

Artigo

Avaliação do Uso de Grafeno Como Agente Passivador em Superfície de Cobre

Januário, A. C.; Remédio, B. R.; Sousa, R. A.*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (6), 1924-1933. Data de publicação na Web: 19 de dezembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Evaluation From the Use of Graphene as Passivating Agent in the Copper Surface

Abstract: The graphene nanoblades (NG) are substances formed by carbon atoms, its structure presents monolayers with a thickness of atomic scale. This paper proposes a new preparation method, the study of the properties and applications of the NG. In preparing the NG, proposed to the chemical exfoliation method with decreased time to obtain and reduction in water consumption. This method has the steps of interleaving layers of graphite layers expanding and breaking the interaction there between. The NG was deposited in to copper samples for conducting for the corrosive attack tests with sulfuric acid 6.0 mol L^{-1} . The samples with NG coating showed no significant changes in the surface after the acid attack. The surface of the copper samples received treatment with FeCl_3/HCl to reveal macroscopic structure, which pointed to the uniform deposition of NG with well defined structure of the agglomerates.

Keywords: Graphene; Nanoblades Graphene; Corrosion; Passivation Layer.

Resumo

As Nanolâminas de Grafeno (NG) são substâncias formadas por átomos de carbono cuja estrutura apresenta monocamadas com espessura de dimensão atômica. Este trabalho propõe uma nova metodologia de preparo para o estudo das propriedades e as aplicações das NG. No preparo das NG, propôs-se o método de esfoliação química com diminuição do tempo de obtenção e redução no consumo de água. Este método apresentou as etapas de intercalação das camadas de grafite, de expansão das camadas e de quebra da interação que há entre elas. As NG foram depositadas em corpos de prova de cobre para a realização de testes de ataque corrosivo com ácido sulfúrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os corpos de prova com revestimento de NG não apresentaram modificações significativas na superfície após o ataque ácido. Além do ataque ácido, as superfícies dos corpos de prova de cobre receberam um tratamento com FeCl_3/HCl para revelar a estrutura macroscópica, que apontou para a deposição uniforme das NG com a estrutura dos aglomerados bem definida.

Palavras-chave: Grafeno; Nanolâminas de Grafeno; Corrosão; Camada Passivadora.

* Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino, Departamento de Engenharia Química, São João da Boa Vista-SP, Brasil.

✉ ro.adelino@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20160131](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160131)

Avaliação do Uso de Grafeno Como Agente Passivador em Superfície de Cobre

Augusto C. Januário, Bruno R. Remédio, Rogério A. de Sousa*

Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino, Departamento de Engenharia Química, São João da Boa Vista-SP, Brasil.

* ro.adelino@gmail.com

Recebido em 23 de março de 2016. Aceito para publicação em 16 de dezembro de 2016

1. Introdução

1.1. Etapas de Formação e Propriedades Anticorrosivas do Grafeno

2. Materiais e métodos

2.1. Obtenção das Nanolâminas de Grafeno

2.2. Revestimento dos Corpos de Prova de Cobre

2.3. Revestimento Termodepositado

3. Resultados e discussão

3.1. Avaliação das NG como Camada Passivadora

3.2. Revestimento Termodepositado

4. Conclusões

1. Introdução

O grafeno é um material bidimensional (2D) com espessura monoatômica, formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , em que cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono em uma estrutura hexagonal. O grafeno apresenta resistência mecânica na ordem de 200 vezes maior que o aço carbono e conduz corrente elétrica na temperatura ambiente (25 °C).^{1,2}

As nanolâminas de Grafeno (NG) são substâncias formadas por átomos de carbono e podem ser obtidas a partir do grafite. Além das suas dimensões específicas, as NG são

mais duras e resistentes que o diamante, sendo superflexíveis, transparentes, impermeáveis e com condutividade elétrica semelhante ao do cobre, apresentando-se como um ótimo condutor térmico.^{3,4,5}

Atualmente, o grafeno pode ser produzido por meio dos processos *bottom-up*; o material é obtido por sintetização e *topdown*; sendo produzido por fragmentação do grafite até a escala desejada.⁶ O método de produção de grafeno usando esfoliação química do grafite é classificado como processo *topdown*, este método produz grafeno em quantidades significativas com custo acessível.⁷ O método de esfoliação química do grafite consiste na oxidação do grafite com a inserção de grupos funcionais,

tais como hidroxilas e epóxidos, que fragilizam as interações entre as camadas de grafite, que causa a expansão do espaçamento entre elas. Deste modo, o espaço expandido entre as camadas induz à esfoliação, o que forma lâminas de óxido de grafite.⁸ As propriedades elétricas e ópticas do óxido de grafite dependem do seu grau de oxidação e podem ser modificadas pela adição ou retirada de átomos de oxigênio da estrutura do óxido. O oxigênio é removido do material utilizando-se reduções térmica ou química do óxido de grafite, o resultado é a formação de nanolâminas de grafeno. Entretanto, o tratamento térmico provoca o surgimento de defeitos na rede cristalina que afetam diretamente as propriedades elétricas do grafeno.¹¹ Contudo, são realizados diversos estudos para a otimização de metodologias mais adequadas para a redução do óxido de grafite com o objetivo da retirada do oxigênio sem afetar significativamente a rede cristalina.^{9,10}

O primeiro a propor a existência do grafeno foi o físico Philip Russel Wallace, em 1947. Os químicos Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm, em 1962, nos seus trabalhos com compostos a base de grafite, batizaram o material através da junção das palavras grafite e o sufixo “eno” resultando em grafeno. Em 2004 o Grafeno despertou o interesse geral com a publicação que rendeu o prêmio Nobel de física aos dois cientistas, André Geim e Konstantin Novoselov, pesquisadores do centro de nanotecnologia da Universidade de Manchester no Reino Unido.⁴ O trabalho realizado por Geim e Novoselov apresentava como materiais fita adesiva e grafite de lápis comum.^{3,4,12}

A principal característica química do grafeno se dá pela configuração sp^2 , que é também unidade fundamental na formação das estruturas do grafite, dos nanotubos de carbono e dos fulerenos.¹³

1.1. Etapas de Formação e Propriedades Anticorrosivas do Grafeno

Na etapa inicial é obtido o grafite intercalado (GI), que é um composto de grafite que possui átomos agregados aos espaços entre suas camadas, a estrutura apresenta interações do tipo dipolo induzido. Cada camada é chamada de estágio, o número de estágios corresponde ao número de camadas de grafeno entre as camadas intercaladas.^{6,14} O GI é obtido por tratamento químico ou eletroquímico.¹⁵ Na etapa seguinte, é produzido o grafite expandido (GE), que é o produto de um tratamento térmico drástico do GI para volatilizar os agentes intercalantes criando a expansão entre as camadas e fragilizando as ligações entre os planos.⁷ Para a obtenção das NG, o GE com as interações interplanares enfraquecidas é submetido ao processo de banho ultrassônico para a quebra definitiva destas interações, formando ligações π juntamente com ligações σ entre carbonos vizinhos dispostos planarmente.⁶

As propriedades anticorrosivas do grafeno estão presentes desde a grafita, mineral que se origina o grafite. Estruturas metálicas revestidas com o grafeno apresentam proteção significativa contra a corrosão, em alguns casos os resultados comprovaram que a deposição de grafeno aumentou em até 100 vezes o potencial de isolamento contra eletrólitos potencialmente corrosivos.¹⁶

2. Materiais e métodos

2.1. Obtenção das Nanolâminas de Grafeno

As NG foram obtidas através do método proposto por SILVA *et al*, tal metodologia foi desenvolvida a partir do método proposto por CHEN.^{15,17}

Inicialmente, em um erlenmeyer de 500 mL, tomou-se 20,0 g de grafite de uso

comercial com o auxílio de uma balança analítica Fa 2104 Bioprecisa, contendo 240 mL de ácido sulfúrico (PA, Synth, Brasil) e 60 mL de ácido nítrico (PA, Synth, Brasil) concentrados, colocou-se a solução em agitação mecânica por 24 horas. Após este tempo, deixou-se a mistura em repouso por mais 24 horas.

Nesta primeira etapa, obteve-se a GI, decantada no fundo erlenmeyer, em seguida retirou-se cuidadosamente o sobrenadante, com o auxílio de uma bomba peristáltica.

Lavou-se o precipitado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, PA, Synth, Brasil) na ordem de 10^{-4} mol L⁻¹, preparada anteriormente, a fim de elevar o pH para valores próximos a 7,0; filtrou-se a vácuo esta suspensão.

Promoveu-se a lavagem da GI que ficou contida no papel de filtro com a solução de hidróxido de sódio diluído na ordem de 10^{-4} mol L⁻¹ e mediu-se o pH, repetiu-se este procedimento até o pH \approx 7,0; em seguida lavou-se as GI com água destilada para eliminar quaisquer traços de NaOH retidos na GI.

Com o auxílio de uma espátula, transferiu-se a GI do papel de filtro para um cadinho de porcelana.

A secagem do material foi realizada obedecendo a sequência a seguir: as NG foram colocadas em um dessecador com vácuo, por sua vez o dessecador contendo as NG foi introduzido em uma estufa a 80 °C durante 200 minutos, após tempo de secagem, retirou-se o dessecador, que ficou em repouso até que atingisse a temperatura ambiente.

Levou-se o cadinho de porcelana contendo o material para a mufla a 1000 °C por um período de 30 segundos. Nesta etapa foi obtida a GE.

Transferiu-se a GE para um erlenmeyer contendo uma solução 70,0 % de etanol (PA, Synth, Brasil) (v/v), colocou-se a mistura em um banho ultrassônico de 1,5 litros, UNIQUE por 10 horas, no final, obtiveram-se as

nanolâminas de Grafeno.

2.1.1. Mudanças na Metodologia

O método utilizado como base para o trabalho descreve agitação e decantação da suspensão de grafite com os ácidos sulfúrico e nítrico, drenagem dos ácidos após decantação do material em suspensão, com intervalo de 24 horas. Após a retirada dos ácidos, lavava-se o decantando com água destilada e novamente esperava-se 24 horas para a sedimentação completa. Em seguida, filtrava-se e lavava-se o filtrado com água destilada até obtenção de pH na ordem de 7,0 da água residual. Estas etapas do método resultavam em pelo menos 48 horas para obtenção do GI, além do consumo de aproximadamente 10 litros de água destilada.

A metodologia aqui descrita propõe que, após a drenagem dos ácidos, lave-se o sedimentado com solução de hidróxido de sódio na ordem de 10^{-4} mol L⁻¹ até atingir o pH \approx 7,0; desta forma o tempo para obtenção das GI foi reduzido em 48 horas, além da redução do volume de água de lavagem do sedimentado para aproximadamente 1,0 L.

2.2. Revestimento dos Corpos de Prova de Cobre

Após a produção das NG usando o método de esfoliação química, corpos de prova de cobre metálico de aproximadamente 1,5 cm de aresta tiveram toda a superfície lixada com uma série de lixas com granulação decrescente para a retirada de qualquer tipo de resíduo, polidos com auxílio de pasta de diamante (1,0 μ) para a minimização de irregularidades superficiais, sendo, finalmente, revestidos pelas NG.

Para a deposição foram adicionados 0,5000 g de NG em 40,0 mL de três solventes orgânicos distintos; éter etílico (PA, Synth, Brasil), clorofórmio (PA, Synth, Brasil), acetato de etila (PA, Synth, Brasil). Os corpos

de prova de cobre foram mergulhados nas três suspensões NG/solvente orgânico, as quais foram deixadas em repouso até a evaporação total dos solventes orgânicos. Desta forma, uma fina camada de NG ficou depositada na superfície dos corpos de prova de cobre.

Posteriormente, corpos de prova revestidos ou não foram levados ao teste de corrosão, os quais receberam ataque direto de H_2SO_4 6,0 mol L^{-1} , durante 30 minutos. Após o ataque ácido, os corpos de prova foram lavados em água destilada, secos e analisados por microscopia ótica.

Em corpos de prova revestidos com NG, aplicou-se a solução reveladora, FeCl_3/HCl (5,0 g cloreto de ferro III (PA, Synth, Brasil), 30,0 ml de ácido clorídrico concentrado (PA, Synth, Brasil) e 100,0 ml de água destilada), esta solução é o reativo para micrografia de superfícies que revelam os grãos de ligas de cobre e contrastes especialmente acentuados em cristais α .⁸

2.3. Revestimento Termodepositado

A termodeposição consistiu em um tratamento térmico nos corpos de prova de cobre recobertos com NG, estes corpos de prova foram levados à mufla pré-aquecida a 1100 °C durante 1 minuto. Foi selecionada a temperatura de 1100 °C, pois é 15 °C superior ao ponto de fusão do cobre (1085 °C).

3. Resultados e discussão

3.1. Avaliação das NG como Camada Passivadora

Nesta etapa foram avaliados o potencial da Camada Passivadora formada pelas NG e a resistência elétrica dos corpos de prova de cobre metálico com a deposição de NG.

No preparo da superfície dos corpos de prova de cobre, ficou evidenciado que diferentes tratamentos geraram resultados significativamente distintos no recobrimento com as NG. Os corpos de prova que foram apenas lixados apresentaram uma acomodação mais adequada da camada de NG. Entretanto, os corpos de prova que além de lixados foram polidos, apresentaram uma acomodação bastante insatisfatória na deposição das NG, o que ficou evidente ao olho nu. Pode-se atribuir a melhor acomodação das NG sua superfície dos corpos de prova que foram apenas lixados ao maior número de falhas e poros. Portanto, foram submetidos ao teste ácido apenas os corpos de prova lixados.

Após a deposição das NG e o ataque ácido, foram obtidas micrografias óticas, as quais apontaram para uma melhor eficiência da deposição usando-se acetato de etila, seguido pelo clorofórmio e éter etílico. A Figura 1 apresenta as micrografias comparativas da deposição dos três solventes.

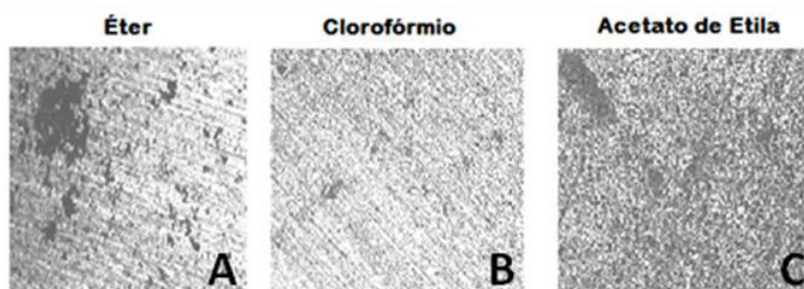


Figura 1. Micrografias Óticas (x100) das superfícies dos corpos de prova de cobre recobertas com NG para os três solventes orgânicos utilizados; A – éter etílico; B – clorofórmio; C – acetato de etila

Fica evidente na Figura 1 que há formação de aglomerados de NG utilizando-se o éter etílico. Entretanto, o clorofórmio e o acetato de etila apresentam aglomerados melhor distribuídos na superfície metálica. Este fenômeno pode ser atribuído ao menor ponto de ebulição do éter etílico (34,6 °C), pois a súbita evaporação do solvente gera a deposição de aglomerados de NG mais densos.

A proteção foi mais eficaz frente ao ataque ácido, o que se deu nos corpos de prova com melhor acomodação das NG, ou seja, os corpos que foram apenas lixados. Entretanto, os corpos de prova polidos que apresentavam mais aglomerados de NG, tiveram a camada protetora removida mais facilmente pelo ácido sulfúrico.

Foram comparadas as resistências ôhmicas, com o auxílio de um multímetro de bancada, entre os corpos de prova revestidos e sem revestimento de NG. Em ambos os

casos, a resistência foi na ordem de 0 Ω. Portanto, o recobrimento com NG não causou mudança significativa na condutividade elétrica do cobre.

Os corpos de prova testados ao ataque ácido foram monitorados durante 15 dias. Neste período, observou-se que o corpo de prova sem revestimento inicialmente tornou-se opaco e com o andar do tempo observou-se a formação de um depósito sólido azulado que pode ser atribuído à formação de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A perda do brilho metálico pode ser atribuída à formação de poros provenientes da reação entre o cobre e o ácido sulfúrico (Figura 2). No entanto, a peça recoberta com a NG, após o ataque ácido, não apresentou mudanças significativas na superfície como pode ser observado na Figura 2, que apresenta imagens do primeiro teste realizado com duração de 20 minutos de ataque ácido.



Figura 2. Fotos após ataque ácido de 20 minutos nos corpos de prova de cobre não revestidos e revestidos com NG

O ataque ácido ocorreu durante períodos diferentes de tempo; 20 minutos, 1 hora e 24 horas; com o objetivo de observar a capacidade que o revestimento de NG teria em resistir ao ácido sulfúrico 6,0 mol L⁻¹ em tempos de exposição variados.

Como esperado, as micrografias dos corpos de prova de cobre recobertos com as NG dispersas em diferentes solventes apresentaram particularidades para os distintos tempos de duração do ataque ácido.

Os corpos de prova de cobre em que o ácido agiu por 20 minutos apresentaram o melhor resultado, a diferença entre o corpo revestido do corpo de prova não revestido foi bem evidente tanto à olho nu quanto nas micrografias. Os corpos de prova revestidos que receberam ataque ácido por 1 hora, apresentaram uma leve corrosão, evidenciada por modificações mínimas na superfície do metal, entretanto, os ataques que duram 24 horas provocaram uma

corrosão significativa nos corpos de prova, atacando fortemente a superfície metálica. As Figuras 3, 4 e 5; apresentam as

micrografias (100x) dos corpos de prova sem ataque, com ataque em 1 e 24 h nos distintos solventes utilizados.



Figura 3. Comparação entre as micrografias dos corpos de prova de cobre atacados ou não com ácido sulfúrico 6,0 mol L⁻¹ revestidos utilizando éter como solvente



Figura 4. Comparação entre as micrografias dos corpos de prova de cobre atacados ou não com ácido sulfúrico 6,0 mol L⁻¹ revestidos utilizando clorofórmio como solvente



Figura 5. Comparação entre as micrografias dos corpos de prova de cobre atacados ou não com ácido sulfúrico 6,0 mol L⁻¹ revestidos utilizando acetato de etila como solvente

Observou-se por meio das micrografias apresentadas na Figuras 3, 4, 5; que o revestimento proporciona maior eficiência para períodos menores de exposição ao ácido sulfúrico 6,0 mol L⁻¹, isto se deve à forma deposição das NG nos corpos de prova que conta apenas com uma leve adsorção pela superfície metálica. No entanto, mesmo com este tipo de deposição, as NG se mostraram eficazes na formação da Camada Passivadora.

Realizou-se a comparação entre as peças revestidas e não revestidas, ficou evidente que as NG contribuíram para desacelerar o processo de corrosão no metal. Nos corpos de prova sem as NG foi possível observar a formação de um sólido azulado que foi atribuído à formação de sulfato de cobre (CuSO₄) apresentado na Figura 6.



Figura 6. Comparação entre as micrografias de corpos de prova de cobre com ou sem revestimento das NG após um ataque com ácido sulfúrico por tempos de 1 e 24 horas

3.2. Revestimento Termodepositado

Nesta etapa foi avaliada a termodeposição das NG na superfície do corpo de prova de

cobre. Nas condições experimentais ($T = 1100^{\circ}\text{C}$ e $t = 1 \text{ min.}$) esperava-se a formação de uma fina camada de Cu fundido, o qual poderia misturar-se às NG acomodadas na sua superfície criando uma forte aderência da

camada de NG na superfície do metal. O procedimento não poderia ultrapassar o tempo de 1 minuto, pois a reação entre as NG e o O_2 atmosférico é fortemente favorecida pela alta temperatura, formando CO_2 .

Após o resfriamento do corpo de prova, observou-se a formação de uma camada densa na sua superfície, ao contrário dos

corpos de prova com as NG depositadas por solventes que era possível a retirada da camada usando-se detergente em uma esponja e água para o enxágue, esta camada foi removida com o auxílio de uma lixa, indicando a incorporação das NG pelo Cu fundido. A micrografia apresentada na Figura 7 mostra a superfície da peça termodepositada.

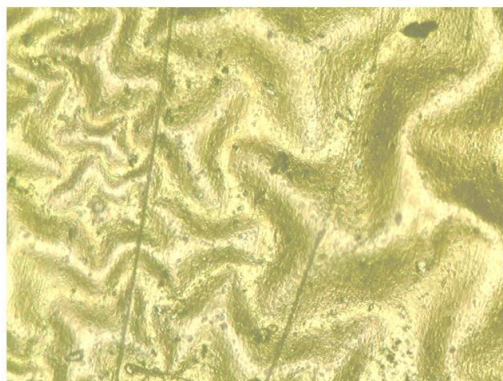


Figura 7. Micrografia da superfície do corpo de prova de cobre após a termod deposição de NG

O perfil superficial da peça termodepositada é bastante distinto do perfil das peças com deposição por solvente apresentados na Figura 1, este perfil pode indicar a formação de uma liga Cu-grafeno.

4. Conclusões

As mudanças na metodologia de esfoliação química não afetaram a produção e as propriedades anticorrosivas das NG, apenas proporcionaram economia de tempo e de água destilada.

Ficou evidenciado no trabalho que o recobrimento dos corpos de prova de cobre com NG foi eficiente na proteção superficial do ataque ácido, comprovada pelas micrografias apresentadas anteriormente. O tratamento superficial com solução aquosa de $FeCl_3/HCl$, apontou a formação de estruturas bem definidas e uniformemente distribuídas na superfície metálica, caracterizando a formação da Camada

Passivadora. Esta camada minimizou significativamente os equilíbrios químicos provenientes de troca iônica Cu/H_2SO_4 na dupla camada, isolando a camada de difusão do metal.

O recobrimento não afetou a condutividade elétrica do cobre, tal como era esperado, pois as NG apresentam valores de condutividade elétrica e resistência ôhmica semelhantes ao cobre.

Pôde-se observar que a termod deposição aumentou a aderência das NG na superfície do Cu indicando a possível formação de uma liga Cu-grafeno.

Portanto, é possível afirmar que as NG se apresentam como um material promissor na proteção por Camada Passivadora para metais sem comprometer significativamente a condução elétrica e resistência ôhmica do Cu.

Referências Bibliográficas

- ¹ Nascimento, J. P.; Dip, R. M. M.; Trindade, G. M.; Vieira, F.; Santos, A. P.; Dias, M. L.; Furtado, C. A.; *Resumos da 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2012.* [Link]
- ² Salavagione, H. J.; Martínez, G.; Ellis, G. Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene With Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1771. [CrossRef] [PubMed]
- ³ Sítio do Laboratório de Química do Estado Sólido. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_artigos_op_iniao111-1.html>. Acesso em: 12 dezembro 2015.
- ⁴ Sítio Nobel Prize. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/>. Acesso em: 4 janeiro 2016.
- ⁵ Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶ Fim, F. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- ⁷ Rohde, A. R. Metalografia Preparação De Amostras – Uma Abordagem Prática, versão 3.0. Disponível em: <<http://www.urisan.tche.br/~lemm/metalografia.pdf>>. Acesso em: 15 junho 2015.
- ⁸ Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M. Thin-film Particles of Graphite Oxide 1: High-Yield Synthesis and Flexibility of the Particles. *Carbon* **2004**, *42*, 2929. [CrossRef]
- ⁹ Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science* **2004**, *306*, 666. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ Wu, Z.-S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.-M. Synthesis of High-Quality Graphene With a Pre-Determined Number of Layers. *Carbon* **2009**, *47*, 493. [CrossRef]
- ¹¹ Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8535. [CrossRef] [PubMed]
- ¹² Frazier, R. M.; Daly, D. T.; Swatloski, R. P.; Hathcock, K. W. Recent Progress in Graphene-Related Nanotechnologies. *Recent Patents on Nanotechnology* **2009**, *3*, 164. [CrossRef] [PubMed]
- ¹³ Zica, A. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, 2013. [Link]
- ¹⁴ Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, *2*, 463. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Silva, C. R.; Scapin, K; Sousa R. A. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino – UNIFAE, 2013.
- ¹⁶ Medelienė, V.; Stankevič, V.; Grigucevičienė, A.; Selskienė, A.; Bikulčius, G. The Study of Corrosion and Wear Resistance of Copper Composite Coatings with Inclusions of Carbon Nanomaterials in the Copper Metal Matrix. *Materials Science* **2011**, *17*, 132. [CrossRef]
- ¹⁷ Chen, G.; Wu, D.; Weng, W.; Wu, C. Exfoliation of Graphite Flake and its Nanocomposites. *Carbon* **2003**, *41*, 619. [CrossRef]