

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QUÍMICA-BACHARELADO

Antônio Munari Spricigo

**ESTUDOS DA FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO E SUA
ESTABILIDADE EM SOLVENTES VARIADOS**

Florianópolis
2023

Antônio Munari Spricigo

ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO E SUA ESTABILIDADE EM
SOLVENTES VARIADOS

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Daniela Zambelli Mezalira
Coorientadora: Ma. Ana Caroline Reis Meira

Florianópolis
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Spricigo, Antonio Munari

Estudo da Funcionalização do Grafeno e sua Estabilidade em Solventes Variados / Antonio Munari Spricigo ; orientadora, Daniela Zambelli Mezalina, coorientadora, Ana Caroline Reis Meira, 2023.

66 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Grafeno. 3. Funcionalização. 4. Dispersões. I. Mezalina, Daniela Zambelli. II. Meira, Ana Caroline Reis. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Antônio Munari Spricigo

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Química.

Florianópolis, 29 de junho de 2023

Prof^a Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha família. Meus pais, Diana e Cesar, obrigado por todo o apoio necessário para que eu chegasse até aqui. Ao meu irmão, Pedro, pela parceria e bons momentos ao longo desses 5 anos. Sem vocês esse trabalho não seria possível.

À professora Daniela, por me dar a oportunidade de trabalhar, e acima de tudo aprender, com você. As conversas e cafés tomados juntos sempre serão lembrados. A todos do LaSinc, em especial à Ana, por me apoiar a orientar nesse trabalho, e à Lízia, por sempre estar disponível para me ajudar quando precisei.

A todos os meus amigos de faculdade, Eduardo, Tiago, Helena, Christopher e Matheus. Obrigado por todas as risadas e companheirismo para chegarmos até aqui.

Agradeço à central de análises do departamento de química da UFSC, pelo apoio com as análises de caracterização do material. À central de análises do departamento de engenharia química da UFSC, por possibilitar a realização da análise goniométrica.

Ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), em especial ao Carlos, por toda a ajuda nas medidas de perfilometria e espectroscopia na região do UV-VIS.

A 2DM, que forneceu o grafeno utilizado para a realização desse trabalho.

Por fim, agradeço a todos os professores que me ensinaram tanto durante esta caminhada, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro, à UFSC por toda a infraestrutura, e a todos que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

RESUMO

O grafeno é um material altamente promissor devido às suas propriedades excepcionais, que permite sua utilização em diversas áreas, desde a fabricação de dispositivos eletrônicos até aplicações em materiais de construção civil. No entanto, o uso do grafeno em meios líquidos apresenta uma limitação significativa. As dispersões de grafeno não são estáveis na maioria dos solventes e os métodos convencionais utilizados para produzi-las não são eficientes. Nesse trabalho, foram realizadas duas modificações no grafeno por meio da funcionalização com grupos oxigenados e nitrogenados em sua estrutura. Os materiais resultantes foram analisados e comparados com o grafeno comercial utilizando técnicas como análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados indicaram alterações estruturais nos materiais funcionalizados. A fim de avaliar a formação de dispersões estáveis, foram testados cinco diferentes solventes: água, etilenoglicol, dimetilformamida, tolueno e 1,2-diclorobenzeno. Essas dispersões foram preparadas utilizando um ultrassom de ponta, sendo estabelecido um tempo de 10 minutos de sonicação. A análise das dispersões revelou uma melhora significativa dos materiais funcionalizados nos solventes água, etilenoglicol e 1,2-diclorobenzeno. Além disso, as dispersões em dimetilformamida demonstraram estabilidade por mais de duas semanas com os três materiais de grafeno. A partir das dispersões, foram produzidos filmes que foram avaliados quanto à sua homogeneidade e melhor preenchimento do substrato de vidro. Os filmes formados a partir da dispersão em tolueno foram os que apresentaram melhores resultados em comparação aos demais solventes. Além disso, a análise goniométrica dos filmes evidenciou as diferenças de hidrofobicidade dos materiais modificados. Vale ressaltar que os valores de energia superficial obtidos para os filmes de grafeno comercial foram próximos aos valores encontrados na literatura para o mesmo tipo de substrato utilizado.

Palavras-chave: grafeno; funcionalização; dispersões; filmes; estabilidade.

ABSTRACT

Graphene is a highly promising material due to its exceptional properties, which allows its use in several areas, from the manufacture of electronic devices to applications in civil construction materials. However, the use of graphene in liquid media has a significant limitation. Graphene dispersions are not stable in most solvents and the conventional methods used to produce them are not efficient. In this work, two modifications were made to graphene through functionalization with oxygenated and nitrogenated groups. The resulting materials were analyzed and compared with commercial graphene using techniques such as elemental analysis, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The results indicated structural alterations in the functionalized materials. In order to evaluate the formation of stable dispersions, five different solvents were tested: water, ethylene glycol, dimethylformamide, toluene and 1,2-dichlorobenzene. These dispersions were prepared using tip sonication, with a sonication time of 10 minutes being established. The analysis of the dispersions revealed a significant improvement of the functionalized materials in water, ethylene glycol and 1,2-dichlorobenzene solvents. Furthermore, the dimethylformamide dispersions demonstrated stability for more than two weeks with all three graphene materials. From the dispersions, films were produced and were evaluated for their homogeneity and better filling of the glass substrate. The films formed from the dispersion in toluene were the ones that presented the best results compared to the other solvents. Furthermore, the goniometric analysis of the films showed differences in the hydrophilicity of the modified materials. It is noteworthy that the surface energy values obtained for the commercial graphene films were close to the values found in the literature for the same type of substrate used.

Keywords: graphene; functionalization; dispersions; films; stability.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 Grafeno	11
2.2 Funcionalização	14
2.3 Dispersões	15
2.4 Aplicações	18
3 OBJETIVOS	19
3.1 Objetivo Geral	19
3.2 Objetivos Específicos	19
4 METODOLOGIA	20
4.1 Funcionalização do Grafeno	20
4.1.1 Funcionalização com oxigênio (GO)	20
4.1.2 Dopagem com nitrogênio (GN)	21
4.2 Caracterização	22
4.2.1 Análise elementar	23
4.2.2 Análise termogravimétrica	23
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho	23
4.3 Testes de estabilidade e dispersão	23
4.3.1 Estudo da estabilidade das dispersões	24
4.3.2 Espectroscopia UV-VIS das dispersões	25
4.4 Estudo da formação de filmes	26
4.4.1 Espectroscopia UV-Vis dos filmes	26
4.4.2 Análise goniométrica	27
4.4.3 Perfilometria	27
4.5 Tratamento dos Resíduos e Cuidados no Laboratório	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Caracterização	29
5.1.1 Análise elementar (CHNOS)	29
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	30
5.1.3 Espectroscopia de infravermelho	32

5.2 Testes de estabilidade e dispersão	33
5.2.1 Estudo da estabilidade das dispersões	33
5.2.2 Espectroscopia UV-Vis	40
5.3 Estudo da formação de filmes	41
5.3.1 Espectroscopia UV-Vis	43
5.3.2 Análise goniométrica	44
5.3.4 Perfilometria	47
6 CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XXI, após ter sido isolado pela primeira vez, o grafeno chamou a atenção do mundo por ser um material único. Suas características excepcionais, das quais podem ser citadas: alta condutividade elétrica e térmica, ótima resistência mecânica e grande área superficial, são muito superiores a outros materiais similares, como nanotubos de carbono e grafite. Essas características, aliadas à sua versatilidade, chamaram a atenção de diversos pesquisadores, dentro e fora do meio acadêmico e devido a isso, esse material vem sendo amplamente estudado em diversas áreas. Dentre as inúmeras aplicações podemos destacar a melhora do desempenho de baterias, no desenvolvimento de materiais mais leves e ao mesmo tempo mais resistentes, para a construção civil, sensores biomédicos para detectar doenças com maior rapidez, redução do CO₂ emitido na atmosfera através de sua aplicação em filtros, entre outros.

Um dos grandes inconvenientes do grafeno é o fato de que esse é de difícil dispersão em meio líquido e pouco reativo, não interagindo facilmente com muitas espécies químicas. Tal fato limita sua aplicação em diversos sistemas em que seria promissor utilizá-lo. Assim, a modificação do grafeno através da dopagem ou funcionalização torna-se uma alternativa interessante na tentativa de melhorar sua reatividade química, e ao mesmo tempo preservar ao máximo suas propriedades de interesse. Diversos tipos de funcionalização do grafeno são relatados na literatura, seja com pequenos grupos funcionais ou até mesmo com macromoléculas, para aplicações específicas.

Portanto, o objetivo desta pesquisa é funcionalizar o grafeno comercial com os heteroátomos oxigênio e nitrogênio, caracterizar os materiais obtidos por diferentes técnicas físico-químicas e morfológicas, estudar a dispersão e estabilidade desses materiais em diferentes solventes e ainda avaliar a capacidade de formação de filmes homogêneos.

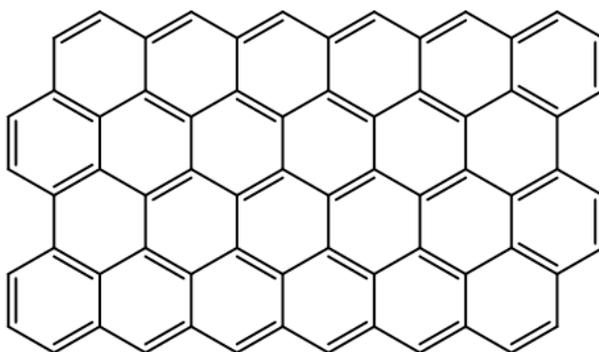
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Grafeno

O grafeno é um alótropo do carbono bidimensional (2D), descoberto teoricamente¹ na década de 1960 e isolado experimentalmente apenas em 2004, por Andre Geim e Konstantin Novoselov, a partir da exfoliação mecânica do grafite². Por se tratar de um material relativamente novo e muito promissor, este se tornou um dos principais alvos de estudos nos últimos 15 anos, sendo desenvolvidas novas formas de obtenção do material e inúmeras aplicações^{3,4}.

Este alótropo em sua forma pura e sem defeitos possui uma estrutura 2D que possui espessura de aproximadamente apenas 1 átomo de carbono⁵. Além disso, os carbonos se apresentam ligados em anéis de 6 membros, resultando em uma hibridização sp^2 , como mostrado na figura 1. Tal característica resulta em uma das principais propriedades do grafeno, sua altíssima condutividade elétrica, cerca de 100 vezes maior que a do cobre, tornando-o um material condutor⁶. Outras propriedades interessantes já conhecidas são: alta resistividade mecânica, chegando a ser capaz de aguentar uma pressão de 130 GPa⁷, boa condutividade térmica, podendo chegar a 5000 W/mK^{8,9} e grande área superficial teórica, de 2600 m²/g^{10,11}. No entanto, conforme citado por Wang e colaboradores, a dispersão de todos os materiais frente ao sistema que pretende-se trabalhar é um fator extremamente relevante para a eficiência dos mesmos¹². Nesse sentido, o grafeno possui uma importante limitação por se tratar de um material de difícil interação molecular.

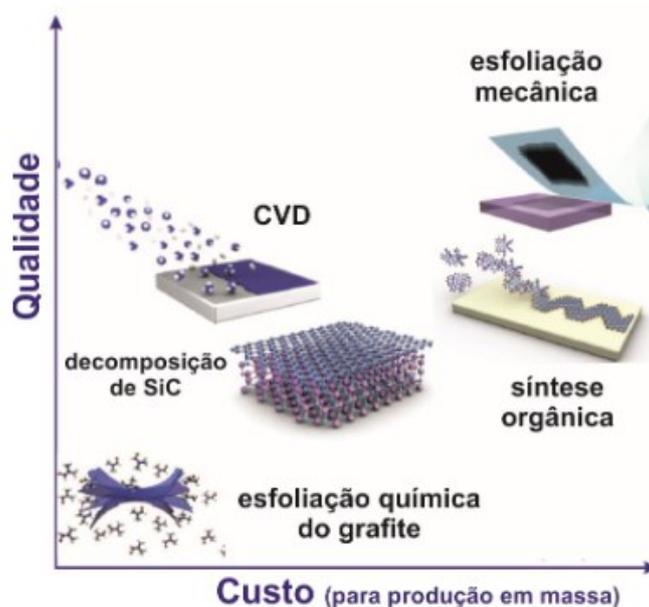
Figura 1. Estrutura Molecular do grafeno



Fonte: Produzido pelo autor

O grafeno pode ser obtido por diversas metodologias, sendo que grande parte dos processos apresentam o grafite como precursor que levam ao produto desejado. Dentre os métodos utilizados, destaca-se a oxidação do grafite pelo método top-down, a partir do método de Hummers ou adaptações desse método^{13,14,15}. Nessa metodologia, após ser oxidado, o óxido de grafite formado é esfoliado, formando óxido de grafeno, e então reduzido, obtendo-se o óxido de grafeno reduzido, ou simplesmente grafeno. Outras formas de obtenção são as sínteses *bottom-up*, em especial o método CVD (do inglês, *chemical vapor deposition*), que se caracteriza pelo uso de gases precursores, contendo carbono, que são adicionados em um substrato previamente aquecido, gerando a decomposição do gás e posterior formação do grafeno. Esse método requer condições de temperatura e pressão extremamente controladas^{16,17}. A figura 2 expõe a relação entre a qualidade das técnicas utilizadas e o custo das mesmas. Com base nessa imagem, é possível notar que as técnicas disponíveis atualmente não fornecem uma boa relação entre a qualidade do grafeno obtido e o custo do processo, quando se trata da produção em larga escala.

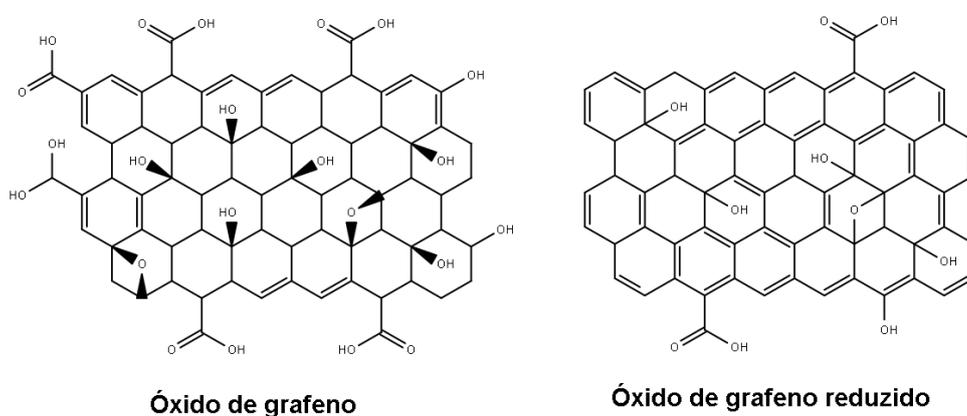
FIGURA 2. Relação entre o custo das técnicas de produção do grafeno e a qualidade do produto obtido.



Fonte: Adaptado de Novoselov et al, 2012¹⁸

No método de Hummers, o grafeno é encontrado em três formas mais comuns. A forma mais pura, na qual a molécula contém apenas átomos de carbono. Essa estrutura apresenta poucas falhas e suas camadas se apresentam mais separadas. Dessa forma, o grafeno apresenta as propriedades mais notáveis do grafeno, sendo também a forma mais difícil de ser obtida. As outras duas formas tratam-se do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). As estruturas desses compostos estão expostas na figura 3.

FIGURA 3. Estrutura e grupos funcionais do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor.

O GO possui adicionado à estrutura do grafeno, vários grupos carboxila (C=O), hidroxila (-OH) e epóxi (C-O-C). Conforme afirmado por Papageorgiou e colaboradores¹⁹, essas modificações fazem com que as propriedades do GO difiram do grafeno puro, apresentando condutividade reduzida e força reduzida, além de outras propriedades significativas. Suhaimin e colaboradores, demonstraram que as características do óxido de grafeno variam conforme a mudança da razão de carbonos sp² e sp³¹⁵. Isso é relevante porque a presença de carbonos sp² permite o fluxo constante de elétrons, aumentando sua condutividade elétrica, ou seja, a capacidade transportar cargas elétricas com facilidade. Além disso, garantem uma estrutura mais forte e estável para a molécula, pois os átomos de carbono estão ligados por fortes ligações covalentes, formando uma rede hexagonal planar. Por outro lado, a presença de grupos funcionais oxigenados melhora muito a dispersão desse material em água e outros solventes, sendo essa uma grande vantagem em determinadas

aplicações. Isso ocorre porque os grupos oxigenados podem formar ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo com as moléculas do solvente, aumentando a solubilidade e a dispersibilidade do grafeno.

Por fim, o óxido de grafeno reduzido é obtido a partir da redução do óxido de grafeno, assim, o rGO apresenta grande diminuição de grupos carboxila, hidroxila e epóxi em sua estrutura. A consequência disso é que esse composto apresenta características intermediárias em relação às formas supracitadas.

2.2 Funcionalização

Tendo em vista as propriedades excepcionais do grafeno e sabendo da necessidade de viabilizar o uso desse material em diferentes sistemas por meio da melhora de sua dispersão, torna-se interessante funcionalizar o grafeno buscando otimizar sua reatividade química e capacidade de dispersão. A funcionalização do grafeno pode ser realizada de duas principais formas: covalente e não covalente. Na funcionalização covalente, ocorre a formação de uma ligação química adicional entre algum elemento ou molécula e a estrutura inicial do grafeno. Essa ligação covalente pode alterar as propriedades do grafeno, modificando sua reatividade química e interações com outros materiais. Por outro lado, a funcionalização não covalente ocorre por meio de interações intermoleculares entre o grafeno e a molécula adicionada à sua estrutura, sem a formação de ligações químicas. Essas interações podem envolver forças de dispersão de van der Waals, interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio. A funcionalização não covalente é uma abordagem menos invasiva, preservando em grande parte as características do grafeno original²⁰.

Ambas as formas de funcionalização do grafeno têm sido amplamente estudadas. A principal diferença entre elas, é que na funcionalização covalente, com o surgimento de ligações adicionais, ocorre a quebra da estrutura sp^2 do carbono, resultando na formação de carbonos com hibridização sp^3 , e ainda a quebra da estrutura 2D do grafeno. Nessa funcionalização, a interação química e solubilidade são bastante melhoradas, porém ocorrem mudanças significativas em algumas propriedades do material, como a condutividade térmica e elétrica. Por outro lado, a funcionalização não covalente permite uma maior manutenção das propriedades do grafeno, mas sem melhora na sua reatividade química^{21,22}.

A inserção de átomos ou pequenos grupos funcionais de forma covalente é interessante pois gera resultados significativos em termos de características dos compostos, mas pode tentar preservar as propriedades do grafeno. Um bom exemplo disso são os grupos nitrogenados, muito utilizados juntamente ao grafeno. Lai e colaboradores, por exemplo, realizaram a inserção de grupos amino através de uma síntese rápida e obtiveram melhorias nas propriedades eletroquímicas do GO²³. Neste trabalho, os autores doparam o óxido de grafeno com nitrogênio, obtendo resultados semelhantes, com melhora na transferência de elétrons da molécula²⁴. Em outro trabalho, Yang e colaboradores desenvolveram um método termal de dopagem do grafeno com nitrogênio e enxofre, através da reação do óxido de grafeno com amônia (NH₃) ou sulfeto de hidrogênio (H₂S) em altas temperaturas e obtiveram um eletrocatalisador, com grande área superficial, ativo para uso em reações de redução de oxigênio²⁵. Si e Samulski desenvolveram um método de sulfonação do grafeno. Essa funcionalização resultou em um material altamente dispersivo em água, apresentando condutividade elevada, devido à restauração da estrutura conjugada de carbonos sp² característica do grafeno. Essa abordagem de funcionalização demonstra a capacidade de combinar efetivamente as características do grafeno com melhorias na sua dispersibilidade, destacando-se como uma das estratégias promissoras para maximizar o potencial de aplicação do grafeno²⁶. Recentemente, funcionalizações desse tipo vêm sendo bastante exploradas por sua versatilidade, sendo aplicadas juntamente a polímeros, em fotocatalisadores e em materiais altamente dispersivos^{27,28,29,30}.

Existem outras funcionalizações constantemente exploradas na literatura que envolvem a adição de grupos fluorados^{31,32}, nitreto de boro^{33,34}, dopagem com fósforo³⁵, polímeros^{34,36,37}, entre outros. Os métodos de síntese do grafeno funcionalizado e suas possíveis aplicações são amplos, dependendo primordialmente das características do grupo que será inserido à estrutura do grafeno e também do quanto serão formados carbonos com hibridização sp³ em detrimento da hibridização sp².

2.3 Dispersões

A dispersão é um termo científico para indicar uma mistura entre duas ou mais substâncias, podendo classificar essas misturas em heterogêneas ou

homogêneas, e se caracterizam pelo fato de que as partículas dispersas não se dissolvem completamente no meio dispersante. No caso do grafeno, devido a sua estrutura molecular altamente estável, esse material não se dissolve completamente em solventes, resultando na formação de aglomerados através de ligações intermoleculares muito fortes, como as forças de van der Waals. Além disso, devido à sua natureza hidrofóbica, o grafeno tem uma tendência a evitar interações com solventes polares, como a água^{38,39}.

Os desafios para a produção de boas dispersões a partir do grafeno estão associados a uma série de fatores, incluindo a baixa estabilidade das dispersões formadas, a limitação na escolha de solventes adequados, e a necessidade de métodos que demandem menos tempo⁴⁰. Uma variedade de métodos alternativos vem sendo desenvolvida para melhorar a dispersão de grafeno, como o uso de agitadores mecânicos e a adição de agentes surfactantes^{41,40,38}. No entanto, a principal alternativa adotada é a sonicação, seja com ultrassom de banho ou de ponta.

O processo de sonicação envolve a aplicação de ondas sonoras de alta frequência a uma suspensão de grafeno, resultando em uma série de efeitos físicos e químicos^{42,43}. Uma das vantagens desse método, é o fato de que a energia aplicada ao material é capaz de exfoliar o grafeno, separando suas camadas, caso estejam aglomeradas. Por essa razão, a sonicação também é utilizada na produção de grafeno a partir da exfoliação do grafite⁴⁴. No entanto, é importante controlar a duração do processo de sonicação e a energia aplicada, pois um tempo excessivo ou uma energia muito alta podem levar à quebra de ligações químicas, resultando em defeitos na estrutura do grafeno e, conseqüentemente, na perda de propriedades importantes^{45,46}.

A escolha do solvente exerce uma influência significativa na qualidade das dispersões de grafeno. Vários parâmetros são citados na literatura como principais critérios para identificar bons solventes para dispersões de grafeno, embora ainda não haja uma resposta definitiva para essa questão. Shih e colaboradores, demonstraram por meio de simulações de dinâmica molecular que os solventes podem ser eficientes na formação de dispersões estáveis de grafeno quando são capazes de diminuir a intensidade das forças de van der Waals entre as camadas de grafeno e aumentar a barreira energética⁴⁷. Isso significa que a dispersão será estável se essa interação possuir energia muito

menor que aquela existente entre o solvente-solvente. Recentemente, Cui e colaboradores demonstraram a relação entre a energia de interação do solvente com o grafeno e a capacidade de dispersão do solvente⁴⁸. Os cálculos mostram que solventes com energias de interação mais baixas possuem uma maior capacidade de dispersar o grafeno. Além disso, alguns trabalhos têm investigado a influência da tensão superficial como um fator importante na escolha do solvente. Solventes com valores de tensão superficial próximos aos do material disperso tendem a interagir melhor com o grafeno e produzir dispersões de melhor qualidade^{39,49}. Outros critérios como os parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen, são também mencionados na literatura^{40,50}. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido como a raiz quadrada da densidade de energia, e estima-se que quanto mais próximo forem os valores de quaisquer dois materiais, maior a miscibilidade entre eles⁵¹. Esse parâmetro é mais utilizado em análises de substâncias de baixa polaridade. O parâmetro de solubilidade de Hansen, que é mais utilizado em sistemas com moléculas polares, trata-se da soma dos três parâmetros de Hansen, sendo estes: a energia de forças dispersivas, a energia de forças intermoleculares de natureza polar e a energia das ligações de hidrogênio entre as moléculas⁵¹. Nesse caso também é válido que quanto mais próximo o valor de duas moléculas, maior será a miscibilidade. No entanto o uso destes parâmetros na avaliação de dispersões de grafeno apresentam algumas ressalvas quanto à coerência termodinâmica, como discutido por Texter³⁹.

Diversos estudos teóricos e experimentais foram conduzidos com o intuito de determinar os melhores solventes para dispersar o grafeno. Os resultados demonstram que os solventes polares apróticos possuem a capacidade de dispersar bem esse material, sendo os solventes mais eficientes a N-metil-2-pirrolidona (NMP), seguida do dimetilsulfóxido (DMSO) e da dimetilformamida (DMF)^{40,47,49,52}. No entanto, a toxicidade desses solventes torna relevante a busca por outros solventes mais ambientalmente amigáveis.

A água é um solvente de grande interesse industrial por ser abundante, não tóxica e de fácil manuseio. No entanto, a água apresenta dificuldades em dispersar o grafeno em sua forma mais pura, sem a presença de grupos funcionais na sua estrutura. Por outro lado, a água forma dispersões muito estáveis com o óxido de grafeno^{49,52}. A maior parte dos solventes de baixa

polaridade não conseguem formar dispersões de grafeno com boa estabilidade. Konios e colaboradores⁴⁹ demonstraram que solventes apolares interagem melhor com o óxido de grafeno reduzido em comparação com o óxido de grafeno, resultando em dispersões mais concentradas. No entanto, as dispersões apresentaram baixa estabilidade, como observado nos casos de dispersões em tolueno, clorofórmio e hexano.

2.4 Aplicações

As dispersões de grafeno possuem uma ampla gama de aplicações, abrangendo tanto o âmbito acadêmico quanto o industrial. Algumas aplicações utilizam diretamente as dispersões produzidas, sendo fundamental uma dispersão homogênea, especialmente para a formação de filmes. Além disso, na área industrial é necessário que as dispersões sejam estáveis por um longo período de tempo, facilitando seu transporte e manuseio⁴⁰.

Uma das principais aplicações de dispersões de grafeno é a produção de tintas condutoras, conhecidas como inks, que são formulações líquidas capazes de conduzir eletricidade de forma eficiente. Essas tintas são amplamente utilizadas na indústria para a produção de dispositivos eletrônicos^{53,54}. Filmes de grafeno resultantes são constantemente utilizado em dispositivos eletrônicos, como biosensores^{55,56,57} e supercapacitores^{58,59,60,57}. Além disso, devido à elevada área superficial do grafeno, esse material tem sido empregado com sucesso na remoção de poluentes em água por meio de adsorção, sendo eficazes na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo diferentes tipos de metais^{61,40}. Adicionalmente, as dispersões de grafeno podem ser utilizadas para produção de composições híbridas, combinando o grafeno com outros compostos como polímeros e metais. Essa estratégia visa aprimorar diversas propriedades do material, incluindo a resistência mecânica, condutividade elétrica, condutividade térmica, entre outras⁶².

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo realizar a funcionalização do grafeno pela inserção de heteroátomos e avaliar a eficiência e a estabilidade das dispersões formadas com esses materiais sintetizados em solventes de diferentes polaridades.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar a funcionalização do grafeno, introduzindo grupos oxigenados e nitrogenados, visando modificar suas propriedades químicas;
- Desenvolver um método de dispersão eficiente para os materiais funcionalizados, reduzindo o tempo de dispersão;
- Avaliar a eficácia da funcionalização dos produtos obtidos por meio de técnicas como espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do UV-Vis, avaliação goniométrica, análise elementar e análise termogravimétrica;
- Investigar a qualidade da dispersão dos materiais funcionalizados em solventes com diferentes polaridades, como água, etilenoglicol, dimetilformamida, tolueno e 1,2-diclorobenzeno;
- Avaliar a estabilidade da dispersão do material ao longo de períodos de tempo prolongados, verificando a ocorrência de aglomeração ou precipitação;
- Preparar filmes a partir das diferentes dispersões e analisar suas morfologias por meio de goniometria e perfilometria, visando compreender as características superficiais e topográficas dos filmes resultantes.

4 METODOLOGIA

4.1 Funcionalização do Grafeno

O grafeno utilizado nesse trabalho é o grafeno comercial *XP Graphene*, fornecido pela empresa 2DM. Segundo o fabricante, este grafeno apresenta uma estrutura com mais de 98% de carbono, área superficial média de $137,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho de folha médio de $1 \text{ }\mu\text{m}$. tendo sido sintetizado pelo método de exfoliação top-down.

4.1.1 Funcionalização com oxigênio (GO)

Com base na metodologia proposta por Lalire e colaboradores⁶³, foi adotado um método de oxidação leve para melhorar a dispersão e a reatividade do grafeno. Esse processo de funcionalização envolve a utilização de ácido nítrico (HNO_3) como agente oxidante, que reage com o grafeno para introduzir grupos funcionais oxigenados em sua estrutura. O esquema da síntese pode ser visualizado na figura 4 enquanto a estrutura esperada do grafeno após a funcionalização está representada na figura 5.

Figura 4: Fluxograma da metodologia utilizada para a funcionalização do grafeno com oxigênio.

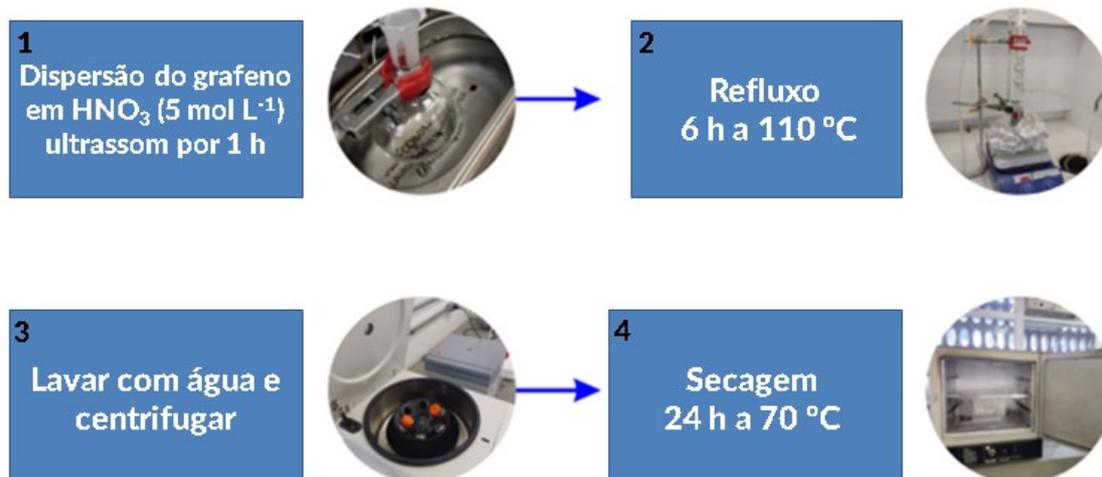
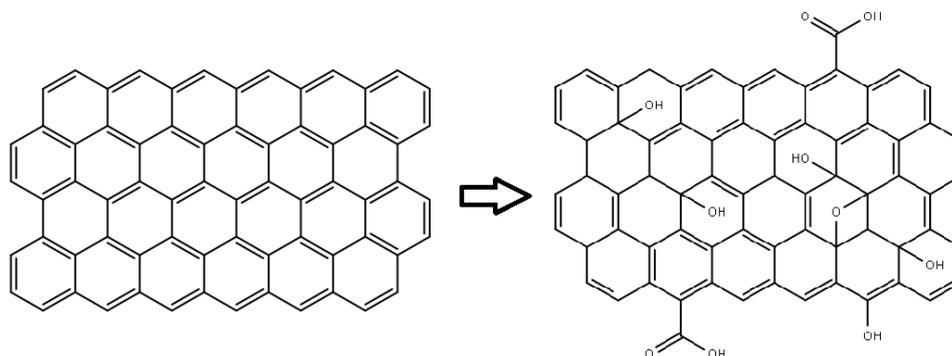


Figura 5: Estrutura do precursor, grafeno, e do produto funcionalizado com oxigênio, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor

A funcionalização foi realizada utilizando uma solução de ácido nítrico de concentração 5 mol L^{-1} . Inicialmente, 1 g de grafeno foi pesado e adicionado a um balão de fundo redondo juntamente com 20 mL de ácido nítrico na concentração especificada. Essa mistura foi dispersada por 1 hora utilizando um ultrassom de banho e posteriormente refluxada em banho de silicone por 6 horas a uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, com agitação constante. Após esse período, a mistura foi centrifugada e foram realizadas diversas lavagens com água destilada até que o pH da água ficasse próximo à neutralidade (pH 7). Por fim, o produto foi seco em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

4.1.2 Dopagem com nitrogênio (GN)

A inserção do nitrogênio ao grafeno, foi realizada baseado na metodologia proposta por Sun e colaboradores^{64,65}. Para isso, 0,2 g do grafeno funcionalizado com oxigênio foi misturado com nitrato de amônio na proporção 1:1 (m/m). Esta mistura foi macerada até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Em seguida, foram adicionados 40 mL de etanol absoluto, e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 hora. Posteriormente, o sistema foi aquecido de forma branda até atingir $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantido nessa temperatura até o solvente evaporasse completamente. O sólido obtido foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e, em seguida, calcinado utilizando um forno horizontal. A calcinação foi realizada sob fluxo de N_2 (40 mL min^{-1}) a temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após a calcinação, o produto obtido foi submetido a lavagens para remover eventuais resquícios de nitrato de amônio não reagido. No total foram feitas duas lavagens com etanol

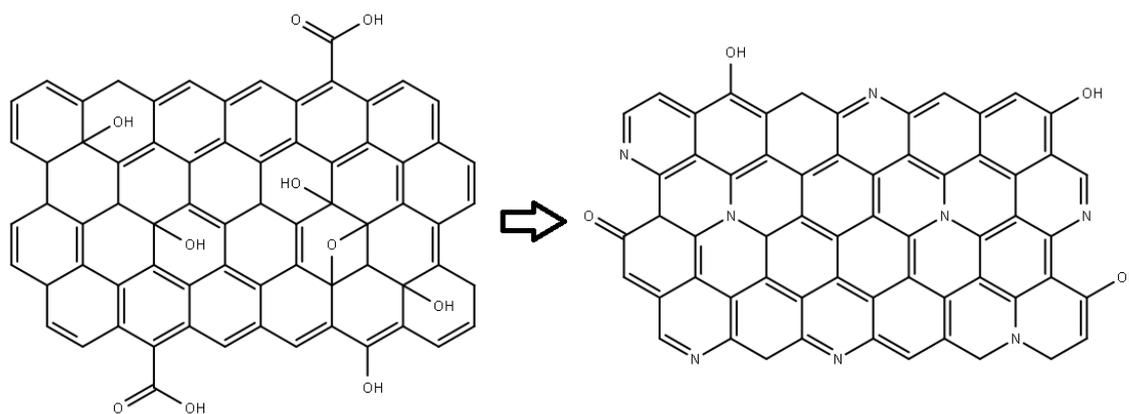
absoluto e duas lavagens com água destilada. Em cada lavagem o material foi centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos. Por fim, o sólido obtido foi seco em estufa a 70 °C por 24 horas.

A figura 6 exemplifica a metodologia utilizada para a síntese, e a figura 7 expõe a estrutura esperada do grafeno antes e após a dopagem com nitrogênio.

Figura 6: Fluxograma da metodologia utilizada para a dopagem do grafeno com nitrogênio.



Figura 7: Estrutura do precursor, grafeno funcionalizado com oxigênio, e do produto funcionalizado com nitrogênio, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor

4.2 Caracterização

Os materiais sintetizados foram submetidos a diversas técnicas físico-químicas para quantificar e identificar os grupos funcionais inseridos na estrutura do grafeno, a fim de avaliar a eficiência das funcionalizações.

4.2.1 Análise elementar

A técnica de análise elementar (CHN) é utilizada para verificar a variação da composição elementar do grafeno antes e após a funcionalização e dessa forma determinar a porcentagem de cada heteroátomo inserido. Essa análise é feita por meio da combustão do analito e foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC utilizando um analisador elementar CHNS/O da marca PerkinElmer, modelo 2400 Séries II.

4.2.2 Análise termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi realizada na central de análises (UFSC, Departamento de Química) utilizando um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. A análise TGA teve propósito de determinar a estabilidade de degradação dos diferentes grafenos funcionalizados e poder relacionar essa informação com a presença de grupos funcionais ligados a superfície dos materiais e mais defeitos na estrutura do grafeno. A análise foi realizada em atmosfera oxidante, com fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, indo da temperatura ambiente até a temperatura final de 900 °C.

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho

Para verificar a inserção dos grupos funcionais à estrutura do grafeno, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada na central de análises do Departamento de Química da UFSC em um espectrofotômetro ALPHA, da marca Bruker Optics. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas, usando o sal brometo de potássio (KBr).

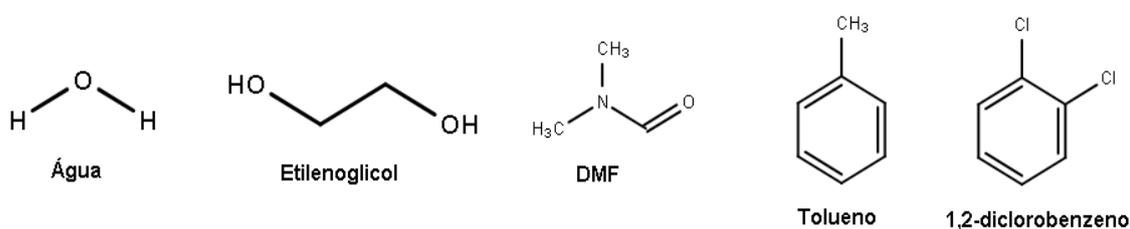
4.3 Testes de estabilidade e dispersão

Foram realizadas dispersões do material sintetizado em solventes de diferentes características físicas e químicas, sendo estes: água deionizada, etilenoglicol (Vetec, 99,5%), dimetilformamida (Synth, 99,8%), tolueno (Grupo Química, 99,5%) e 1,2-diclorobenzeno (Sigma-Aldrich, 99%).

Na figura 8 estão representadas as estruturas químicas dos solventes utilizados no estudo da estabilidade dos materiais de grafeno, tanto

funcionalizado quanto não funcionalizado, enquanto a tabela 1 apresenta algumas propriedades de cada solvente.

Figura 8: Estrutura química dos solventes utilizados para dispersar os materiais: grafeno comercial, grafeno oxigenado e grafeno nitrogenado.



Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 1: Valores de momento de dipolo, tensão superficial, parâmetro de Hildebrand e viscosidade dos solventes água, etilenoglicol, dimetilformamida, tolueno e 1,2-diclorobenzeno.

	Momento de dipolo	Tensão superficial (mJ m⁻²)	Parâmetro de Hildebrand (MPa^{1/2})	Viscosidade a 25 °C (mPa s⁻¹)
Água	1,85	72,8	47,8	0,89
Etilenoglicol	2,31	47,7	33	16,1
DMF	3,82	37,1	24,9	0,794
Tolueno	0,38	28,4	18,2	0,56
1,2-diclorobenzeno	2,53	36,7	20,5	1,324

Fonte: Adaptado de Konios *et al*⁴⁹

4.3.1 Estudo da estabilidade das dispersões

Realizou-se o estudo da estabilidade das dispersões do grafeno comercial e dos grafenos funcionalizados com oxigênio e nitrogênio. Para isso, aproximadamente 1,0 mg de cada um dos 3 materiais foram pesados e inseridos em tubos falcon de 10 mL, juntamente com 5 mL de cada um dos 5 solventes, totalizando 15 dispersões. Assim, foram obtidas dispersões de concentração aproximada de 0,2 mg mL⁻¹.

Para realizar as dispersões dos materiais, utilizou-se um ultrassom de ponta Qsonica (modelo Q200) com uma potência de 200 watts e frequência ultrassônica de 20 kHz. Os parâmetros utilizados foram definidos por meio de testes com os materiais. Após a realização das dispersões, as misturas foram

transferidas para tubos com tampas e deixadas em repouso. A estabilidade das dispersões foi avaliada com base na ocorrência de precipitação ao longo do tempo. Foram registradas fotografias em diferentes intervalos de tempo (0 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min, 300 min, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 1 semana e 2 semanas) para acompanhar gradualmente o estado das dispersões nos diferentes solventes. O equipamento utilizado para fotografar as dispersões foi um celular Samsung M53 com câmera de 108 megapixels.

4.3.2 Espectroscopia UV-VIS das dispersões

Com o objetivo de identificar a composição química, possíveis transições eletrônicas e avaliar sua absorvância, foi realizada a espectroscopia UV-VIS das dispersões e dos filmes preparados com o material não funcionalizado e funcionalizado. Segundo Kuila e colaboradores⁶⁶, o grafeno em monocamada apresenta uma banda em 262 nm, enquanto o GO apresenta banda em 230 nm. Essa diminuição do comprimento de onda da banda, pode indicar uma funcionalização bem sucedida com oxigênio. Além disso, o número de camadas do grafeno altera a transparência do composto e, portanto, sua transmitância.

Para a leitura das dispersões, as diferentes amostras de grafeno, que foram dispersas em ultrassom de ponta com 5 diferentes solventes, foram redispersados após duas semanas, pouco antes de realizar a leitura no espectrofotômetro. Para isso, todas as dispersões foram submetidas a 15 minutos de ultrassom de banho e, em seguida, foram colocadas individualmente no equipamento para a leitura. A técnica foi realizada por meio da varredura de comprimentos de onda na faixa de 200 nm a 800 nm. As análises foram realizadas no LOOSA – Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos, no Departamento de Física da UFSC, utilizando um espectrofotômetro da marca Ocean Optics (modelo DH-2000) de lâmpada de halogênio e deutério, que abrange todo o espectro UV-Vis (200 nm – 1000 nm). Acoplado ao espectrofotômetro, existe um detector Ocean Optics, modelo USB4000. Durante a realização das medidas foram utilizadas fibras ópticas com diâmetro de 600 μm para guiar a luz da fonte até o detector.

4.4 Estudo da formação de filmes

Para a formação dos filmes, foram utilizadas como substrato lâminas para microscópio de vidro de aproximadamente 1 cm X 1 cm e lâminas de quartzo, de tamanho aproximado de 0,5 cm X 0,5 cm. As lâminas cortadas foram submetidas inicialmente à duas lavagens em um ultrassom de banho. Na primeira lavagem, foi utilizada uma mistura 1:1 de água destilada:detergente neutro, por 15 minutos. Na segunda lavagem, foi utilizado álcool isopropílico puro por 15 minutos. Ao final, as lâminas colocadas em placas de Petri e secas em estufa a 70 °C por 2 horas.

Concluída a limpeza e secagem das lâminas, foi realizado o preparo das dispersões conforme os parâmetros mencionados no tópico 4.3.1. Em seguida, pela técnica de drop-casting, foram depositados diferentes volumes de cada dispersão sob as lâminas de vidro e quartzo, com auxílio de pipetador automático. Os volumes utilizados foram diferentes de acordo com o material e solvente utilizados, visando o preenchimento completo das lâminas e a formação de filmes homogêneos. Para os filmes preparados com as dispersões nos solventes água e etilenoglicol, foi necessário utilizar um volume de aproximadamente 200 µL para a formação dos filmes em vidro, e aproximadamente 100 µL para a formação dos filmes em quartzo. Para as dispersões nos solventes DMF, tolueno e 1,2-diclorobenzeno, o volume utilizado foi de aproximadamente 60 µL em lâminas de vidro e 30 µL em lâminas de quartzo. A formação dos filmes ocorreu por meio da evaporação dos solventes, resultando na aderência de uma fina camada dos diferentes tipos de grafeno sob a superfície das lâminas. A evaporação dos solventes foi realizada em estufa, com exceção dos filmes com tolueno, nos quais foi observado que a evaporação em temperatura ambiente formava filmes mais homogêneos. Esses filmes, quando secos em estufa, ocorria a formação de aglomerados com todo o sólido presente na dispersão. Os filmes formados com água secaram por 1 hora a 100 °C, e os filmes formados com etilenoglicol, DMF e 1,2-diclorobenzeno foram submetidos a 120 °C por uma hora.

4.4.1 Espectroscopia UV-Vis dos filmes

Os filmes formados dos materiais com cada solvente, sobre substrato de quartzo, foram analisados por meio de varredura na mesma faixa de

comprimento de onda das dispersões (de 200 nm a 800 nm). As medidas foram realizadas no laboratório e equipamento citados no item 4.3.2.

4.4.2 Análise goniométrica

Com o objetivo de avaliar a qualidade da dispersão, foi realizada a análise goniométrica para medir o ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida dos filmes. O ângulo de contato é uma medida indicativa da eficiência da dispersão, pois reflete as propriedades de tensão superficial dos líquidos utilizados. A análise foi conduzida na Central de Análises do curso de Engenharia Química da UFSC, utilizando um goniômetro modelo Ramé-Hart 250. Para isso, foram utilizados os melhores filmes formados conforme descrito na seção 4.4, e em cada um deles foram pipetados os solventes água, formamida e diiodometano. A análise forneceu os dados de energia superficial dos filmes e permitiu o registro fotográfico das gotas formadas em cada filme.

4.4.3 Perfilometria

A técnica de perfilometria foi realizada com o intuito de determinar a morfologia dos filmes formados e a rugosidade dos mesmos. Para essa análise, foram utilizados apenas os filmes feitos utilizando o tolueno como solvente, por se tratarem de filmes mais finos e homogêneos. As análises foram realizadas no LOOSA – Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos, no Departamento de Física da UFSC.

4.5 Tratamento dos Resíduos e Cuidados no Laboratório

Todos os procedimentos realizados em laboratório foram conduzidos utilizando jaleco, luvas, calças compridas, sapato fechados e óculos de proteção, a fim de evitar possíveis acidentes. As capelas disponíveis no laboratório foram utilizadas sempre que necessário, especialmente durante as sínteses que envolviam o uso de ácido nítrico, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Os laboratórios possuem sistemas apropriados de descarte de soluções, classificando-as em resíduos aquosos, orgânicos não clorados e orgânicos clorados.

Durante as sínteses que resultaram na geração de resíduos ácidos ou básicos, os mesmos foram previamente neutralizados antes de serem descartados em locais apropriados.

No que diz respeito aos resíduos contendo grafeno, óxido de grafeno, entre outras formas de alótropos do carbono, há ainda muitas questões relacionadas à sua toxicidade e impactos ambientais. Por esse motivo, estes foram manipulados com bastante cuidado e descartados separadamente, para minimizar riscos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais carbonáceos

5.1.1 Análise elementar (CHN)

A análise elementar permite determinar a quantidade de carbono, nitrogênio e hidrogênio da amostra. A porcentagem de oxigênio pode ser calculada como complementar para atingir 100%. No entanto, é importante destacar que esse valor não é totalmente correto, devido à possibilidade da presença de outras substâncias na amostra. Conforme mencionado pelo fabricante do grafeno comercial, ele possui uma pureza de 98% de carbono. Os resultados da análise elementar estão expostos na tabela 2:

Tabela 2: Porcentagem de cada elemento em grafeno comercial, grafeno funcionalizado com oxigênio e grafeno dopado com nitrogênio, a partir da análise elementar.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Restante (%)
Grafeno comercial	91,51	0,73	0,07	7,69
GO	93,07	-	0,33	6,6
GN	84,40	-	0,60	15

Fonte: Produzido pelo autor

A funcionalização do grafeno com oxigênio resultou em um aumento na porcentagem de carbono na molécula. sugere a possibilidade de remoção de impurezas do carbono comercial por meio do tratamento com ácido nítrico e lavagens subsequentes. É importante destacar que o aumento na porcentagem de carbono observado foi semelhante à porcentagem de impurezas mencionada pelo fabricante do material.

Geralmente, a oxidação do grafeno costuma produzir maiores porcentagens de oxigênio, com valores variando entre 20% a 50%^{67,68,69}. No

entanto, por ter sido utilizado uma metodologia de oxidação leve do grafeno, é possível que a porcentagem de oxigênio esteja abaixo dos valores comumente reportados na literatura.

Para a dopagem com nitrogênio, observou-se um aumento na porcentagem de nitrogênio de 0,33% no GO para 0,60% no GN. Funcionalizações com nitrogênio costumam apresentar porcentagens maiores desse elemento, com valores podendo variar entre 3% a 20% de nitrogênio^{70,71,72}. A baixa porcentagem encontrada em contraste com a literatura sugere que a incorporação de átomos de nitrogênio na molécula foi limitada.

Nenhuma das duas amostras de grafeno modificado apresentaram porcentagem de hidrogênio. Dessa forma, fica claro que a análise de CHN não foi conclusiva, havendo necessidade de outras técnicas de caracterização para uma avaliação mais precisa, como a espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

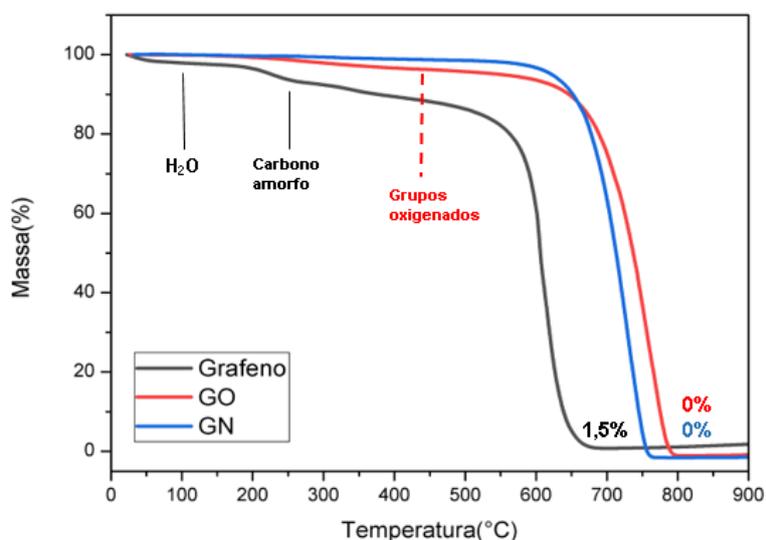
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A figura 9 mostra os resultados da análise termogravimétrica realizada. Na amostra de grafeno comercial (linha preta), é possível observar uma perda de massa nos primeiros momentos do aquecimento, podendo indicar a eliminação de água adsorvida na superfície do material. A partir de 200 °C, há uma perda de massa mais pronunciada nas amostras de grafeno comercial, o que pode ser atribuído a presença de carbono amorfo. Conforme apresentado na literatura, a decomposição do carbono amorfo pode ser observada em faixas de temperatura entre 200 °C e 400 °C⁷³. A perda de massa observada até 550 °C foi de aproximadamente 20%. Após a temperatura atingir 600 °C ocorreu uma diminuição quase total da massa, restando apenas uma pequena porcentagem (1,5%) ao final do tratamento térmico. Esse resíduo pode estar associado a impurezas provenientes do método de preparo do grafeno comercial.

Por outro lado, as amostras de GO (linha vermelha) e GN (linha azul) apresentaram estabilidade térmica superior ao grafeno comercial, evidenciada pela maior perda de massa ocorrendo em aproximadamente

650 °C. No caso do grafeno funcionalizado com oxigênio, a decomposição ocorreu gradualmente a partir de 200 °C, sugerindo a possível eliminação dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura. No entanto, essa perda de massa não foi muito pronunciada o que indica que a quantidade de grupos oxigenados não é elevada, apresentando um perfil semelhante aos materiais classificados como óxido de grafeno reduzido⁷⁴. Para o grafeno dopado com nitrogênio, observa-se uma diminuição de massa insignificante até a temperatura de 620 °C, sugerindo que os grupos funcionais contendo nitrogênio diminuíram a estabilidade térmica do material.

Figura 9: Análise termogravimétrica do grafeno, linha preta, GO, linha vermelha e GN, linha azul.



Fonte: Produzido pelo autor

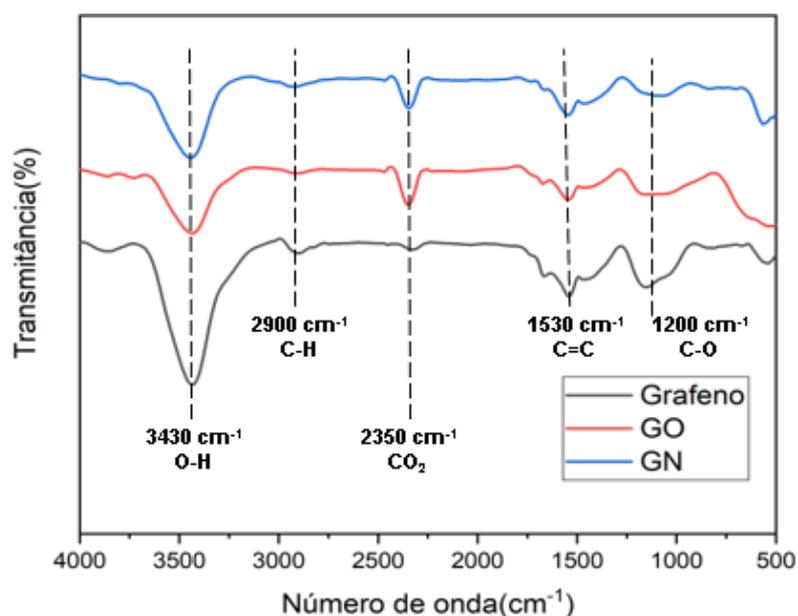
Embora o grafeno apresente uma elevada estabilidade térmica devido sua estrutura cristalina altamente ordenada e a forte ligação entre seus átomos de carbono, a adição de grupos funcionais em sua estrutura pode ser vista como a introdução de impurezas que perturbam essa estrutura ordenada. Isso pode levar à quebra das ligações sp^2 do carbono⁷⁵ e resultar em uma redução na temperatura de decomposição do material. No entanto, nesse trabalho, observou-se um comportamento oposto, onde a funcionalização resultou em um aumento na estabilidade térmica do grafeno. Isso pode ser atribuído à

possibilidade de que, após a funcionalização, tenha ocorrido a remoção de carbono amorfo e outras impurezas presentes no material comercial, resultando em uma maior estabilidade térmica do GO e GN.

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho

A figura 10 apresenta os resultados da análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Figura 10: Espectro de infravermelho de grafeno (linha preta), GO (linha vermelha) e GN (linha azul)



Fonte: Produzido pelo autor

Na região de 3400 cm^{-1} os três materiais apresentaram uma banda intensa, característica de grupos hidroxilas. Essa banda pode ser associada a grupos OH resultantes de uma oxidação prévia, no caso do GO e GN. No entanto, considerando que a mesma banda também está presente no grafeno sem funcionalização, nesse caso é provável que ela seja decorrente da presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais. Em 2900 cm^{-1} é possível visualizar uma banda característica de ligações C-H. A banda em 2350 cm^{-1} é atribuída a deformação axial assimétrica do CO_2 atmosférico presente no ambiente durante a análise, não estando relacionada às ligações presentes nas estruturas dos materiais. Na região de 1530 cm^{-1} também é observada uma mesma banda nos três materiais, proveniente das ligações duplas entre

carbonos aromáticos. Em 1200 cm^{-1} é possível visualizar uma banda pronunciada, proveniente de ligações C-O, ésteres e álcoois.

É possível verificar que os espectros de absorção na região do infravermelho se mostraram bem similares, com a presença das mesmas bandas, em todos os materiais. Conforme observado pelos resultados de análise elementar, a baixa porcentagem de nitrogênio pode justificar a ausência das bandas características da vibração das ligações envolvendo esses átomos, que seriam esperadas em aproximadamente 1250 cm^{-1} para ligações C-N de aminas, 1650 cm^{-1} para C=N e 3400 cm^{-1} para ligações N-H.

5.2 Testes de estabilidade e dispersão

Nas dispersões utilizando o ultrassom de ponta, definiu-se o uso da micropona de 5 mm de diâmetro, pois essa apresentou maior facilidade de dispersão em comparação com as outras opções de pontas disponíveis (1 e 3 mm). Em seguida, foram realizados testes preliminares para determinar o tempo e a potência ideais do ultrassom, visando obter dispersões eficientes com o menor tempo e potência possível. Constatou-se que utilizar 80% da potência do equipamento proporcionava dispersões homogêneas em todos os solventes testados, sem a necessidade de um longo período de tempo. Por outro lado, em potências inferiores a 80% resultaram em uma dispersão menos eficiente. Portanto, todas as dispersões foram realizadas utilizando 80% da potência do equipamento, sem pulsador, durante 10 minutos. Levando em consideração a grande quantidade de energia envolvida no processo e conseqüentemente o possível aquecimento dos materiais e dos solventes utilizados, todas as dispersões foram realizadas sob banho de gelo.

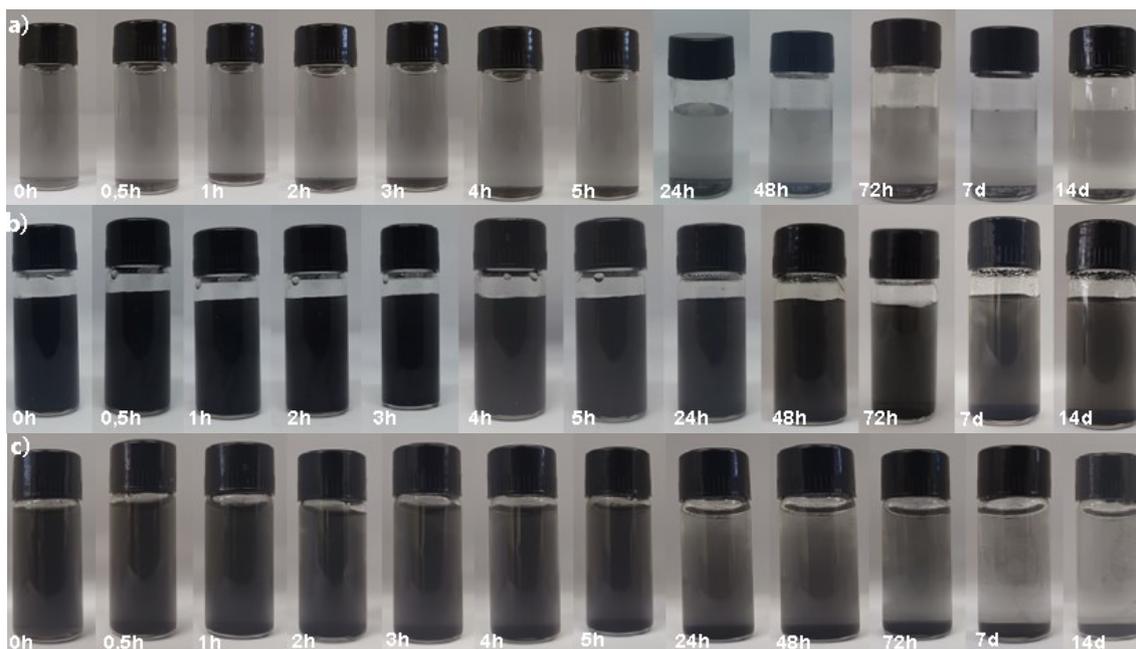
5.2.1 Estudo da estabilidade das dispersões

Dispersões em água:

A figura 11 ilustra a estabilidade das dispersões dos materiais ao longo do tempo. No caso das dispersões de grafeno comercial em água (figura 11a), observa-se primeiramente que a dispersão não apresentou uma coloração muito escura, mesmo no tempo inicial de 0 minutos, indicando que uma baixa

concentração de grafeno foi dispersa no solvente. Após a primeira hora, observa-se o início da formação de precipitado no fundo do frasco, indicando a baixa estabilidade da dispersão. Após 5 horas a maior parte do material já tinha precipitado. Ao longo dos 14 dias, houve um aumento pequeno na quantidade de precipitado e uma diminuição leve na coloração.

Figura 11: Imagem fotográfica das dispersões do grafeno comercial (a), GO (b) e GN (c) em água, em diferentes tempos.



Fonte: Produzido pelo autor

Ao comparar o grafeno comercial com o GO (figura 11b), é possível verificar uma diferença significativa no momento da dispersão, uma vez que a coloração da dispersão estava muito mais intensa, indicando uma dispersão mais efetiva. Isso ocorre devido às características da água, um solvente polar e capaz de formar ligações de hidrogênio. A presença de grupos carboxilas e hidroxilas presentes na estrutura do GO, aumenta a hidrofiliabilidade de sua superfície, permitindo uma interação mais favorável com o solvente, o que não ocorreria na ausência desses grupos funcionais^{76,77}. Além disso, a estabilidade é mantida através das repulsões eletrostáticas dos grupos carbonila^{40,78}. A dispersão permaneceu estável até um período de aproximadamente 5 dias após o seu preparo. Após 7 dias houve uma diminuição na coloração e início da formação de precipitado. Após 14 dias, a dispersão não havia precipitado

completamente, mantendo uma coloração escura e demonstrando boa estabilidade ao longo do tempo. Diversos autores^{52,79} relatam a obtenção de dispersões estáveis de óxido de grafeno em água por um período de 2 a 3 semanas, após dispersão por 1 hora em ultrassom de banho.

A dispersão de GN (figura 11c) também apresentou uma coloração inicial mais escura em comparação à dispersão de grafeno comercial, indicando uma melhora na dispersão e no aumento na concentração de material disperso. No entanto, mesmo que sutilmente perceptível nas imagens fotográficas, a coloração estava um pouco mais clara em comparação ao GO. A dispersão permaneceu estável nas primeiras horas, mas a formação de precipitado foi notável após 24 horas. Após uma semana, a dispersão se tornou quase incolor, indicando a perda da estabilidade devido a diminuição significativa dos grupos hidroxila e carboxila, que interagem bem com a água.

Dispersões em etilenoglicol:

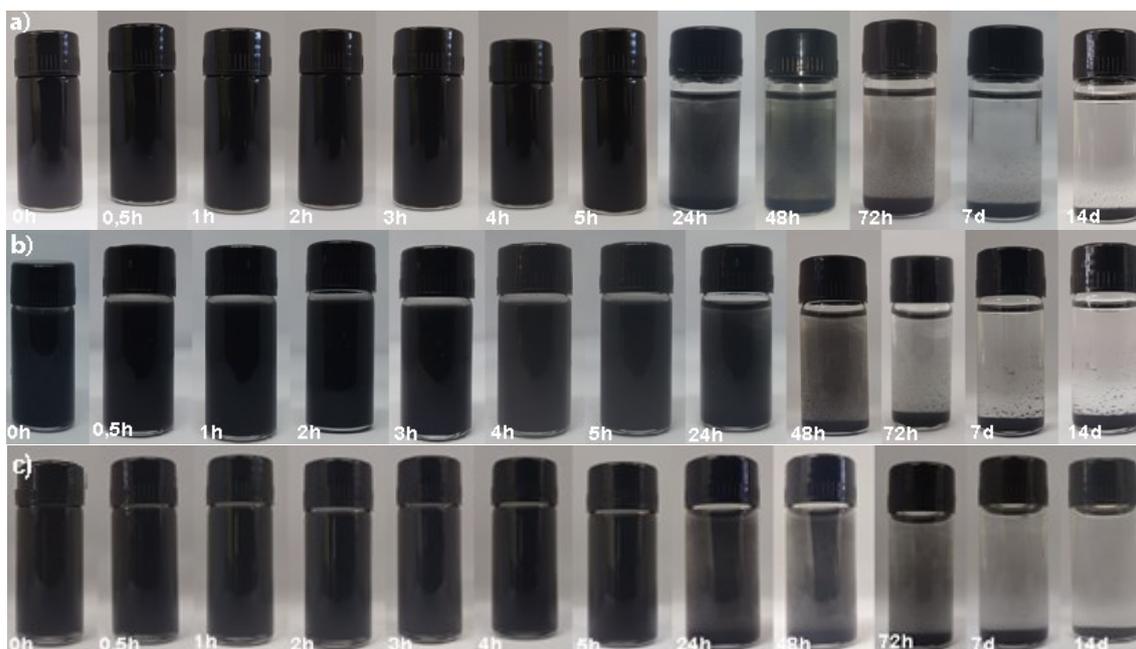
O acompanhamento das dispersões em etilenoglicol é apresentado na figura 12. As dispersões de grafeno comercial em etilenoglicol (figura 12a) mostraram estabilidade inicial e alta concentração, evidenciada pela intensa coloração das dispersões. Após as primeiras 24 horas, observou-se o início da formação de precipitado, que aumentou gradualmente nas próximas 48 horas. Após uma semana, apenas uma pequena quantidade de material continuava suspenso, enquanto a maioria do grafeno havia precipitado. Após duas semanas o solvente estava completamente separado do grafeno.

Para o GO (figura 12b), foi observada uma diferença sutil na estabilidade da dispersão em relação ao grafeno comercial. Nas primeiras horas após a dispersão, não ocorreu a formação de precipitado e o material estava bem disperso no solvente. A formação inicial de precipitado ocorreu entre 24 e 48 horas após a formação da dispersão, indicando uma melhora na estabilidade em comparação com o grafeno comercial. Ao final de 7 dias, a maior parte do material havia precipitado.

O GN (figura 12c) apresentou melhora na estabilidade das dispersões em comparação com os dois outros materiais nesse solvente. Após as primeiras 48

horas, ainda não era observada a formação de precipitado, demonstrando um aumento na estabilidade em comparação com os outros dois materiais. Após 72 horas a quantidade de precipitado formada era considerável e, após uma semana, o solvente e o GN estavam totalmente separados.

Figura 12: Imagem fotográfica das dispersões do grafeno comercial (a), GO (b) e GN (c) em etilenoglicol, em diferentes tempos.



Fonte: Produzido pelo autor

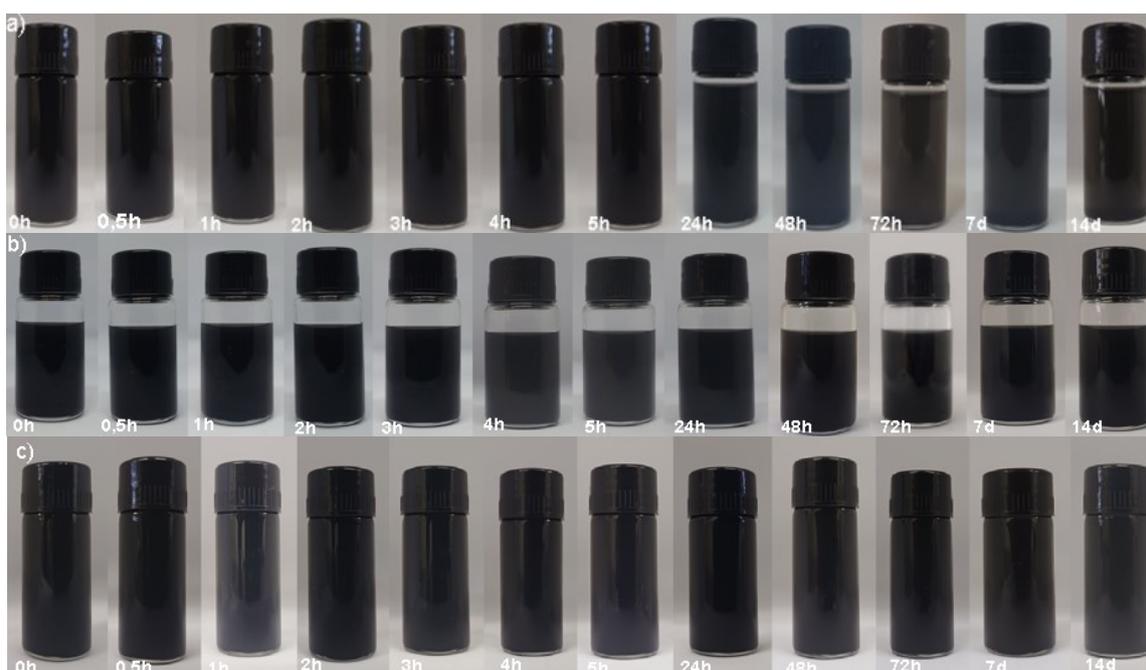
Para esse solvente, as modificações no grafeno provocaram apenas pequenas mudanças em termos da qualidade e estabilidade da dispersão. O etilenoglicol possui uma estrutura polar, no entanto é capaz de interagir por meio de forças de London com a estrutura do grafeno, devido ao caráter apolar desse material. A presença de grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafeno, aumenta a capacidade dispersiva do material, porque permite a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos oxigenados do grafeno, e de grupos hidroxila na estrutura desse solvente^{52,79,80}. Porém, estudos mostram que a interação entre óxido de grafeno e água, é significativamente mais forte do que a interação entre o óxido de grafeno e álcoois⁷⁷. Isso explica parcialmente por que os materiais funcionalizados dispersaram melhor em água do que em etilenoglicol. No entanto, é evidente que este não foi o único fator determinante para a formação destas dispersões. É possível que a alta viscosidade do

solvente, combinada com o curto tempo de dispersão, tenha influenciado o processo de separação das camadas de grafeno, resultando em diferenças sutis entre os materiais.

Dispersões em dimetilformamida (DMF):

A figura 13 apresenta as imagens fotográficas das dispersões formadas em DMF. Os três materiais estudados apresentaram comportamentos semelhantes, indicando grande estabilidade, visto que ao final de duas semanas nenhum dos materiais havia precipitado. O DMF é notoriamente um solvente que dispersa muito bem o grafeno^{39,52}. Estudos mostram que a molécula de DMF reduz a intensidade das forças de van der Waals entre as camadas de grafite, favorecendo a interação com o solvente⁴⁷. Além disso, a energia de interação entre DMF e grafeno é baixa, facilitando a dispersão do grafeno neste solvente⁴⁸. Esses fatores exemplificam porque os três materiais foram facilmente dispersos nesse solvente. A sonicação por 10 minutos foi suficiente para obter a dispersão do grafeno em DMF, e as modificações presentes na estrutura do GO e GN possibilitaram uma interação semelhante entre o material e o solvente, resultando em alta estabilidade das dispersões.

Figura 13: Imagem fotográfica das dispersões do grafeno comercial (a), GO (b) e GN (c) em dimetilformamida, em diferentes tempos.



Fonte: Produzido pelo autor

Dispersões em tolueno:

A figura 14 ilustra as dispersões em tolueno. Nos três materiais estudados, as dispersões não apresentaram uma boa estabilidade. Imediatamente após a dispersão, é perceptível, nas imagens fotográficas, que as dispersões possuíam uma coloração intensa, indicando uma boa dispersão do material. No entanto, rapidamente houve a formação de um grande volume de material precipitado. A dispersão de grafeno comercial (figura 14a) começou a precipitar aproximadamente 10 minutos após a sua preparação, enquanto nos materiais funcionalizados a formação do precipitado ocorreu mais próximo dos 30 minutos após a dispersão. Em menos de 24 horas, todas as dispersões haviam precipitado completamente.

Figura 14: Imagem fotográfica das dispersões do grafeno comercial (a), GO (b) e GN (c) em tolueno, em diferentes tempos.



Fonte: Produzido pelo autor

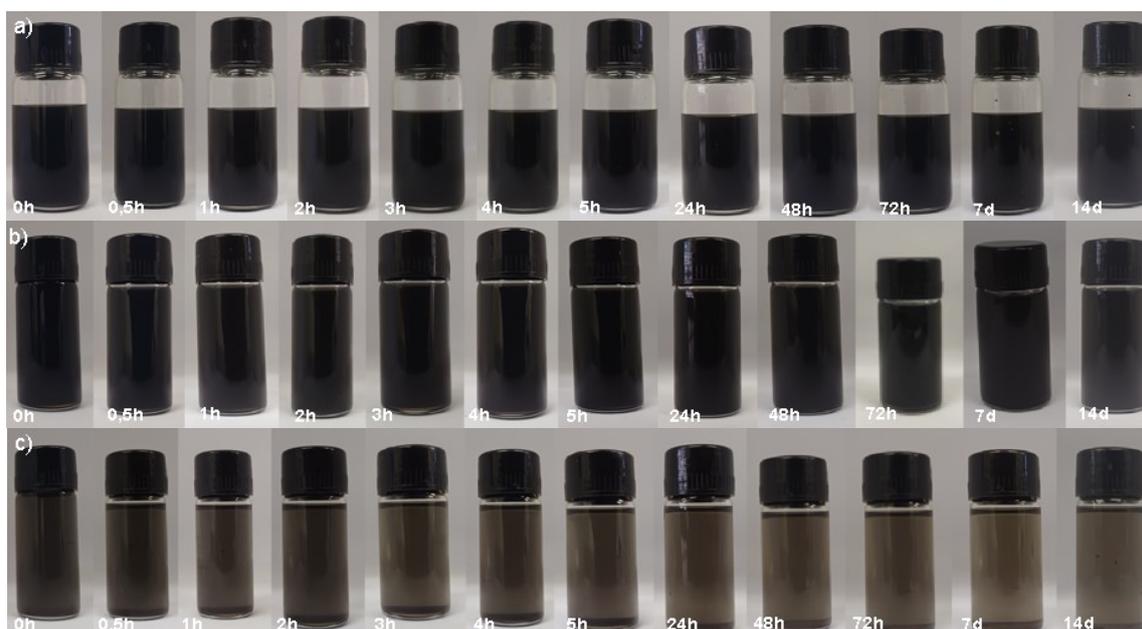
O grafeno e o óxido de grafeno geralmente possuem baixa dispersibilidade em solventes de baixa polaridade, como o tolueno, clorobenzeno e clorofórmio⁷⁹. Isso acontece, porque as forças intermoleculares entre um solvente apolar com esses materiais são mais fracas do que as forças intermoleculares entre o próprio material. No caso do grafeno, as forças de van der Waals entre as camadas de grafeno, são mais fortes do que uma possível

interação com o solvente, que também seriam de caráter apolar, como as forças de London. Para o GO e o GN (14b e 14c, respectivamente), essa diferença seria ainda mais pronunciada, devido a presença dos grupos funcionais em suas estruturas, que permitem a formação de forças intermoleculares mais fortes.

Dispersões em 1,2-diclorobenzeno:

As fotografias das dispersões estão mostradas na figura 15. No solvente 1,2-diclorobenzeno, as dispersões de grafeno comercial (figura 15a) se mostraram bastante estáveis, não havendo formação de precipitado ao longo de duas semanas. O mesmo aconteceu para o grafeno funcionalizado com oxigênio (figura 15b). Estudos anteriores relataram a obtenção de dispersões estáveis de óxido de grafeno nesse solvente, utilizando ultrassom de banho por uma hora, que se mantiveram de 2 a 3 semanas sem precipitação significativa^{52,79}.

Figura 15: Imagem fotográfica das dispersões do grafeno comercial (a), GO (b) e GN (c) em 1,2-diclorobenzeno, em diferentes tempos.



Fonte: Produzido pelo autor

No caso do grafeno funcionalizado com nitrogênio (figura 15c), inicialmente foi possível dispersar grande parte do material, porém ocorreu a formação de precipitado nas primeiras horas, indicando a baixa estabilidade desse material no meio. Apesar disso, a dispersão permaneceu estável até o final do período de 14 dias, sem ocorrer a precipitação total do material. Este

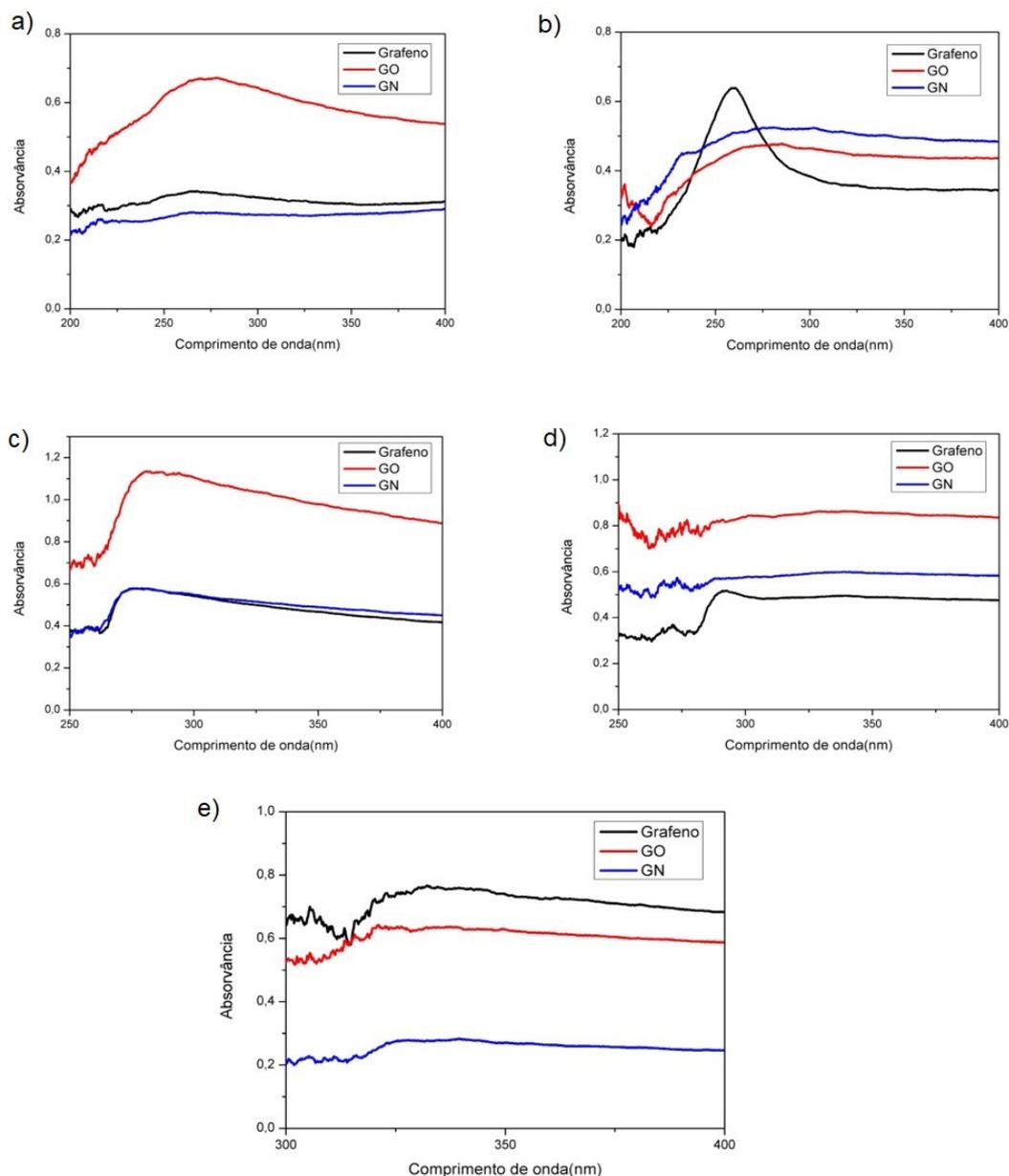
solvente geralmente interage favoravelmente com grafeno e nanotubos de carbono através do empilhamento π - π ⁸¹. Portanto, é provável que a incorporação de nitrogênio aos anéis do grafeno tenha reduzido a eficácia dessa interação, resultando em uma qualidade inferior da dispersão formada com o GN.

5.2.2 Espectroscopia UV-Vis das dispersões

Os resultados da espectroscopia UV-Vis estão expostos na figura 16. Analisando os espectros nos diferentes solventes nota-se que os resultados obtidos não foram conclusivos. Dados da literatura mostram que o óxido de grafeno apresenta uma banda de absorção próxima a 230 nm, enquanto o grafeno não funcionalizado apresenta uma banda próxima característica em 262 nm^{66,82}. As bandas que estes materiais apresentam são provenientes das transições π - π^* e, dessa forma, o grafeno necessita de menos energia para essas transições, por apresentar maior quantidade de ligações duplas entre carbonos⁸².

O espectro das dispersões em etilenoglicol (b) apresentou bandas pouco pronunciadas para o GO e o GN em comprimentos de onda na região de 230 nm. Esses resultados estão próximos ao esperado para o óxido de grafeno. Para esse mesmo solvente, o grafeno comercial apresentou uma banda na região de 260 nm. No entanto, as dispersões dos materiais nos demais solventes os espectros não apresentaram resposta similar. Na dispersão em água (a) os materiais apresentam banda próxima a 270 nm. Em DMF (c) o GO apresenta banda em 270 nm, enquanto no grafeno comercial e GN a banda está situada em 264 nm. Para as dispersões de tolueno (d) e 1,2-diclorobenzeno (e), as bandas estão localizadas em 292 nm e 332 nm. Os deslocamentos para maiores comprimentos de onda podem ocorrer devido a uma transferência de carga entre os carbonos do grafeno e grupos funcionais localizados nas extremidades do grafeno. As interações entre o grafeno e o solvente na dispersão facilitam a transferência^{83,84}.

Figura 16: Espectros na região do UV-Vis das dispersões do grafeno comercial (linha preta), GO (linha vermelha) e GN (linha azul) em água (a), etilenoglicol (b), dimetilformamida (c), tolueno (d), e 1,2-diclorbenzeno (e).



Fonte: Produzido pelo autor

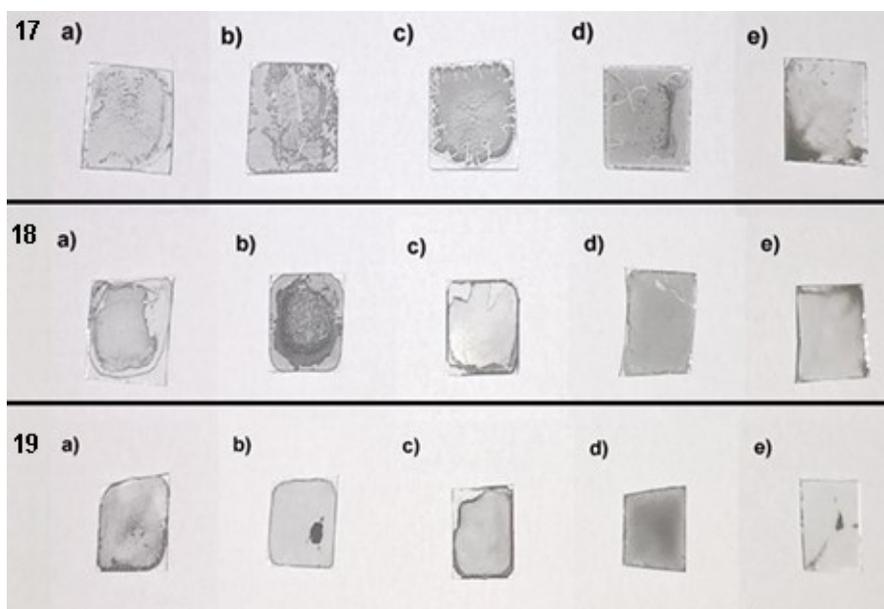
5.3 Estudo da formação de filmes

Nas figuras 17, 18 e 19 estão apresentadas as imagens fotográficas dos filmes formados a partir de dispersões de grafeno comercial, GO e GN, respectivamente. As dispersões em tolueno (17d, 18d e 19d), apesar de não

possuírem boa estabilidade, formaram os melhores filmes. Para cada um dos três materiais os filmes formados preencheram totalmente o substrato, e aparentaram boa homogeneidade do material depositado. Isso pode ter sido proporcionado pela volatilidade do solvente, de forma que a sua evaporação rápida impediu que as partículas de grafeno se unissem, mantendo a homogeneidade.

Para os filmes realizados com as dispersões em água (17a, 18a e 19a) a melhora da dispersão do GO e GN comparado ao grafeno comercial não representou uma grande melhora nos filmes. Apesar de ter sido possível perceber uma maior quantidade de material, mas não houve homogeneidade e tampouco o preenchimento total do substrato. Para o etilenoglicol (17b, 18b e 19b) foi observado um resultado similar. O filme com GO apresentou defeitos em sua estrutura assim como o filme de grafeno comercial, enquanto o filme de GN apresentou uma aglomeração de material ao centro do substrato.

Figura 17, 18 e 19: Filmes formados em vidro, das dispersões de grafeno comercial (17), GO (18) e GN (19) em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) DMF, (d) tolueno e (e) 1,2-diclorobenzeno.



Fonte: Produzido pelo autor

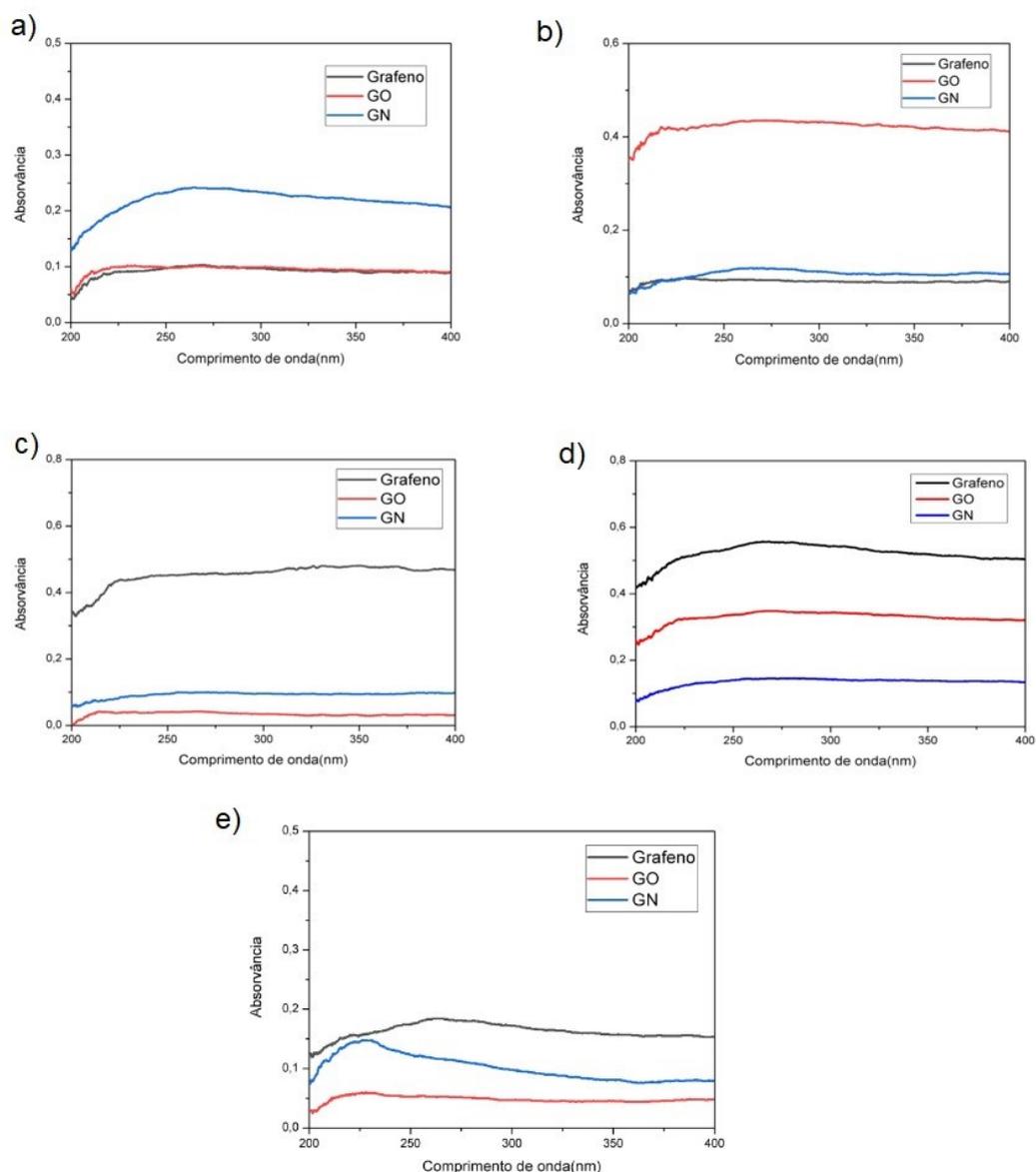
As dispersões de DMF (17c, 18c e 19c) apresentaram melhora na formação com GO e GN, formando filmes um pouco mais homogêneos e com menos defeitos na estrutura em comparação ao grafeno comercial. Por fim, os

filmes em 1,2-diclorobenzeno(17e, 18e e 19e) apresentou boa formação com o GO, no entanto, os filmes de grafeno comercial e GN não apresentaram boa formação.

5.3.1 Espectroscopia UV-Vis dos filmes

Os filmes formados com os três materiais também foram analisados através da espectroscopia UV-Vis, figura 20.

Figura 20: Espectros na região do UV-Vis dos filmes do grafeno comercial (linha preta), GO (linha vermelha) e GN (linha azul) em água (a), etilenoglicol (b), dimetilformamida (c), tolueno (d), e 1,2-diclorobenzeno (e).



Fonte: Produzido pelo autor

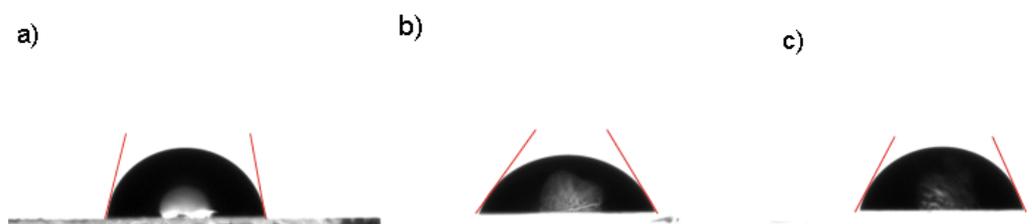
Os resultados novamente não foram conclusivos, visto que a maior parte dos filmes apresentaram espectros nos quais é difícil observar bandas pronunciadas. Este resultado pode indicar uma má formação dos filmes, de forma que até mesmo os filmes que aparentemente haviam obtido boa formação, como é o caso dos filmes de tolueno, apresentaram defeitos na estrutura que levaram a esse resultado.

Os filmes formados com 1,2-diclorobenzeno foram os que apresentaram bandas mais pronunciadas, sendo estas na região de 225 nm para os filmes de GO e GN, e uma banda leve em 260 nm para o filme de grafeno comercial. Essas bandas estão em concordância com a literatura para o grafeno e o GO⁶⁶.

5.3.2 Análise goniométrica

A análise goniométrica foi realizada de duas formas: i) foram analisados filmes de grafeno comercial formados com diferentes solventes, e ii) foram analisados filmes que utilizaram os diferentes materiais, porém formados com o mesmo solvente. A figura 21 mostra as gotas de água nos filmes de grafeno comercial (a), GO (b) e GN (c) formados com tolueno. Na tabela 3 são apresentados os ângulos de gota dos materiais com cada líquido e a energia superficial resultante.

Figura 21: Imagem fotográfica de gotas de água sobre filmes de grafeno comercial (a), GO (b), e GN (c), formados a partir de dispersões realizadas em tolueno.



Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 3: Valores de ângulo de contato das interações entre os diferentes materiais, com os solventes pipetados, e a energia superficial resultante de cada material.

	Água (°)	Formamida (°)	Diiodometano (°)	Energia superficial (mJ m ⁻²)
Grafeno comercial	82,94	38,43	55,19	37,54
GO	75,65	27,86	41,75	44,16
GN	78,65	22,12	48,42	42,93

Fonte: Produzida pelo autor

Percebe-se na figura 21 que o grafeno comercial apresenta o maior ângulo de contato com a água, enquanto o grafeno funcionalizado com oxigênio obteve o menor ângulo de contato. Isso indica que o GO é mais hidrofílico devido a presença de grupos funcionais carbonila e hidroxila, que interagem favoravelmente com a água, resultando em maior molhabilidade, energia superficial reduzida e menor ângulo de contato da gota. Outros estudos relataram valores similares de ângulo de contato por meio da funcionalização do grafeno com oxigênio^{85,86}. No entanto, os valores de energia superficial relatados são um pouco mais altos, como por exemplo, um valor de 62,1 mJ m⁻² encontrado em um trabalho que utilizou a mesma forma de medida da energia superficial⁸⁵.

Esses resultados corroboram com o que foi discutido anteriormente, indicando uma oxidação leve do grafeno por meio da funcionalização com oxigênio. Quanto ao GN, a diminuição dos grupos oxigenados em comparação com o GO resulta em características intermediárias entre os três materiais, comprovadas tanto por meio do ângulo de contato da gota, quanto pelo valor de energia superficial.

A energia superficial do grafeno apresenta vários valores reportados na literatura, podendo variar de 40 mJ m⁻² até 115 mJ m⁻²^{85,87,88}. No entanto, os valores encontrados em substrato de vidro, como nesse estudo, indicam uma energia superficial de 48,8 mJ m⁻²⁸⁸. Sabe-se que o substrato em que o grafeno

está inserido modifica, de forma significativa, a sua molhabilidade e energia superficial e, além disso, é possível que haja contaminações do material por via aérea, alterando os resultados⁸⁸⁻⁹⁰. A tabela 4 expõe os resultados dos filmes formados a partir de dispersões de grafeno comercial em diferentes solventes.

Tabela 4: Valores de ângulo de contato e energia superficial dos filmes de grafeno comercial, formados com diferentes solventes

	Água (°)	Formamida (°)	Diiodometano (°)	Energia superficial (mJ m ⁻²)
Água	70,29	71,08	46,48	33,81
Etilenoglicol	62,74	29,92	42,74	45,71
DMF	73,92	57,11	45,33	36,53
Tolueno	82,94	38,43	55,19	37,54
1,2- diclorobenzeno	55,96	38,05	46,69	46,67

Fonte: Produzido pelo autor

Observa-se na tabela 3 uma considerável variação nos ângulos de contato em alguns dos filmes, como é o caso do ângulo de contato da formamida nos filmes formados com etilenoglicol e água, que foram bastante discrepantes. Tais variações podem ser atribuídas ao método de formação dos filmes, uma vez que o filme formado com etilenoglicol possuía uma maior concentração comparado com o filme formado com água, conforme descrito no item 5.3. Esse fator é relevante para todos os filmes, pois, tendo em vista que apenas uma gota de cada um dos três solventes foi pipetada em cada substrato, um filme com aglomeração excessiva de grafeno poderia resultar em áreas com concentrações muito altas ou muito baixas de material, interferindo nos resultados dos ângulos de contato.

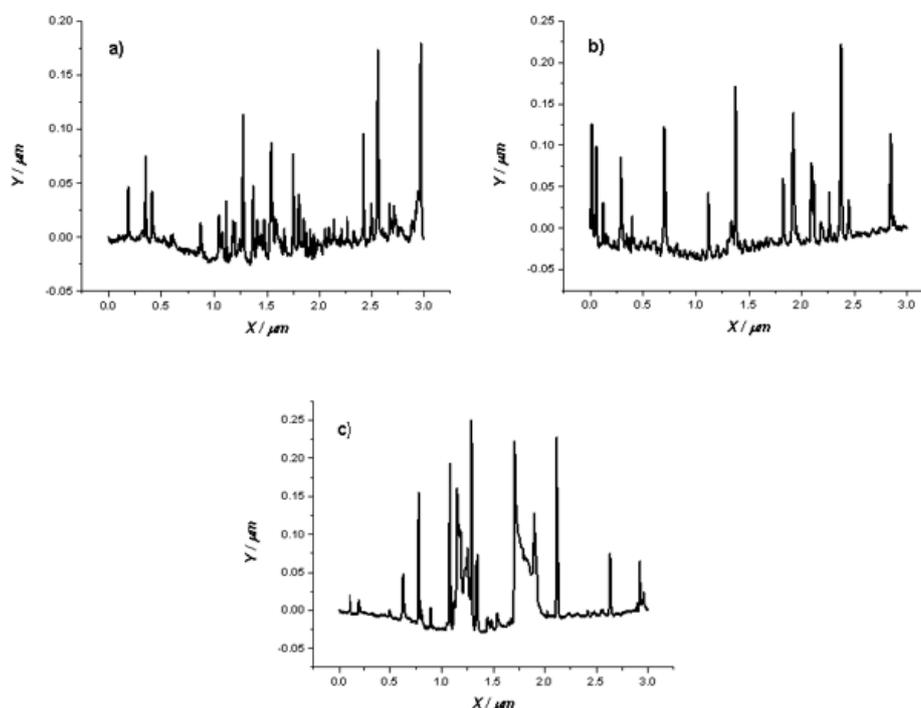
Apesar disso, os valores de energia superficial para o grafeno obtidos neste estudo ficaram próximos a alguns valores encontrados na literatura e mostraram-se consistentes entre si. Isso sugere que, apesar das variações nos

ângulos de contato, os filmes de grafeno apresentaram propriedades superficiais semelhantes e coerentes com os resultados previamente relatados na literatura.

5.3.4 Perfilometria

Os resultados de perfilometria dos filmes formados com tolueno estão apresentados na figura 22.

Figura 22: Perfil dos filmes de grafeno (a), GO (b) e GN (c) formados em dispersões de tolueno por *drop-casting*.



Fonte: Produzido pelo autor

Observa-se que, apesar de possuírem uma aparência homogênea e fina, os filmes não exibem uma homogeneidade apreciável, com a formação de pequenos aglomerados. Isso é evidenciado pela presença de picos de alta intensidade juntamente com regiões de baixa intensidade, indicando diferentes tamanhos dos filmes. No entanto, pode-se notar que o grafeno funcionalizado com oxigênio, figura 22b, apresenta uma formação de filme mais uniforme, com picos de menor intensidade e uma menor quantidade de picos em comparação aos outros materiais. O filme de grafeno comercial, figura 22a, exibe o perfil com maior quantidade de aglomerados, enquanto o grafeno funcionalizado com nitrogênio, figura 22c, possui poucas partes aglomeradas em sua estrutura, porém com picos de intensidade mais elevada.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram realizadas as modificações no grafeno por meio da inserção de átomos de oxigênio e nitrogênio. A caracterização dos materiais envolveu diversas técnicas e apesar de algumas limitações na análise elementar, a análise termogravimétrica confirmou a modificação da estrutura do grafeno e a sua maior estabilidade térmica em relação ao precursor. No entanto, o espectro de FTIR não apresentou diferenças significativas entre os três materiais analisados.

No estudo da estabilidade das dispersões, observou-se uma melhora significativa na estabilidade das dispersões em água dos materiais funcionalizados em comparação ao grafeno comercial. As dispersões em DMF mantiveram-se estáveis por mais de duas semanas para todos os materiais, enquanto em 1,2-diclorobenzeno apenas o GN apresentou precipitação inicial. Já em etilenoglicol os materiais apresentaram estabilidades semelhantes por cerca de 1 a 3 dias. Porém não foi possível obter dispersões estáveis com nenhum dos três materiais em tolueno.

O estudo da formação de filmes por drop-casting demonstrou a viabilidade dessa técnica para a produção de filmes de grafeno. Os filmes formados a partir de dispersões em tolueno apresentaram melhor formação, mas também foram obtidos bons filmes a partir das outras dispersões.

As análises de UV-Vis das dispersões não apresentaram resultados conclusivos, sendo possível notar bandas distintas entre os materiais apenas na dispersão em etilenoglicol. A análise de UV-Vis dos filmes, também não se mostraram conclusivas. Com exceção do filme formado a partir de dispersões em 1,2-diclorobenzeno, que apresentou bandas distintas para os materiais funcionalizados, os outros filmes não apresentaram banda pronunciada para nenhum dos materiais. Isso indicou uma possível má formação dos filmes e pouca homogeneidade.

A análise goniométrica dos filmes confirmou a modificação dos materiais, com ângulos de contato e energias superficiais diferentes para filmes do mesmo solvente. Foi demonstrado por meio dessa análise que as funcionalizações aumentaram a hidrofiliabilidade do grafeno. Embora tenham sido observadas algumas diferenças entre os filmes de grafeno comercial, os valores de energia superficial obtidos foram próximos aos relatados na literatura. Por fim, a perfilometria revelou uma baixa homogeneidade dos filmes formados a partir das dispersões de tolueno, com variações significativas na espessura ao longo da superfície dos filmes, destacando a presença de regiões com espessura muito maior do que outras.

REFERÊNCIAS

- ¹Boehm, H. P, *et al.*, Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. **Zeitschrift for anorganische und allgemeine Chemie**, v. 316, p. 119–127, jul. de 1962.
- ²NOVOSELOV, K. S, *et al.*, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, 5696. ed, p. 666–669, out. de 2004.
- ³TIWARI, S. K.; SAHOO, S.; WANG, N.; HUCZKO, A. Graphene Research and Their Outputs: Status and Prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, 2020, 5 (1), 10–29.
- ⁴YU, W.; SISI, L.; HAYIAN, Y.; JIE, L. Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide: A Review. **RSC Advances**, v.10 26.ed, p.15328–15345,2020.
- ⁵FONSECA CAMARGOS, J. S.; SEMMER, A. D. O.; DA SILVA, S. N. Características e Aplicações do Grafeno e do Óxido de Grafeno e as Principais Rotas Para Síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, 8. ed, p. 1118–1130, set. de 2017.
- ⁶VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, 2. ed, p 54-57, fev. de 2017.
- ⁷LEE, C, *et al.*, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, 5887. ed, p. 385–388, jul. de 2008.
- ⁸CHEN, S, *et al.*, Thermal Conductivity of Isotopically Modified Graphene. **Nature Materials**, v. 11, 3. ed, p. 203–207, mar. de 2012.
- ⁹BALANDIN, A. A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. **Nature Materials**, v.10, 8. ed, p. 569–581, ago. de 2011.
- ¹⁰MCALLISTER, M. J, *et al.*, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemistry of Materials**, v.19, 18.ed , p. 4396–4404, set. de 2007.

¹¹QIN, Z.; *et al.* Effect of Wrinkles on the Surface Area of Graphene: Toward the Design of Nanoelectronics. **Nano Lett.** 2014, 14 (11), 6520–6525.

¹²WANG, J, *et al.*, Graphene and Graphene Derivatives Toughening Polymers: Toward High Toughness and Strength. **Chemical Engineering Journal.** 370.ed, p. 831–854, mar. de 2019.

¹³CHEN, X, *et al.*, Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method. **ACS Omega**, v.7, 27.ed, p. 23503–23510, jul. de 2022.

¹⁴YANBIN, Z, *et al.*, An Improved Hummers Method to Synthesize Graphene Oxide Using Much Less Concentrated Sulfuric Acid. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, p. 4541-4544, jan. de 2022.

¹⁵HASANLI, A.; DANESHJOU, S.; DABIRMANESH, B.; KHAJEN, K. Characterization of Graphene Oxide Obtained by Modified Hummer Method. **Journal of Biological Studies**, v. 5, 1.ed, p. 146–149, abr. de 2022.

¹⁶SAEED, M. *et al.* Chemical Vapour Deposition of Graphene-Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. **Molecules**, 2020, 25 (17), 3856.

¹⁷WANG, J.*et al.* A Review of Graphene Synthesis at low Temperatures by CVD Methods. **New Carbon Materials**, 2020, 35 (3), 193–208.

¹⁸NOVOSELOV, K. S.*et al.* A Roadmap for Graphene. **Nature**, 2012, 490 (7419), 192–200.

¹⁹PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, jul. de 2017.

²⁰BOUKHVALOV, D. W.; KATNELSON, M. I. Chemical Functionalization of Graphene. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, 34.ed, p. 1-12, ago. de 2009.

²¹GEORGAKILAS, V, *et al.*, Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, 9.ed, p. 5464–5519, mai. de 2016.

²²GEORGAKILAS, V, *et al.*, Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, 11.ed, p. 6156–6214, nov. de 2012.

²³LAI, L.*et al.* One-Step Synthesis of NH₂-Graphene from in Situ Graphene-Oxide Reduction and Its Improved Electrochemical Properties. **Carbon**. 49 ed, p. 3250–3257, abril de 2011.

²⁴LI, P.*et al.* Nitrogen-Doped Graphene Oxide with Enhanced Bioelectricity Generation from Microbial Fuel Cells for Marine Sewage Treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 376, 134071, nov. de 2022.

²⁵YANG, S.*et al.* Efficient Synthesis of Heteroatom (N or S)-Doped Graphene Based on Ultrathin Graphene Oxide-Porous Silica Sheets for Oxygen Reduction Reactions. **Adv. Funct. Mater.** v 22, 17 ed, p. 3634–3640, set. de 2011.

²⁶SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, 6.ed, p. 1679–1682, jun. de 2008.

²⁷WANG, P.; DENG, P.; CAO, Y. Edge-Sulfonated Graphene-Decorated TiO₂ Photocatalyst with High H₂-Evolution Performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, 47.ed, p. 1006–1015, nov. de 2021.

²⁸SHABANI, M, *et al.*, Enhancement of Microbial Fuel Cell Efficiency by Incorporation of Graphene Oxide and Functionalized Graphene Oxide in Sulfonated Polyethersulfone Membrane. **Renewable Energy**, v. 179, p. 788–801, jul. de 2021.

²⁹WU, L, *et al.*, Ultra-Dispersive Sulfonated Graphene as Water-Based Lubricant Additives for Enhancing Tribological Performance. **Tribology International**, 174.ed, p. 1-8, jul. de 2022.

³⁰WANG, F, *et al.*, Methane Hydrate Formation Promoted by –SO₃⁻-Coated Graphene Oxide Nanosheets. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, 8.ed, p. 6597–6604, ago. de 2017.

³¹WHITENER, K. E, *et al.*, Graphene as Electrophile: Reactions of Graphene Fluoride. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 119, 19.ed, p. 10507–10512, mai. de 2015.

- ³²CHEN, X, *et al.*, Recent Advances in Fluorinated Graphene from Synthesis to Applications: Critical Review on Functional Chemistry and Structure Engineering. **Advanced Materials**, v. 34, 1.ed, p. 1-44, jan. de 2022.
- ³³AN, D, *et al.*, Modulation of Covalent Bonded Boron Nitride/Graphene and Three-Dimensional Networks to Achieve Highly Thermal Conductivity for Polymer-Based Thermal Interfacial Materials. **Composites Part A**, v. 156, 1.ed, p 1-9, fev. de 2022.
- ³⁴AMIN, I, *et al.*, Covalent Polymer Functionalization of Graphene/Graphene Oxide and Its Application as Anticorrosion Materials. **2D Mater**, v. 9, 3.ed, p. 1-18, jun. de 2022.
- ³⁵SHI, C.; MAIMAITIYMING, X. FeNi-Functionalized 3D N, P Doped Graphene Foam as a Noble Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 867, p. 1-11, jun. de 2021.
- ³⁶GIBERTINI, E, *et al.*, From Single-Layer Graphene to HOPG: Universal Functionalization Strategy with Perfluoropolyether for the Graphene Family Materials. **Diamond e Related Materials**, 122.ed, p 7, jan. de 2022.
- ³⁷PHIRI, J, *et al.*, Comparative Study of Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Graphene-, Graphene Oxide- and Reduced Graphene Oxide-Doped Microfibrillated Cellulose Nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 147, p. 104–113, ago. de 2018.
- ³⁸LIANG, A.*et al.* **Recent Developments Concerning the Dispersion Methods and Mechanisms of Graphene**. *Coatings*, v.8, 1 ed, p 1-33, jan. de 2018.
- ³⁹TEXTER, J. Graphene Dispersions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.19, 2 ed, p. 163–174, abril de 2014.
- ⁴⁰JOHNSON, D.W; DOBSON, B. P; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, 1 ed, p. 367-382, nov. de 2015.
- ⁴¹GREEN, A, A; HERSAM, M. C. Emerging Methods for Producing Monodisperse Graphene Dispersions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, p.544-549, 2010.

⁴²MELLADO, C. *et al.* Effects of probe and bath ultrasonic treatments on graphene oxide structure. **Materials Today Chemistry**, v. 13, p. 1-7, 2019.

⁴³TYURNINA, A. V. *et al.* Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study. **Carbon**, v. 168, p. 737-747, Jun. de 2020.

⁴⁴KHAN, U. *et al.* **High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene**. *Small*, v. 6, 7 ed, p. 864–871, Abril de 2010.

⁴⁵ANSARI, M. T. *et al.* Investigating the Performance of Functionalized and Pristine Graphene Oxide Impregnated Nexar™ Nanocomposite Membranes for PEM Fuel Cell. **Chemical Engineering Journal Advances**, 11 ed, p.100346, 2022.

⁴⁶BRACAMONTE, M. V. *et al.* On the Nature of Defects in Liquid-Phase Exfoliated Graphene. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, 28 ed, p. 15455–15459, Jul. de 2014.

⁴⁷SHIH, C-J. *et al.* Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in Polar Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation. **J. Am. Chem. Soc.** v. 132, 41 ed, p. 14638–14648, Set. de 2010.

⁴⁸CUI, L. *et al.* The Interaction Energy between Solvent Molecules and Graphene as an Effective Descriptor for Graphene Dispersion in Solvents. **J. Phys. Chem. C**, v. 125, 9 ed, p. 5167–5171, mar. de 2021.

⁴⁹KONIOS, D. *et al.* Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal Of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108-112, jun. de 2014.

⁵⁰HERNANDEZ, Y. *et al.* Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery. **Langmuir**, v. 26, 5 ed, p. 3208–3213, out. de 2009.

⁵¹VENKATRAM, S. *et al.*, Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers. **J. Chem. Inf. Model.**, v.59, 10.ed, p.4188–4194, 2019.

⁵²PAREDES, J. I. *et al.*, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v.24, 19.ed, p. 10560–10564, 2008.

⁵³HTWE, Y. Z. N.; MARIATTI, M. Printed Graphene and Hybrid Conductive Inks for Flexible, Stretchable, and Wearable Electronics: Progress, Opportunities, and Challenges. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 7, 2 ed, p. 100435, fev. de 2022.

⁵⁴TRAN, T. S.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURRY, N. R. Graphene Inks for Printed Flexible Electronics: Graphene Dispersions, Ink Formulations, Printing Techniques and Applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 41–61, nov. de 2018.

⁵⁵SANATI, A.*et al.* Water-Based Chitosan/Reduced Graphene Oxide Ink for Extrusion Printing of a Disposable Amperometric Glucose Sensor. **FlatChem**, v. 36, p. 100443, nov. de 2022.

⁵⁶GHOLAMALIZADEH, N.*et al.* Stencil Printing of a Highly Conductive Graphene Ink toward Flexible Electrochemical Biosensors for Glucose Monitoring. **Progress in Organic Coatings**, v. 172, p. 107083, nov. de 2022.

⁵⁷MA, J.*et al.* Multifunctional Prussian Blue/Graphene Ink for Flexible Biosensors and Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 387, p. 138496, ago. de 2021.

⁵⁸AHN, K.-S.*et al.* A High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consists of Binder Free Electrode Materials of Bimetallic Hydrogen Phosphate (MnCo(HPO₄)) Hexagonal Tubes and Graphene Ink. **Electrochimica Acta**, v. 426, p. 140763, set. de 2022.

⁵⁹WANG, H.*et al.* Improved Preparation of MoS₂/Graphene Composites and Their Inks for Supercapacitors Applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 262, p. 114700, dez. de 2020.

⁶⁰ZHU, S. *et al.* Monolithic Flexible Supercapacitors Drawn with Nitrogen-Doped Carbon Nanotube-Graphene Ink. **Materials Research Bulletin**, v. 139, p. 111266, jul. de 2021.

⁶¹DAYANA PRIYADHARSHINI, S.*et al.* Graphene Oxide-Based Nanomaterials for the Treatment of Pollutants in the Aquatic Environment:

Recent Trends and Perspectives – A Review. **Environmental Pollution**, v. 306, p. 119377, fev. de 2022.

⁶²MOHAN, V. B. *et al.* Graphene-Based Materials and Their Composites: A Review on Production, Applications and Product Limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, jun. de 2018.

⁶³LALIRE, T, *et al.*, Correlation between Multiple Chemical Modification Strategies on Graphene or Graphite and Physical/Electrical Properties. **FlatChem**, v. 33, p. 1-13, mai. de 2022.

⁶⁴SUN, H, *et al.*, Catalytic Oxidation of Organic Pollutants on Pristine and Surface Nitrogen-Modified Carbon Nanotubes with Sulfate Radicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, 155.ed, p. 134–141, fev. de 2014.

⁶⁵SUN, H. *et al.*, Facile Synthesis of Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide as a Superior Metal-Free Catalyst for Oxidation. **Chem. Commun.**, v. 49, 85. ed, p. 9914, 2013.

⁶⁶KUILA, T, *et al.*, Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications. **Progress in Materials Science**, 57.ed, p. 1061–1105, mar. de 2012.

⁶⁷ALIYEV, E. M. *et al.*, Covalently Modified Graphene Oxide and Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) in Mixed Matrix Thin-Film Composite Membranes. **Nanoscale Res Lett.**, v.13, 1. ed, p. 359, dez. de 2018.

⁶⁸SERODRE, T. *et al.*, Surface Silanization of Graphene Oxide Under Mild Reaction Conditions. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, p. 2488–2499, out. de 2019.

⁶⁹PAVOSKI, G. *et al.*, Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**, v. 20, p. 53–61, nov. de 2016.

⁷⁰WU, J. *et al.*, Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 227, p185-190, nov. de 2012.

⁷¹BALAJI, S. S.; SATHISH, M. Supercritical Fluid Processing of Nitric Acid Treated Nitrogen Doped Graphene with Enhanced Electrochemical Supercapacitance. **RSC Adv**, v. 4, 94 ed, p. 52256–52262, 2014.

⁷²BALAJI, S. S.; SATHISH, M. High performance supercapacitor using N-doped graphene prepared via supercritical fluid processing with an oxime nitrogen source. **Electrochimica Acta**, v. 200, p. 37-45, mai. de 2016.

⁷³NG, S. *et al.*, Amorphous Carbon-Coated Silicon Nanocomposites: A Low-Temperature Synthesis via Spray Pyrolysis and Their Application as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, 29.ed, p. 11131–11138, mai. de 2007.

⁷⁴ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (RGO)*. **Graphene**, v. 6, 1. ed, p. 1–18, já. de 2017.

⁷⁵FARIVAR, F. *et al.*, Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal **Parameters**. **C**, v. 7, 2.ed, p. 1-12, jun. de 2021.

⁷⁶WANG, G. *et al.*, Synthesis of Enhanced Hydrophilic and Hydrophobic Graphene Oxide Nanosheets by a Solvothermal Method. **Carbon**, v.47, 1.ed, p. 68–72, jan. de 2009.

⁷⁷NEKLYUDOV, V. *et al.*, New Insights into the Solubility of Graphene Oxide in Water and Alcohols. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.19, 26.ed, p.17000–17008, 2017.

⁷⁸XU, Z.; GAO, C. Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v.5, 4.ed, p.2908–2915, abr. de 2011.

⁷⁹PAREDES, J. I. *et al.*, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v.24, 19.ed, p.10560–10564, out. de 2008.

⁸⁰SHU, R. *et al.*, Colloidal and Rheological Behavior of Aqueous Graphene Oxide Dispersions in the Presence of Poly(Ethylene Glycol). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.488, p.154–161,

- ⁸¹HAMILTON, C. E. *et al.*, High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene. **Nano Lett.**, v.9, 10.ed, p.3460–3462, out. de 2009.
- ⁸²JOHRA, F. T.; LEE, J.-W.; JUNG, W.-G. Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, 5.ed, p.2883–2887, set. de 2014.
- ⁸³LIU, W. W.; WANG, J. N.; WANG, X. X. Charging of Unfunctionalized Graphene in Organic Solvents. **Nanoscale**, v.4, 2.ed, p.425–428, 2012.
- ⁸⁴ZHENG, H.; DULEY, W. First-Principles Study of Edge Chemical Modifications in Graphene Nanodots. **Phys. Rev. B**, v.78, 4.ed, p. 045421-045425, jul. de 2007.
- ⁸⁵WANG, S. *et al.*, Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. **Langmuir**, v. 25, 18.ed, p.11078–11081, set. de 2009.
- ⁸⁶XU, K. *et al.*, Wetting Properties of Defective Graphene Oxide: A Molecular Simulation Study. **Molecules**, v.23, 6.ed, p.1439-1447, jun. de 2018.
- ⁸⁷VAN ENGERS, C. D. *et al.*, Direct Measurement of the Surface Energy of Graphene. **Nano Lett.**, v.17, 6.ed, p.3815–3821, jun. de 2017.
- ⁸⁸DU, F. *et al.*, Wetting Transparency of Supported Graphene Is Regulated by Polarities of Liquids and Substrates. **Applied Surface Science**, v.454, p.249–255, out. de 2018.
- ⁸⁹KOZBIAL, A. *et al.*, Study on the Surface Energy of Graphene by Contact Angle Measurements. **Langmuir**, v.30, 28. ed, p.8598–8606, jul. de 2014.
- ⁹⁰LI, Z. *et al.*, Effect of Airborne Contaminants on the Wettability of Supported Graphene and Graphite. **Nature Mater**, v.12, 10.ed, p.925–931, out. de 2013.

ANEXO A – Autorização para utilização da Figura 2

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dffc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...



This is a License Agreement between Antonio Munari Spricigo ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

Order Date	21-Jun-2023	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1367734-1	Publisher Portion	Nature Research Image/photo/illustration
ISSN	1476-4687		

LICENSED CONTENT

Publication Title	Nature	Publication Type	e-Journal
Article Title	A roadmap for graphene.	Start Page	192
Date	01/01/1995	End Page	200
Language	English	Issue	7419
Country	United States of America	Volume	490
Rightsholder	Springer Nature BV	URL	http://www.nature.com/nature/

REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of Images / Photos / Illustrations	1	Translation	Original language plus one translation
Format (select all that apply)	Print, Electronic	Copies for the Disabled?	No
Who Will Republish the Content?	Academic institution	Minor Editing Privileges?	No
Duration of Use	Life of current edition	Incidental Promotional Use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	USD
Rights Requested	Main product		

NEW WORK DETAILS

Title	STUDY ON THE FUNCTIONALIZATION OF GRAPHENE AND ITS STABILITY IN VARIOUS SOLVENTS(translated to portuguese)	Institution Name	Universidade Federal de Santa Catarina
Instructor Name	Daniela Zambelli Mezalira	Expected Presentation Date	2023-06-29

ADDITIONAL DETAILS

<https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dffc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed92b1>

1/8

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...

The Requesting Person/Organization to Appear on the License Antonio Munari Spricigo

REQUESTED CONTENT DETAILS

Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)	Figure 1	Title of the Article/Chapter the Portion Is From	A roadmap for graphene.
Editor of Portion(s)	Novoselov, K S; Fal'ko, V I; Colombo, L; Gellert, P R; Schwab, M G; Kim, K	Author of Portion(s)	Novoselov, K S; Fal'ko, V I; Colombo, L; Gellert, P R; Schwab, M G; Kim, K
Volume / Edition	490	Publication Date of Portion	2012-10-11
Page or Page Range of Portion	192-200		

RIGHTSHOLDER TERMS AND CONDITIONS

If you are placing a request on behalf of/for a corporate organization, please use [RightsLink](#). For further information visit <http://www.nature.com/reprints/permission-requests.html> and <https://www.springer.com/gp/rights-permissions/obtaining-permissions/882>. If the content you are requesting to reuse is under a CC-BY 4.0 licence (or previous version), you do not need to seek permission from Springer Nature for this reuse as long as you provide appropriate credit to the original publication. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> STM Permissions Guidelines STM Permissions Guidelines (2022) - STM (stm-assoc.org) will complement the Terms & Conditions on this page CCC Payment T&Cs (copyright.com)

Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dffc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) **Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...

than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) **Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

<https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed92b1>

5/8

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- o a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- o a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- o a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- o a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery)***. The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

<https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed92b1>

6/8

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dffc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...

- i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;
- ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;
- iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;
- iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;
- v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) **Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or Intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

- i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.
- ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) Miscellaneous.

- a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.
- b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.
- c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.
- d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.
- e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court

<https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dffc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed92b1>

7/8

6/22/23, 12:15 PM marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/dfc90d3-0d56-444a-b488-c2052b50127b/755fad3b-0ace-46fe-9a38-fba86aed...
whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

Last updated October 2022