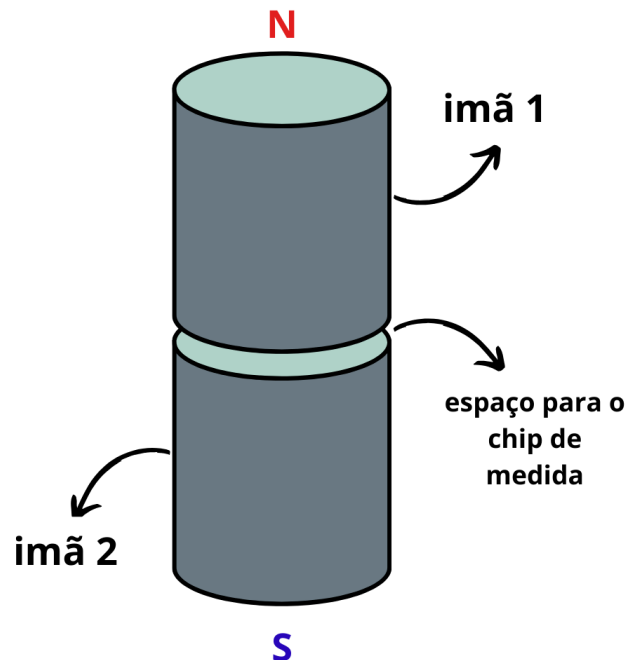
Figura 14- Esquema da coleta de dados do Efeito Hall para filmes de *spray-coating*.



Fonte: Própria autora.

Posteriormente, aplicou-se um campo magnético estático de aproximadamente 1 Tesla, perpendicular à amostra, conforme mostrado na Figura 15, e a coleta de dados foi repetida sob essa influência magnética.

Figura 15- Desenho esquemático do sistema para aplicação do campo $\vec{B}$ para a coleta de dados do Efeito Hall.



Fonte: Própria autora.

Além disso, foi realizada uma dopagem dos filmes com uma suspensão contendo talco. Essa dopagem foi realizada em dois chips diferentes: um produzido manualmente e outro de forma automática. Após a dopagem, uma nova série de medições do Efeito Hall foi realizada.

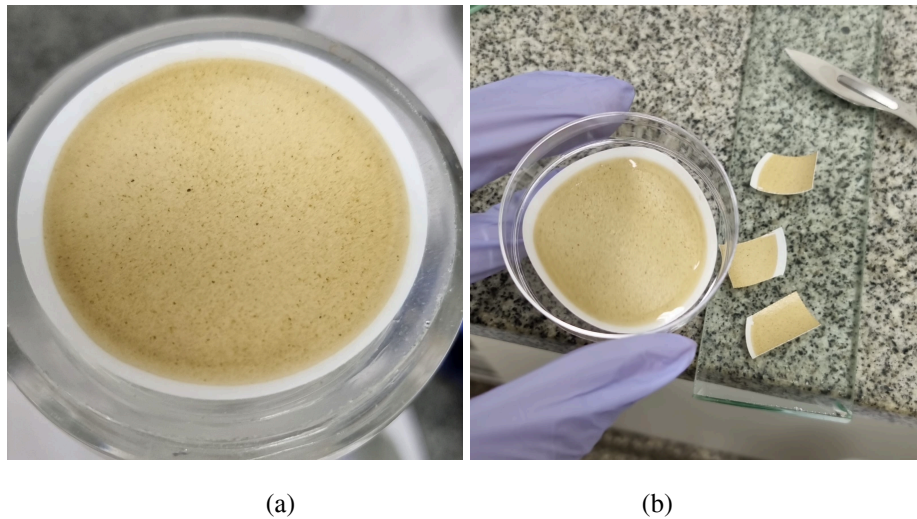
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FILMES DE *GO* E *rGO*

5.1.1 Filmes de *GO* Depositados por filtração a vácuo

Devido ao processo de fabricação dos filmes por filtração a vácuo, o *GO* ficou disperso na membrana de forma homogênea e uniforme. O filme de *GO* depositado sobre a membrana pode ser observado na Figura 16a e na Figura 16b, pode-se observar a membrana seca e os recortes dos filmes antes do processo de transferência.

Figura 16- Filmes de *GO* feitos por filtração a vácuo.



(a)

(b)

Fonte: Própria autora.

No entanto, o processo de transferência de substrato não foi bem-sucedido, pois a membrana de acetato de celulose não se dissolveu conforme esperado. Isso impediu a liberação completa do filme de *GO* do substrato original e, conseqüentemente, a transferência eficaz do filme para o vidro.

A falha na dissolução da membrana pode ter sido causada por diversos fatores, alguns possíveis incluem:

1. Concentração insuficiente de solvente: A concentração do solvente (acetona) pode ser insuficiente para dissolver completamente a membrana de acetato de celulose, levando a uma falha na dissolução [41], [42].
2. Resistência química do acetato de celulose: O acetato de celulose pode ter uma resistência química alta, dificultando a dissolução. Isso pode ser causado por fatores como o grau de substituição (GS) do acetato de celulose, a massa molecular média viscosimétrica (Mv) e a estrutura molecular do polímero [42], [43].
3. Purificação e tratamento: A purificação e o tratamento do acetato de celulose podem também afetar sua dissolução. Por exemplo, a remoção de impurezas e a estabilização do polímero podem aumentar sua resistência química e dificultar a dissolução [41], [42].

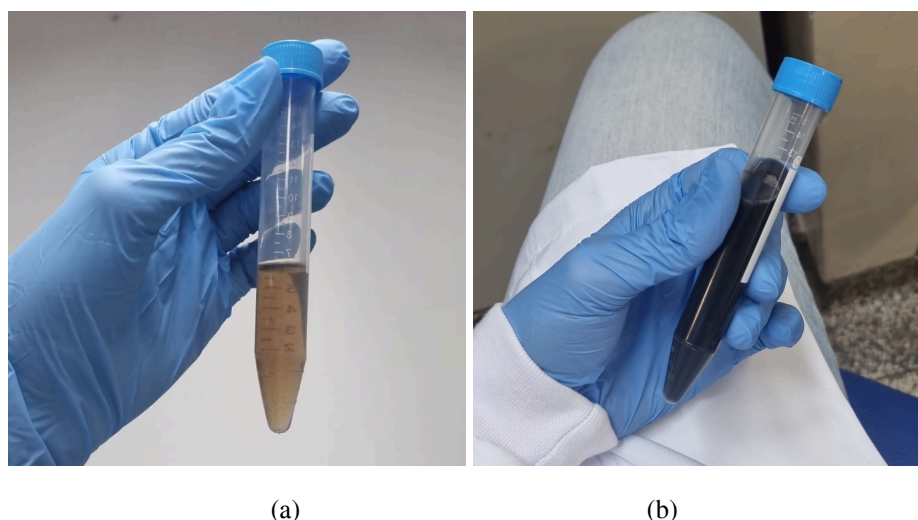
Devido a essa falha, o filme de *GO* não pôde ser transferido para o substrato de vidro, comprometendo a continuidade do processo de redução térmica, não havia a possibilidade de

usar os filmes formados diretamente na membrana. Desta forma, os filmes obtidos nesta etapa foram todos descartados.

5.1.2 Filmes de rGO Depositados por emulsão bifásica

O processo de redução do óxido grafeno foi bem-sucedido, alcançando um pH entre 5 e 6 durante a reação, resultando em um material altamente funcional e adequado para as aplicações pretendidas. Além disso, uma observação notável foi a mudança de cor do material de marrom para preto após o processo de redução. Essa transição de cor indica a remoção dos grupos funcionais oxidativos do óxido de grafeno, a Figura 17 exibe o *GO* e o *rGO*.

Figura 17- (a) *GO* (b) *rGO*.



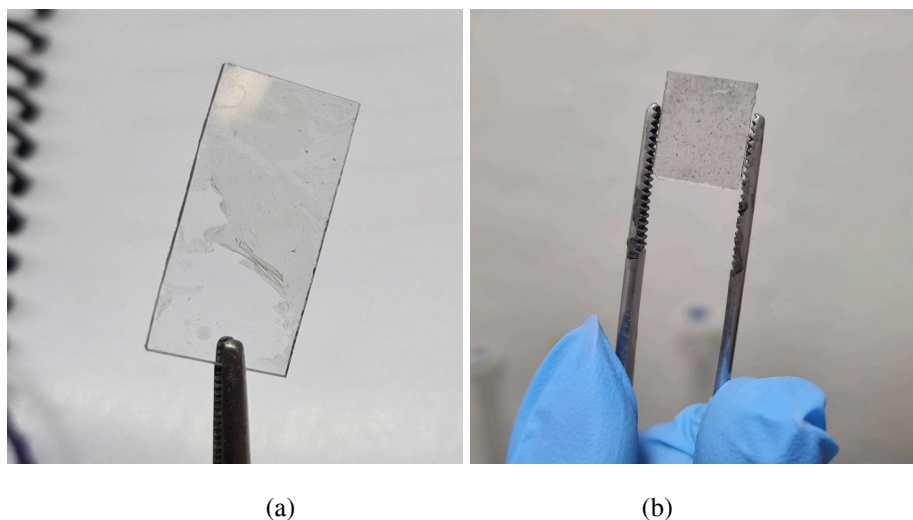
(a)

(b)

Fonte: Própria autora.

Os filmes depositados pelo método de emulsão bifásica apresentaram-se contínuos e uniformes. A Figura 18a mostra o filmes formados logo na primeira emulsão, na qual é possível observar uma camada de *rGO* recobrindo o vidro na parte superior e entre as partes central e inferior, regiões não cobertas pelo filme. A Figura 18b exibe um o filme de *rGO* obtido pelo método de emulsão usando a reciclagem, obtido após agitar novamente a solução remanescente, garantindo a produção contínua dos filmes.

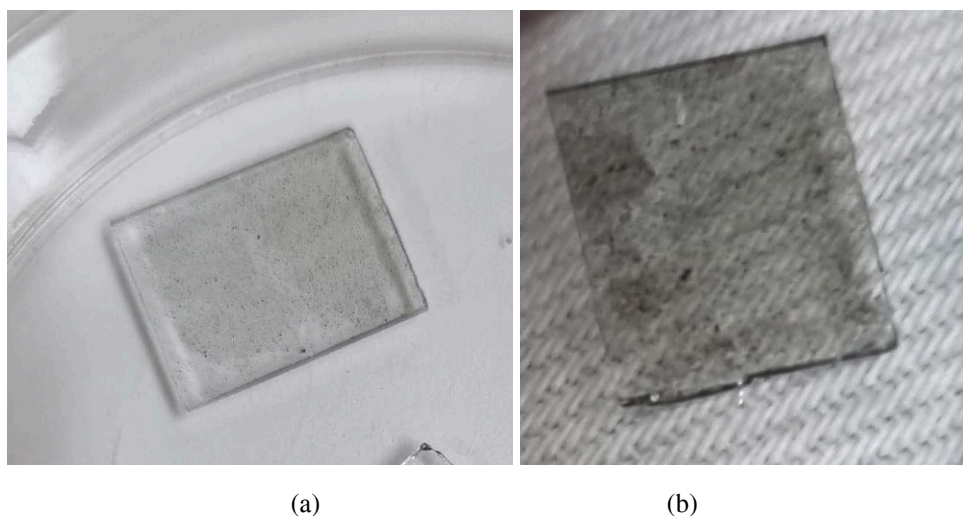
Figura 18- Filmes de *rGO* feitos por emulsão bifásica; a) Obtido na primeira emulsão e b) Obtido na reciclagem.



Fonte: Própria autora.

Embora contínuos e uniformes, os filmes não estavam apresentando contatos ôhmicos consistentes. O comportamento não ôhmico caracteriza-se pela relação não linear entre a corrente elétrica I e a tensão elétrica V , diferindo da Lei de Ohm, que afirma que, em materiais ôhmicos, a corrente é diretamente proporcional à tensão aplicada, com a resistência R sendo a constante de proporcionalidade: $V = R \cdot I$. Em dispositivos não ôhmicos, essa relação não é linear, significando que a resistência não é constante e pode variar significativamente com a corrente e a tensão. Assim, decidimos submetê-los ao tratamento térmico. A Figura 19a e 19b mostra os filmes após o tratamento térmico, o qual apresentou tipicamente, uma leve mudança de tonalidade para mais escura.

Figura 19- Filmes *rGO* feitos por emulsão bifásica após o tratamento térmico



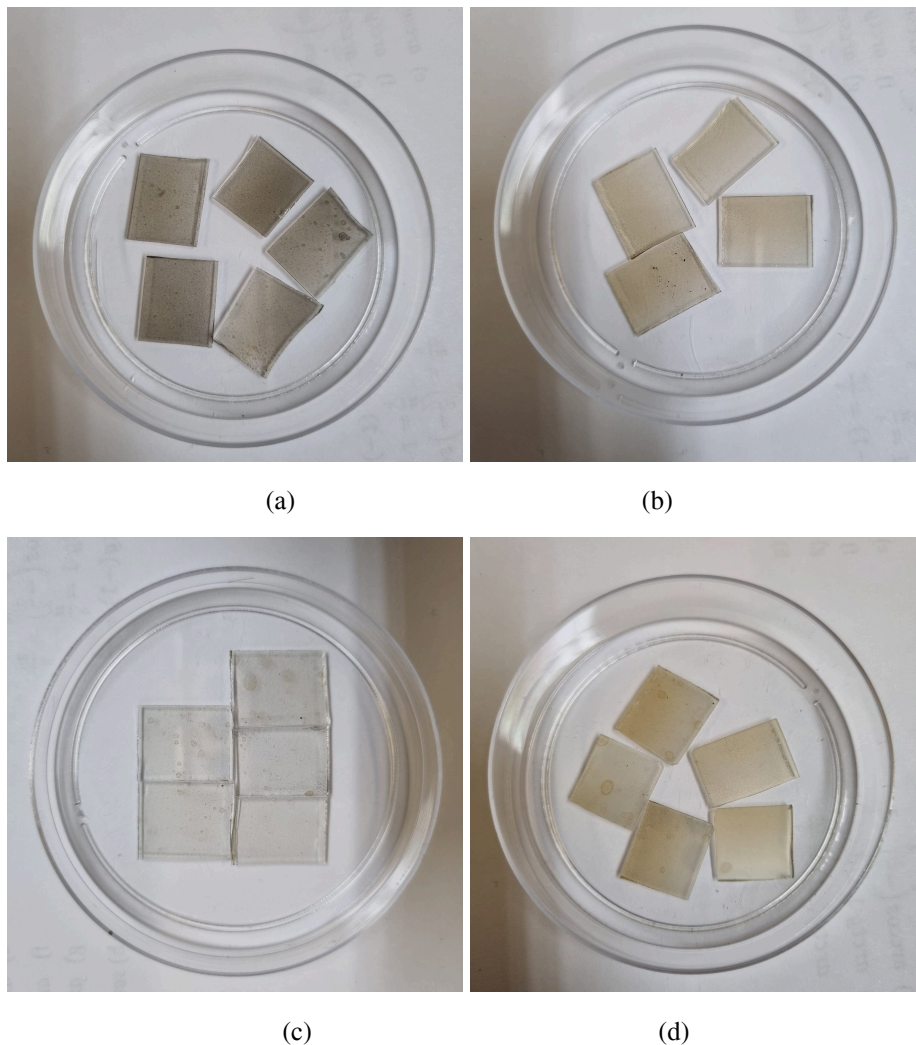
Fonte: Própria autora.

No entanto, após verificar os contatos novamente, constatou-se que eles não eram ôhmicos. Consequentemente, foi irrealizável as caracterizações elétricas por Van Der Pauw e Efeito Hall pretendidas neste trabalho para estes filmes.

5.1.3 Filmes de GO Depositados por *spray-coating*

A última técnica de deposição utilizada foi o *spray-coating*, com a qual os filmes resultantes tinham caráter contínuo, uniformes e homogêneos. A Figura 20 apresenta os filmes de *GO* obtidos com diferentes quantidades de material, especificadas pelos diferentes números de passadas com o *spray*.

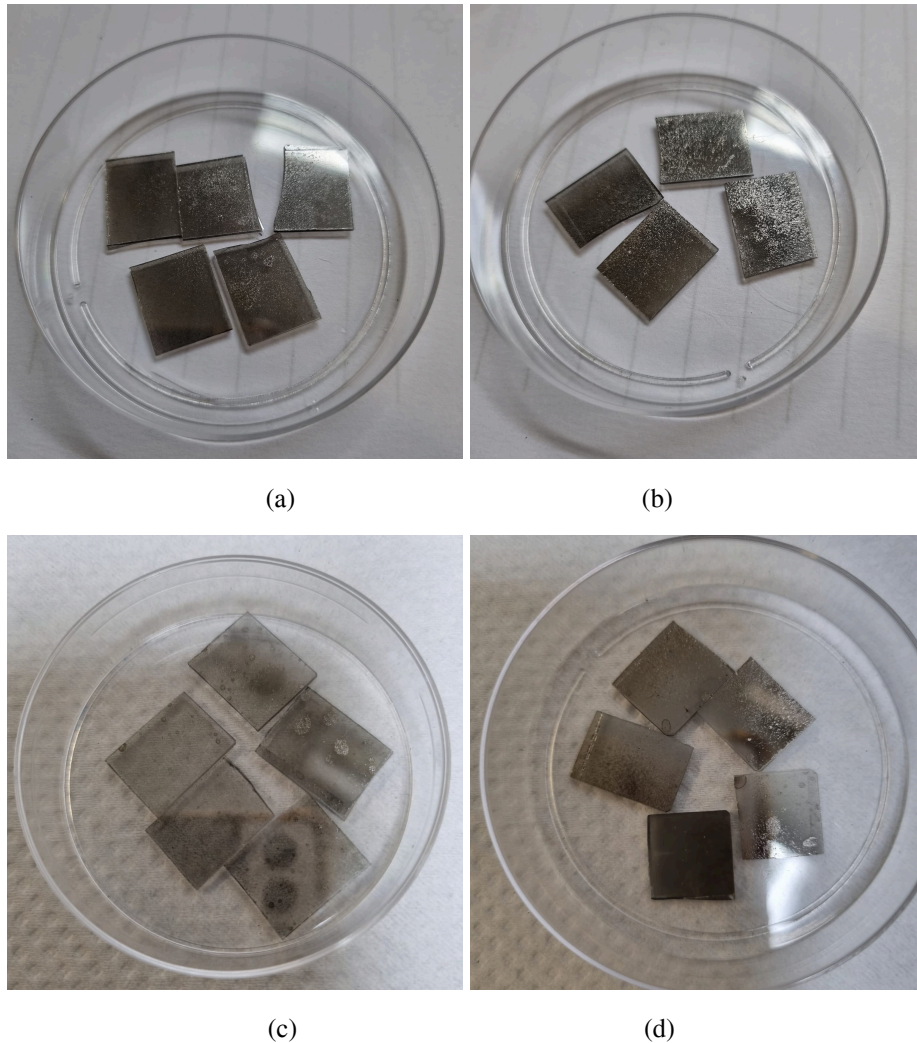
Figura 20- Filmes de *GO* feitos por *spray-coating*, no modo manual (a) 10 passadas; (b) 30 passadas; e no modo automático (c) 10 passadas e (d) 40 passadas.



Fonte: Própria autora.

Assim, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico. A Figura 21 mostra os filmes produzidos por *spray-coating* depois do tratamento térmico, sendo que as Fig. 21a e 21b mostram os filmes com 10 e 30 passadas manuais, respectivamente. As Figuras 21c e 21d mostram os filmes com 10 e 40 passadas automáticas, respectivamente.

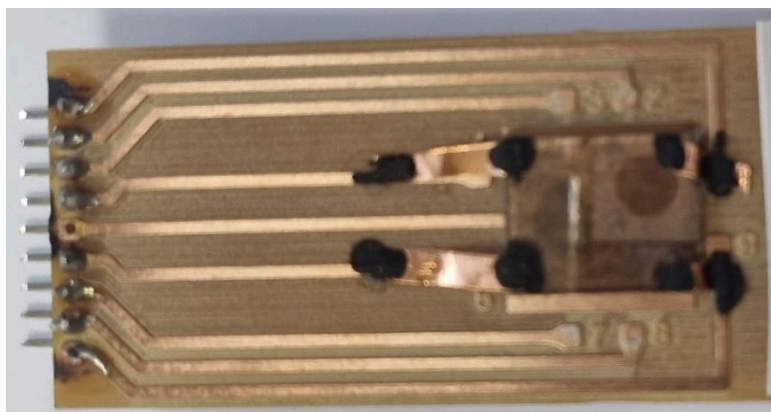
Figura 21- Filmes de *rGO* feitos por *spray-coating* após o tratamento térmico, no modo manual (a) 10 passadas; (b) 30 passadas; e no modo automático (c) 10 passadas e (d) 40 passadas.



Fonte: Própria autora.

Para analisar a performance dos filmes produzidos, a Figura 22 apresenta os filmes com os contatos elétricos prontos para a medição.

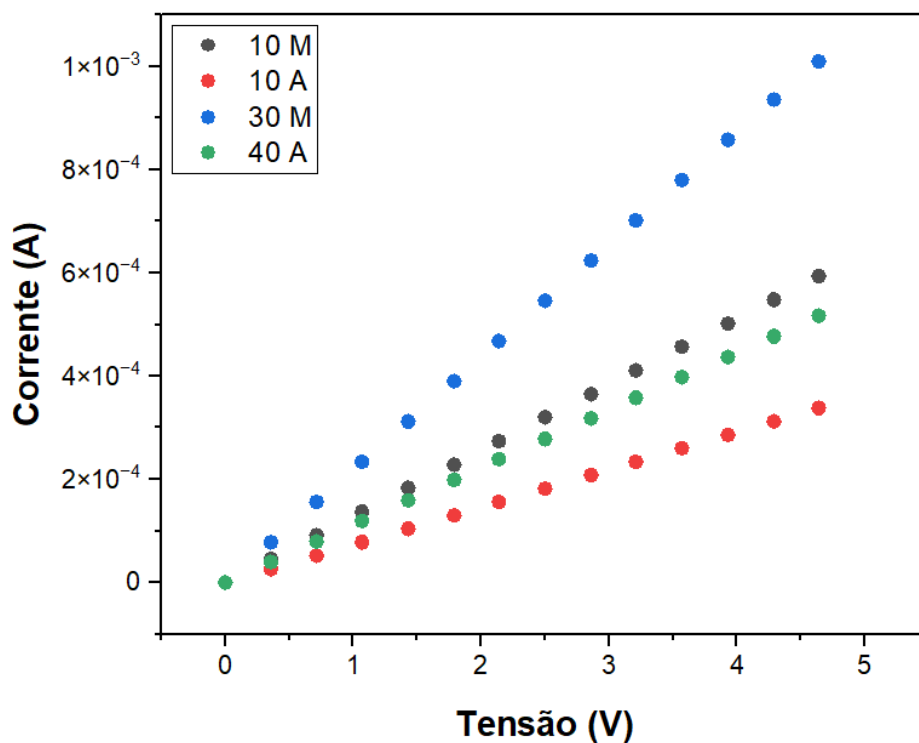
Figura 22- Filmes de *rGO* feitos por *spray-coating* com os contatos elétricos prontos para as medidas do método de Van der Pauw.



Fonte: Própria autora.

Com todos os pontos de contato estabelecidos, foi feita uma verificação através de curvas *IV*. A Figura 23 apresenta o gráfico das curvas *IV* dos filmes produzidos por *spray-coating*.

Figura 23- Gráficos das Curvas *IV* dos contatos elétricos para as medidas de Van der Pauw dos filmes de *rGO* obtidos por *spray-coating*.



Fonte: Própria autora.

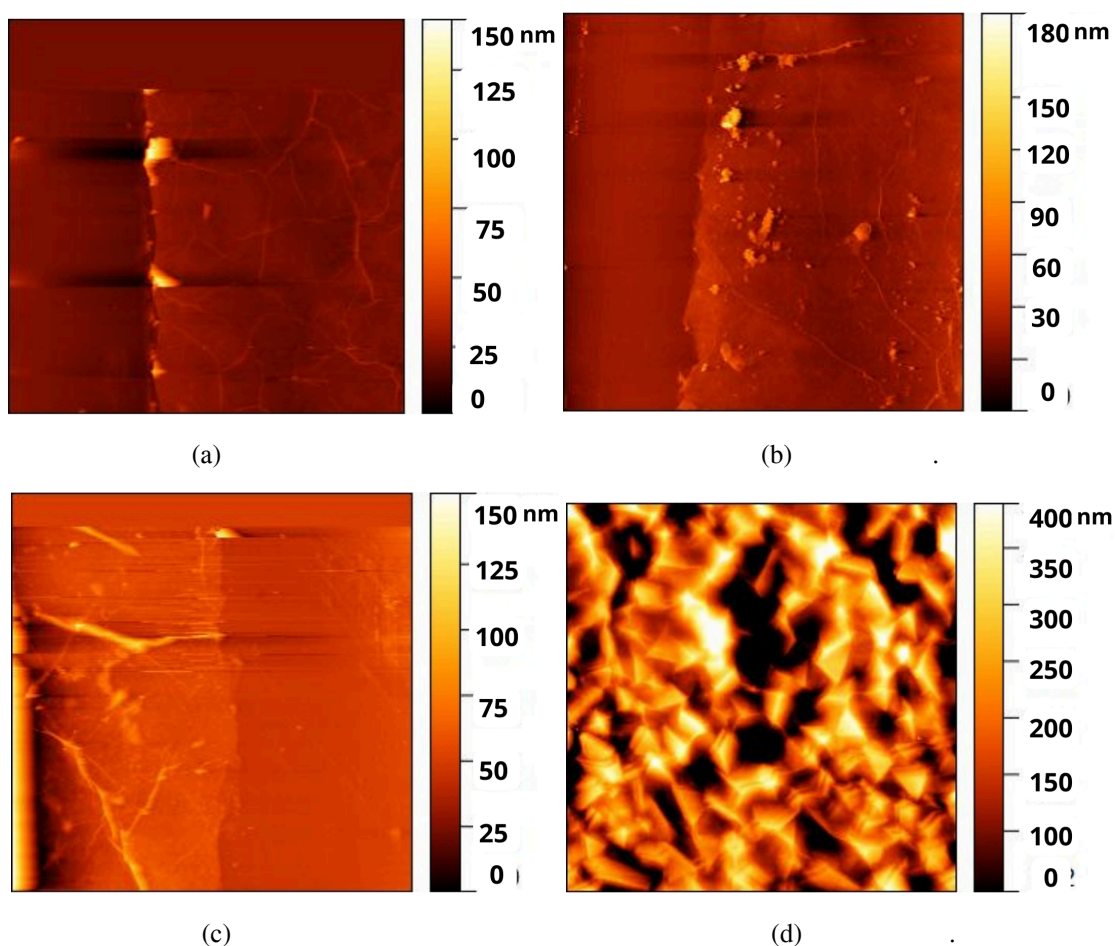
A verificação constatou que todos os contatos estavam ôhmicos, tornando os filmes adequados para a próxima fase.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.2.1 Espessura de Filmes

A Figura 24 apresenta as imagens obtidas pelo AFM. Observando a Figura 24b, no lado direito, é possível visualizar o filme de *rGO*, que apresenta uma aparência enrugada. No lado oposto, apenas o substrato de vidro é visível, criando um degrau entre o substrato de vidro e o filme. Utilizando o software Gwyddion, foi realizada a análise do perfil do filme, observando a diferença de altura entre as regiões, o que permitiu determinar a espessura do filme de *rGO*.

Figura 24- Imagens obtidas por AFM para os filmes de *rGO* obtidos por *spray-coating* no modo manual (a) 10 passadas; (b) 30 passadas; e no modo automático (c) 10 passadas e (d) 40 passadas



Fonte: Própria autora.

Após a realização do AFM, a espessura dos filmes produzidos por *spray-coating* foi determinada e está disposta na Tabela 2.

Tabela 2- Dados obtidos para a espessura dos filmes produzidos por *spray-coating*.

Modo	Passadas	h (nm)
manual	10	57,5 ± 24,75
manual	30	69,3 ± 20,23
automático	10	54 ± 21,21
automático	40	348,75 ± 147,09

Fonte: Própria autora

5.2.2 Caracterização elétrica pelo Método Van der Pauw

Os dados obtidos experimentalmente para os filmes finos obtidos por *spray-coating* de forma manual estão dispostos na Tabela 3 abaixo. Destaco que foram realizadas medidas de polarização direta (sentido horário) para estes filmes.

Tabela 3- Dados obtidos para a diferença de potencial e corrente para os filmes produzidos manualmente por *spray-coating*.

Dados	10 passadas	30 passadas
V_{12} (V)	0,1596 ± 0,05	0,1017 ± 0,04
I_{34} (mA)	0,218 ± 0,09	0,451 ± 0,99
V_{23} (V)	0,3746 ± 0,14	0,6782 ± 0,30
I_{41} (mA)	0,275 ± 0,27	0,390 ± 0,13
V_{34} (V)	0,1274 ± 0,03	0,0972 ± 0,03
I_{12} (mA)	0,175 ± 0,06	0,474 ± 0,23
V_{41} (V)	0,5624 ± 0,16	0,4457 ± 0,13
I_{23} (mA)	0,196 ± 0,04	0,284 ± 0,10

Fonte: Própria autora.

Os filmes obtidos de forma automática foram submetidos a medidas de polarização direta e reversa. Assim, foi calculada a média dos valores de polarização direta e reversa como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4- Dados obtidos para a diferença de potencial e corrente para os filmes produzidos automaticamente por *spray-coating*.

Dados	10 passadas	40 passadas
$\frac{V_{12}+V_{21}}{2}$ (V)	0,1975 ± 0,14	0,1987 ± 0,10
$\frac{I_{34}+I_{43}}{2}$ (mA)	0,0026 ± 0,001	0,515 ± 0,01
$\frac{V_{23}+V_{32}}{2}$ (V)	0,1617 ± 0,04	0,2491 ± 0,08
$\frac{I_{41}+I_{14}}{2}$ (mA)	0,0024 ± 0,001	0,299 ± 0,05
$\frac{V_{34}+V_{43}}{2}$ (V)	0,2857 ± 0,07	0,1750 ± 0,09
$\frac{I_{12}+I_{21}}{2}$ (mA)	0,0025 ± 0,003	0,453 ± 0,004
$\frac{V_{41}+V_{14}}{2}$ (V)	0,3647 ± 0,12	0,6712 ± 0,27
$\frac{I_{23}+I_{32}}{2}$ (mA)	0,0036 ± 0,003	0,790 ± 0,05

Fonte: Própria autora.

Com base nos dados mostrados nas Tabelas 3 e 4, as resistências verticais e horizontais foram determinadas usando a equação 1 de acordo com o número de passadas. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5- Dados foram obtidos para as resistências verticais e horizontais em ohm para os filmes produzidos por *spray-coating*.

Passada	R_v (Ω)	R_h (Ω)
10 manuais	2120	730
30 manuais	1660	215
10 automáticas	83800	95600
40 automáticas	841	386

Fonte: Própria autora.

Uma vez que determinou-se os valores de R_v e R_h para cada filme, o fator f foi determinado utilizando a equação (4). Os valores do fator de correção estão representados na Tabela 6.

Tabela 6- Dados foram obtidos para o fator f para os filmes produzidos por *spray-coating*.

Passada	f
10 manuais	0,911843
30 manuais	0,744971
10 automáticas	0,998489
40 automáticas	0,950409

Fonte: Própria autora.

Com o fator f determinado e a espessura obtida pelo AFM, a resistividade e, consequentemente, a condutividade foram calculadas utilizando a equação (3). Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

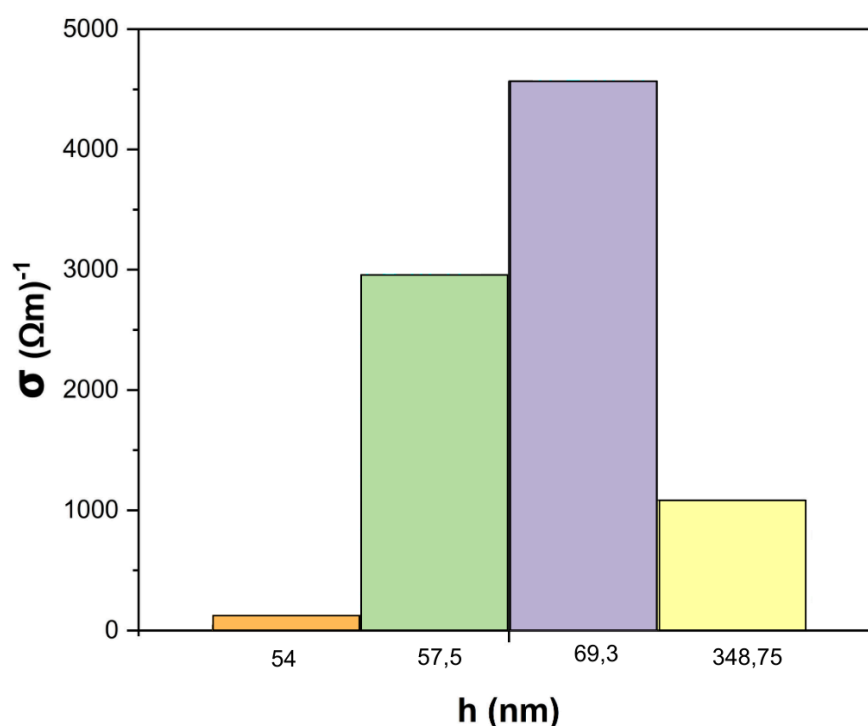
Tabela 7- Dados obtidos para a resistividade e condutividade para os filmes produzidos por *spray-coating*.

Passada	h (nm)	ρ ($\Omega \cdot m$)	σ ($\Omega \cdot m$)⁻¹
10 manuais	57,5 $\pm$ 24,75	3,38 $\cdot 10^{-4}$	2957,92
30 manuais	69,3 $\pm$ 20,23	2,19 $\cdot 10^{-4}$	4568,86
10 automáticas	54 $\pm$ 21,21	2,19 $\cdot 10^{-2}$	45,62
40 automáticas	348,75 $\pm$ 147,09	9,22 $\cdot 10^{-4}$	1084,93

Fonte: Própria autora.

A Figura 25 mostra a relação entre condutividade e a espessura dos filmes. Esta relação mostrou que a maior condutividade foi obtida com o filme de 69,3 nm.

Figura 25- Gráfico da condutividade em relação à espessura dos filmes de *rGO* produzidos por *spray-coating*.



Fonte: Própria autora.

Os resultados, dispostos na Tabela 7, mostram que os filmes manuais com 30 passadas apresentam uma condutividade maior que os filmes com 30 passadas. Isso também ocorre nos filmes automáticos, onde os de 40 passadas possuem uma condutividade maior que os de 40 passadas. No entanto, o gráfico da Figura 25 mostra que a condutividade para uma espessura de 348 *nm* caiu em relação a uma espessura de 69,3 *nm*.

Analisando o aumento da condutividade e a equação 5, observamos que a condutividade dos filmes de *rGO* não depende apenas de uma variável, mas sim da combinação de dois parâmetros. Ela é inversamente proporcional ao produto "espessura do filme × resistência de folha". Portanto, mesmo que filmes mais espessos geralmente apresentam uma condutividade elétrica maior do que filmes mais finos, mas um filme mais espesso pode ter sua condutividade diminuída por conta da resistência de folha.

A resistência de folha foi calculada usando a equação 5 e os resultados estão dispostos na Tabela 8. A relação da resistência de folha e a espessura dos filmes pode ser observada na Figura 26.

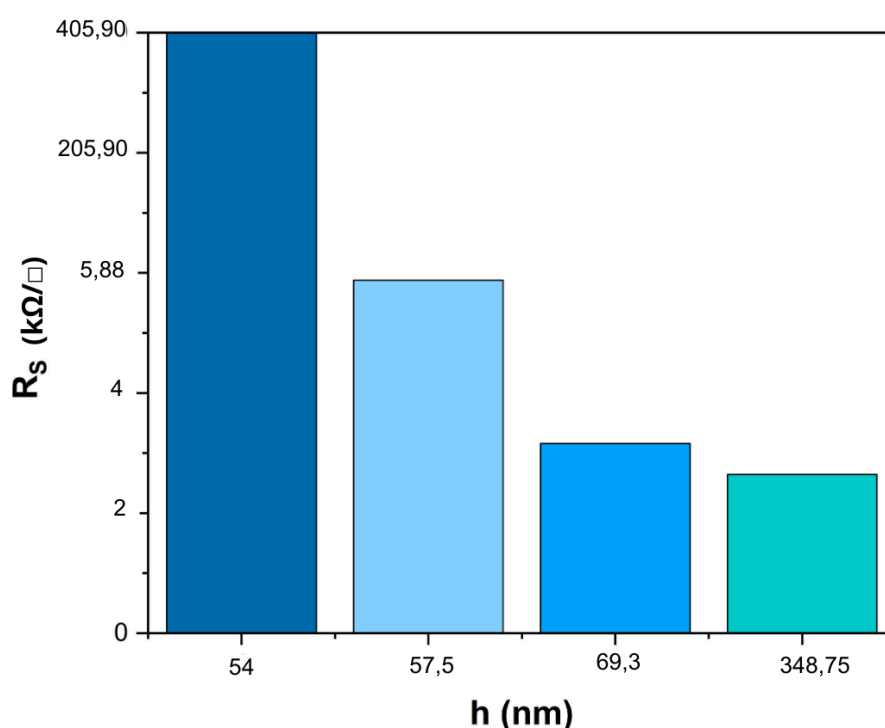
Tabela 8- Dados obtidos para a resistência de folha dos filmes produzidos por *spray-coating*.

Passada	R_s ($k\Omega/\square$)
10 manuais	5,88
30 manuais	3,16
10 automáticas	405,90
40 automáticas	2,64

Fonte: Própria autora.

A Figura 26 relaciona a resistência de folha com a espessura do filme.

Figura 26- Gráfico da resistência de folha em relação à espessura dos filmes de *rGO* produzidos por *spray-coating*.



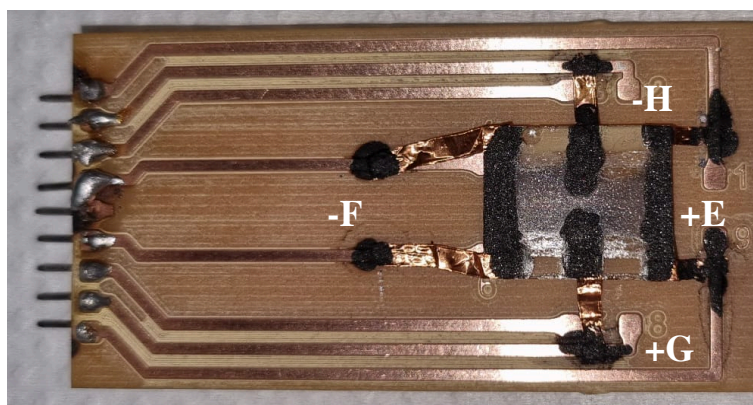
Fonte: Própria autora.

Observou-se que, à medida que a quantidade de *GO* aumenta, a resistência de folha diminui. Esse resultado é esperado, pois a resistência de folha é uma medida que depende da topografia da amostra. Nesse caso, a resistência de folha é inversamente proporcional à espessura do filme, que, por sua vez, está relacionada com a quantidade de material depositado no substrato. Além disso, isso confirma a coerência dos resultados obtidos na Tabela 7, onde a condutividade de 348,75 nm diminuiu por conta da resistência de folha.

5.2.3 Caracterização elétrica por Efeito Hall

O estudo usando o efeito Hall foi uma segunda alternativa para calcular o número de portadores e o tipo majoritário. Neste estudo foram usados os mesmo filmes estudados com o método Van Der Pauw, porém com uma modificação nos contatos elétricos e adaptação nos filmes para formar uma ponte Hall. A Figura 27 mostra como ficaram os filmes após as modificações e estão identificados os terminais +E e -F, indicando a polarização da tensão que foi aplicada pela fonte e os terminais +G e -H na ponte, ligados ao *SMU*.

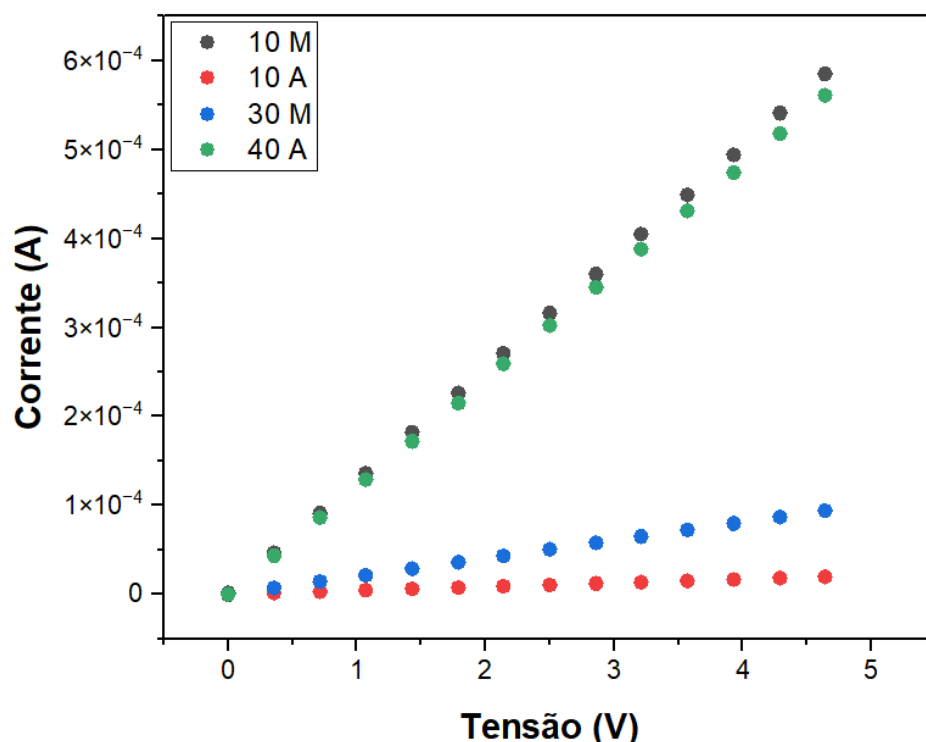
Figura 27 - Filmes de *rGO* feitos por *spray-coating* com os contatos elétricos adaptados para a coleta de dados do Efeito Hall.



Fonte: Própria autora.

Com todas as modificações realizadas, os contatos elétricos foram verificadas novamente através de curvas *IV*. A Figura 28 mostra que as curvas de *IV* aplicadas aos filmes obedeceram a Lei de Ohm, portanto, as condições dos contatos elétricos satisfazem a condição básica para o estudo do efeito Hall.

Figura 28- Gráficos das Curvas *IV* dos contatos elétricos adaptados para as medidas do Efeito Hall dos filmes de *rGO* obtidos por *spray-coating*.



Fonte: Própria autora.

Os dados obtidos experimentalmente para os filmes finos obtidos por *spray-coating* estão dispostos na Tabela 9 abaixo. Destaca-se que foram realizadas medidas utilizando 1V na fonte.

Tabela 9- Dados compilados da diferença de potencial com e sem a influência do campo magnético $\vec{B}$ dos filmes produzidos por *spray-coating*.

Passadas	V (V) sem B	V (V) com B	ΔV (V)	I (A)
10 manuais	$(1,62 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,64 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(2,24 \pm 3,3) \cdot 10^{-4}$	$(7,77 \pm 5,6) \cdot 10^{-5}$
30 manuais	$(8,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(1,04 \pm 3,4) \cdot 10^{-2}$	$(1,66 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$	$(1,39 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
10 automáticas	$(1,03 \pm 1,5) \cdot 10^{-1}$	$(1,68 \pm 2,4) \cdot 10^{-1}$	$(6,5 \pm 9,2) \cdot 10^{-2}$	$(2,32 \pm 3,1) \cdot 10^{-6}$
40 automáticas	$(1,06 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(1,08 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(2,05 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(5,66 \pm 6,2) \cdot 10^{-4}$

Fonte: própria autora.

Para definir o portador majoritário e obter o número de portadores utilizando o Efeito Hall, é necessário considerar os resultados das tensões Hall (variação de potencial). Como os valores da tensão Hall são positivos, o portador majoritário para os chips de *spray-coating* é

definido como elétrons. A Tabela 10 mostra o portador majoritário obtido pela observação da variação de potencial para os filmes de *spray*, o número de portadores dos filmes que foi calculado usando a equação 7, e a mobilidade dos portadores nos filmes de *spray-coating*, que foi determinada utilizando a equação 8.

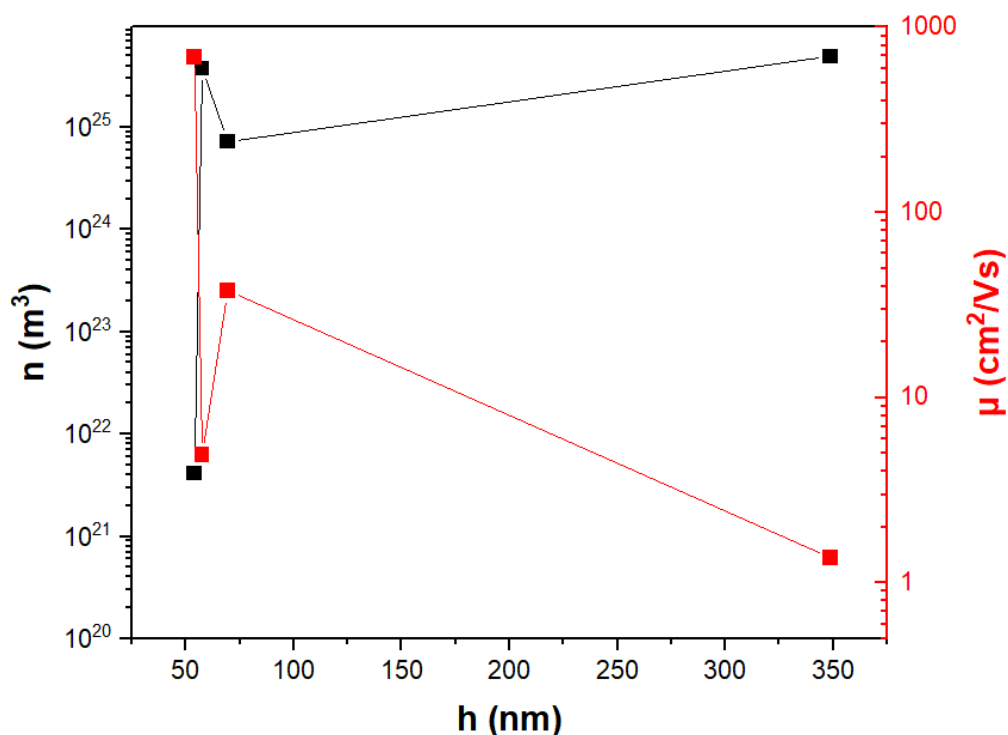
Tabela 10- Resultados da análise da mobilidade, do número de portadores e definição do portador majoritário, dos filmes produzidos por *spray-coating*.

Passadas	h (nm)	portador majoritário	$n \left(m^{-3} \right)$	$\mu \left(cm^2/Vs \right)$
10 manuais	$57,5 \pm 24,75$	elétron	$3,77 \cdot 10^{25}$	4,9
30 manuais	$69,3 \pm 20,23$	elétron	$7,52 \cdot 10^{24}$	37,9
10 automáticas	$54 \pm 21,21$	elétron	$4,13 \cdot 10^{21}$	690
40 automáticas	$348,75 \pm 147,0$	elétron	$4,94 \cdot 10^{25}$	1,37

Fonte: própria autora.

Esses valores foram corroborados pelas medidas do efeito Hall. A faixa de $1,37$ a $690 \text{ cm}^2/Vs$ está entre os valores médios mais altos de mobilidade encontrados na literatura para estruturas de *rGO* [44]. A Figura 29 mostra o gráfico da relação entre espessura, número de portadores e mobilidade, no qual é possível observar que quanto menor a concentração de portadores, maior é a mobilidade nos filmes.

Figura 29- Gráfico relação entre espessura, número de Portadores e mobilidade dos filmes de *rGO* obtidos por *spray-coating*.



Fonte: Própria Autora.

Para concluir as análises do efeito Hall, foram coletados dados dos chips de *spray-coating* submetidos à dopagem com suspensão de talco, apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Dados compilados da diferença de potencial dos filmes produzidos por *spray-coating* dopados.

Passadas	V (V) sem B	V (V) com B	ΔV (V)	I (A)
30 manuais	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-9}$
40 automáticas	$-1,76 \cdot 10^{-2}$	$-1,65 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$-2,59 \cdot 10^{-9}$

Fonte: própria autora.

Analogamente para os chips dopados, também foi realizado o estudo para determinar o tipo e o número de portadores predominantes. Os resultados das análises de Efeito Hall indicam que a variação de potencial permanece positiva, o que determina que o portador majoritário nos chips de *spray-coating* dopados são elétrons. A Tabela 12 apresenta os resultados detalhados obtidos por meio da observação da variação de potencial, incluindo o tipo de portador majoritário e o número de portadores calculado usando a equação 7.

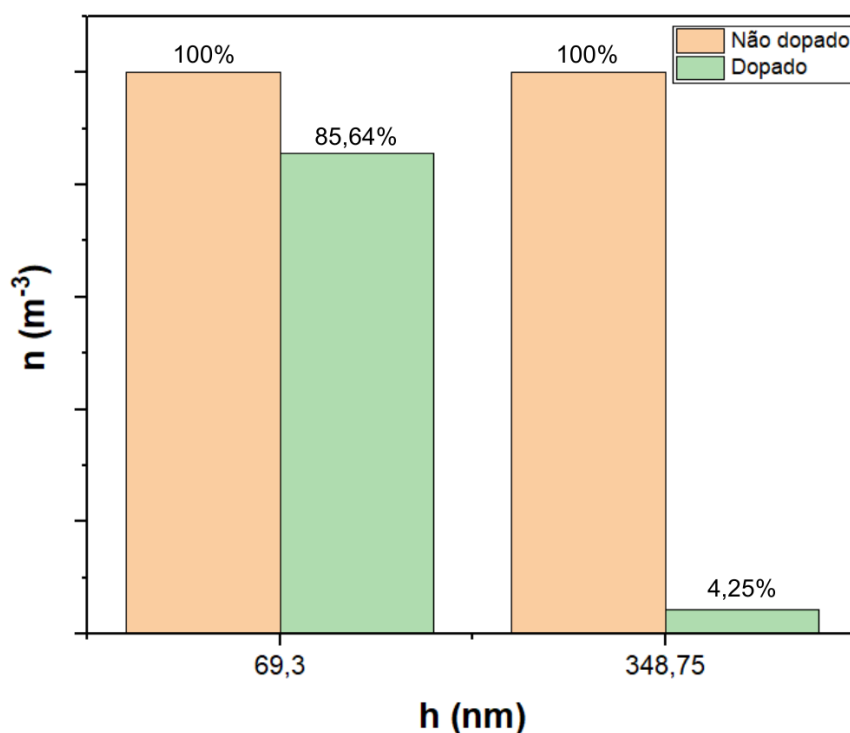
Tabela 12- Resultados da análise do número de portadores e definição do portador majoritário para os filmes produzidos por *spray-coating* dopados.

Passadas	portador majoritário	$n \text{ (m}^{-3}\text{)}$
30 manuais	elétron	$6,44 \cdot 10^{24}$
40 automáticas	elétron	$2,10 \cdot 10^{24}$

Fonte: própria autora.

Analisando as Tabelas 10 e 12, verifica-se que, após a dopagem, o tipo de portador majoritário de carga nos chips de *spray-coating* permanece o mesmo, ou seja, elétrons. No entanto, o número de portadores diminui em comparação aos filmes não dopados. A Figura 30 mostra o gráfico percentual do número de portadores antes e depois da dopagem com a suspensão de Talco, no qual é possível dimensionar a queda na concentração de portadores.

Figura 30- Gráfico percentual do número de portadores antes e depois da dopagem com a suspensão de Talco nos filmes de *rGO* obtidos por *spray-coating*.



Fonte: Própria Autora.

A dopagem, que resulta na diminuição dos portadores, sugere que o processo introduziu impurezas ou modificou a estrutura do material de tal forma que afetou negativamente a quantidade de portadores de carga disponíveis. Essa alteração pode decorrer da formação de defeitos estruturais ou da incorporação de átomos estranhos que atuam como armadilhas para os portadores de carga, dificultando sua movimentação ou mesmo

capturando-os. Isso resulta em uma redução na densidade de portadores e, consequentemente, na condutividade elétrica do material dopado, como indicado pela equação 8, que demonstra a relação direta entre o número de portadores e a mobilidade.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram produzidos filmes de óxido de grafeno por meio de três tipos de deposições (filtração a vácuo, emulsão bifásica e *spray-coating*) a partir de uma solução com concentração de 8, 15 *mg/mL*. Os filmes produzidos se apresentaram contínuos e uniformes, mas devido ao substrato e ao caráter ôhmico das amostras, foram mantidos apenas os filmes de *spray-coating*.

Através de análises morfológicas utilizando a técnica de AFM, verificou-se que a espessura das amostras variou entre 50 e 350 nm. Além disso, ao desenvolver e caracterizar os filmes usando o método de Van der Pauw, observou-se uma relação inversamente proporcional entre a resistência de folha e a espessura dos filmes. Além disso, filmes mais espessos demonstraram maior condutividade elétrica em comparação aos filmes mais finos.

Os resultados de condutividade obtidos variaram significativamente, refletindo a qualidade e a consistência dos filmes produzidos. Filmes com maior condutividade apresentam uma melhor performance elétrica, tornando-os adequados para aplicações que requerem alta eficiência de transporte de carga. Da mesma forma, a resistência de folha dos filmes variou, com valores mais baixos indicando uma melhor condutividade e, portanto, um bom desempenho elétrico.

Em relação aos portadores de carga, os elétrons se mostraram predominantes nos filmes finos de *rGO*, indicando que esses filmes são semicondutores do tipo n. A mobilidade dos portadores majoritários de carga nos filmes de *rGO* se mostrou inversamente proporcional ao número de portadores, resultando em maior mobilidade nos filmes com menor concentração de portadores. Os valores de mobilidade, corroborados pelas medidas do Efeito Hall, variaram de 1,37 a 690 cm^2/Vs , estando entre os valores médios mais altos de mobilidade encontrados na literatura para estruturas de *rGO*. Esses valores indicam que os filmes produzidos possuem uma excelente capacidade de transporte de carga.

A concentração de portadores de carga nos filmes ficou na ordem de grandeza de 10^{21} a 10^{25} , indicando uma alta densidade de portadores, o que influencia diretamente suas propriedades elétricas. Essa densidade afetou principalmente a condutividade dos filmes, onde uma maior quantidade de portadores contribuiu para uma condutividade mais elevada.

Além disso, influenciou a resistência de folha, com filmes de maior densidade de portadores tendendo a apresentar uma resistência de folha menor, o que é vantajoso para aplicações que exigem alta eficiência no transporte de carga elétrica

Finalmente, ao dopar os filmes com uma suspensão de talco, observou-se uma diminuição no número de portadores de carga, o que impacta a mobilidade dos portadores de forma positiva, resultando em maior mobilidade em filmes com menor concentração de portadores.

Este estudo ressalta a importância dos métodos de Van der Pauw e do Efeito Hall na caracterização de filmes finos, fornecendo informações sobre suas propriedades elétricas. Assim, a pesquisa demonstrou que a técnica de *spray-coating* é eficaz na produção de filmes de óxido de grafeno, destacando a relação entre espessura, resistência de folha, condutividade e mobilidade dos portadores de carga, além do impacto da dopagem com talco na diminuição dos portadores. Estes resultados contribuem para a caracterização elétrica de filmes de óxido de grafeno essencial para entender sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] “Polímeros eletrônicos: novos materiais para o século 21 e suas potenciais aplicações no agronegócio”, *Polímeros*, vol. 14, nº 1, p. e14–e14, mar. 2004, doi: 10.1590/S0104-14282004000100005.
- [2] P. A. Schulz, “Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente”, *Vigilância Sanitária Em Debate*, vol. 1, nº 4, p. 67/78, nov. 2013, doi: 10.3395/vd.v1i4.67pt.
- [3] H. S. Ferreira e M. D. C. Rangel, “Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise”, *Quím. Nova*, vol. 32, nº 7, p. 1860–1870, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000700033.
- [4] M. Akbari, M. W. A. Khan, M. Hasani, T. Bjorninen, L. Sydanheimo, e L. Ukkonen, “Fabrication and Characterization of Graphene Antenna for Low-Cost and Environmentally Friendly RFID Tags”, *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 15, p. 1569–1572, 2016, doi: 10.1109/LAWP.2015.2498944.
- [5] T. Leng *et al.*, “Screen-Printed Graphite Nanoplate Conductive Ink for Machine Learning Enabled Wireless Radiofrequency-Identification Sensors”, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, nº 10, p. 6197–6208, out. 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b01034.
- [6] R. Bruno, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução 9ª Edição. Callister*. Acesso em: 28 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: https://www.academia.edu/46847686/Ci%C3%A7%C3%Aancia_e_Engenhar%C3%ADa_de_Materiais_Uma_Introdu%C3%A7%C3%A3o_9a_Edi%C3%A7%C3%A3o_Callister
- [7] D. R. Cooper *et al.*, “Experimental Review of Graphene”, *ISRN Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, p. 1–56, abr. 2012, doi: 10.5402/2012/501686.
- [8] J. Segundo e E. O. Vilar, “Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos”, *Rev. Eletronica Mater. E Process.*, vol. 11, p. 54, jan. 2016.
- [9] M. M. Stylianakis, D. Konios, K. Petridis, e E. Kymakis, “Solution-Processed Graphene-Based Transparent Conductive Electrodes as Ideal ITO Alternatives for Organic Solar Cells”, em *Graphene Materials - Advanced Applications*, G. Z. Kyzas e A. Ch. Mitropoulos, Orgs., InTech, 2017. doi: 10.5772/67919.
- [10] C. G. Almeida, T. N. dos S. Trindade, M. V. S. da Silva, e L. A. Silva, “AVALIAÇÃO DO PAPEL DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) NA GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO EM SISTEMAS BINÁRIOS (GO-CdS) E TERNÁRIOS (Pt-GO-CdS)”, *Quím. Nova*, vol. 41, p. 748–755, jul. 2018, doi: 10.21577/0100-4042.20170255.
- [11] B. Aïssa, N. K. Memon, A. Ali, e M. K. Khraisheh, “Recent Progress in the Growth and Applications of Graphene as a Smart Material: A Review”, *Front. Mater.*, vol. 2, set. 2015, doi: 10.3389/fmats.2015.00058.
- [12] M. A. Romero, R. Ragi, e J. E. Manzoli, “Transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs): Princípios de operação e características eletrônicas”, *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 37, nº 4, p. 4306-1-4306–15, dez. 2015, doi: 10.1590/S1806-11173741967.
- [13] A. K. Geim e K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, vol. 6, nº 3, p. 183–191, mar. 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [14] M. J. Fernández-Merino *et al.*, “Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, nº 14, p. 6426–6432, abr. 2010, doi: 10.1021/jp100603h.
- [15] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, e A. C. Ferrari, “Production and processing of graphene and 2d crystals”, *Mater. Today*, vol. 15, nº 12, p. 564–589, dez. 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(13)70014-2.

- [16] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666–669, out. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [17] S. Stankovich *et al.*, “Graphene-based composite materials”, *Nature*, vol. 442, n° 7100, p. 282–286, jul. 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [18] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, e P. Kim, “Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene”, *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 201–204, nov. 2005, doi: 10.1038/nature04235.
- [19] A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, vol. 324, n° 5934, p. 1530–1534, jun. 2009, doi: 10.1126/science.1158877.
- [20] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, n° 30, p. 10451–10453, jul. 2005, doi: 10.1073/pnas.0502848102.
- [21] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 197–200, nov. 2005, doi: 10.1038/nature04233.
- [22] K. S. Novoselov *et al.*, “Unconventional quantum Hall effect and Berry’s phase of 2π in bilayer graphene”, *Nat. Phys.*, vol. 2, n° 3, p. 177–180, mar. 2006, doi: 10.1038/nphys245.
- [23] J. N. Coleman *et al.*, “Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials”, *Science*, vol. 331, n° 6017, p. 568–571, fev. 2011, doi: 10.1126/science.1194975.
- [24] “O que são Membranas de Filtração - Saiba Mais Aqui”. Acesso em: 16 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.splabor.com.br/blog/membrana-de-filtracao/aprendendo-mais-membranas-de-filtracao/>
- [25] purgo, “Membrana de PTFE não reabsorvível OpenTex®TR | Biomateriais”, Purgo | Biomateriais para exerto óssea dentário & Regeneração óssea. Acesso em: 16 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: <https://purgo.com.br/membrana-ptfe-o-que-voce-precisa-saber/>
- [26] P. J. Tatsch, “Deposição de Filmes Finos”.
- [27] “5 Esquema de montagem do sistema para filtração a vácuo. | Download Scientific Diagram”. Acesso em: 16 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-65-Esquema-de-montagem-do-sistema-para-filtracao-a-vacu_fig3_253355824
- [28] M. K. Ramos, G. Martins, L. H. Marcolino-Junior, M. F. Bergamini, M. M. Oliveira, e A. J. G. Zarbin, “Nanoarchitected graphene/copper oxide nanoparticles/MoS₂ ternary thin films as highly efficient electrodes for aqueous sodium-ion batteries”, *Mater. Horiz.*, vol. 10, n° 12, p. 5521–5537, 2023, doi: 10.1039/D3MH00982C.
- [29] A. M. Lima, T. E. D. A. Santos, R. A. D. Medeiro, L. R. D. O. Cruz, e W. A. Pinheiro, “Análise comparativa de deposições de filmes de óxido de grafeno por spray ultrassônico e convencional”, *Matér. Rio Jan.*, vol. 25, n° 3, p. e-12836, 2020, doi: 10.1590/s1517-707620200003.1136.
- [30] “Figure 1: A schematic diagram of the spray coating technique.”, ResearchGate. Acesso em: 16 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-diagram-of-the-spray-coating-technique_fig1_319031133
- [31] “Microscopia de Força Atômica”, LNNano. Acesso em: 17 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: <https://lnnano.cnpem.br/instalacoes/microscopia-e-criomicroscopia/microscopia-de-forca-atomica/>

- [32] M. Adriana Canesqui, “Filmes condutores flexíveis em nanofitas de grafeno de múltiplas camadas”, Mestra em Engenharia Elétrica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2020. doi: 10.47749/T/UNICAMP.2020.1129048.
- [33] C. A. R. Costa, M. M. Rippel, e F. Galembek, “Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico”, *Polímeros*, vol. 12, nº 3, p. 188–192, 2002, doi: 10.1590/S0104-14282002000300011.
- [34] J. Amim Júnior, “Caracterização e aplicação de filmes finos de acetato butirato carboximetil celulose”, Doutorado em Físico-Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. doi: 10.11606/T.46.2009.tde-10122009-113135.
- [35] R. Robert e S. M. Berleze, “Teorema de Van der Pauw”, *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 29, nº 1, p. 15–18, 2007, doi: 10.1590/S1806-11172007000100005.
- [36] “Making van der Pauw Resistivity and Hall Voltage Measurements Using the 4200A-SCS Parameter Analyzer”.
- [37] B. Tavares, “O Efeito Hall Quântico”. [Online]. Disponível em: <https://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2018-1%20SFI5708%20Eletromagnetismo/Monografia%20-%20Belarmino%20-%20Hall%20quantico.pdf>
- [38] A. L. S. Varela, “Diagrama de fases magnéticas e transição de fase quântica em ligas de Cr-Ti”, mar. 2009, Acesso em: 17 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/5009>
- [39] “Efeito Hall”. Acesso em: 17 de maio de 2024. [Online]. Disponível em: <http://ensinoadistancia.pro.br/ead/Eletromagnetismo/EfeitoHall/EfeitoHall.html>
- [40] W. S. Hummers e R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, nº 6, p. 1339–1339, mar. 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [41] “Utilização do Acetato de Celulose do Papel para o Tratamento da Água na Destilação por Membrana”. Acesso em: 13 de junho de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/cmmedados/basic/web/index.php?r=projeto%2Fview&id=629>
- [42] R. G. Candido, “Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico”, Doutorado em Conversão de Biomassa, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015. doi: 10.11606/T.97.2015.tde-06052015-162127.
- [43] E. A. M. Ribeiro *et al.*, “Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from recycling of residue corn stover for use in ultrafiltration”, *Quím. Nova*, vol. 37, nº 3, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140070.
- [44] M. Javier Martinez Jimenez, “Mecanismos de condução em filmes nanoestruturados de óxidos de grafeno”, Doutor em Ciências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2017. doi: 10.47749/T/UNICAMP.2017.989563.