
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jean Michel Colet

Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para o
Estudo de Fotorredução do Óxido de Grafeno

*Dissertação de mestrado
submetida ao Depar-
tamento de Física da
Universidade Estadual de
Maringá.*

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Maringá

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jean Michel Colet

**Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para o
Estudo de Fotorredução do Óxido de Grafeno**

Maringá

Outubro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

C694a Colet, Jean Michel
Aplicação da espectroscopia de lente térmica para o estudo de fotorredução do óxido de grafeno / Jean Michel Colet. -- Maringá, PR, 2017.
51 f.: il., color., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Lente térmica. 2. Fotorredução. 3. Óxido de grafeno. I. Malacarne, Luis Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.412

JEAN MICHEL COLET

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA O ESTUDO DE
FOTORREDUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 10 de outubro 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Leandro Herculano da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Medianeira

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath
Universidade Estadual de Maringá

Agradecimentos

De maneira geral gostaria de agradecer à todos que estiveram envolvidos nesses dois anos de meu mestrado, sendo eles os professores e amigos que fiz durante o período.

Em especial quero agradecer a compreensão do meu orientador Prof. Dr. Luís Carlos Malacarne, por entender as dificuldades enfrentadas na cidade de Maringá-PR, onde resido atualmente. Encontrei aqui um novo ramo de estudo, totalmente diferente de minha formação (Engenharia Física). O professor com cautela e sabedoria compreendeu e me auxiliou como proceder nessa nova etapa de formação.

Também sou grato pela ajuda em momentos de laboratório e escrita da dissertação aos seguintes colegas que aqui conheci: Vinicius Lenart, Vitor Zanuto, Otávio Capeloto, Elton Savi, Vinicius Granatto e Thiago Petrucci. Todos foram de enorme ajuda e valia.

Quero agradecer em especial a Raquel da Silva Palácios, por ser parceira em todos os momentos.

E por fim a agência de fomento CAPES.

Resumo

As técnicas fototérmicas são conhecidas pela sua alta sensibilidade, a qual permite investigações de propriedades físicas que outras técnicas de transmissão não conseguem detectar. Em particular, a técnica de lente térmica inicialmente foi utilizada para caracterização de propriedades térmicas e ópticas de amostras líquidas e sólidas. Recentemente, modelos analíticos têm sido desenvolvidos para a descrição de efeitos de fotomodificação aplicados a técnica de lente térmica. Neste sentido, este trabalho está focado na investigação de efeitos fotoinduzidos em soluções de óxido de grafeno. Este material tem sido altamente estudado desde sua descoberta pela suas propriedades eletrônicas e mecânicas únicas, por exemplo, excelente condutividade, alta rigidez mecânica e absorção óptica não linear. Os resultados, mostraram que a técnica de lente térmica é capaz de determinar o efeito de fotorredução ainda não descrito na literatura em amostras de baixa concentração de óxido de grafeno.

Abstract

Photothermal techniques are known for their high sensitivity, which allows investigations of physical properties that other transmission techniques can not detect. In particular, the thermal lens technique was initially used in the characterization of thermal and optical properties of liquids and solids. Recently, analytical models have been developed for the description of photomodification effects applied to the thermal lens technique. In this direction, this work is focused on the investigation of photoinduced effects in solutions of graphene oxide. This material has been highly studied since its discovery for its unique electronic and mechanical properties, such as, excellent conductivity, high mechanical rigidity, and non-linear optical absorption. The results showed that the thermal lens technique is able to determine a photo-reduction effect not yet described in the literature in samples of low concentration of graphene oxide.

Sumário

Resumo	3
Abstract	4
Introdução	6
1 Espectroscopia de Lente Térmica	10
2 Óxido de Grafeno	18
3 Estudo de Fotorredução em Solução de Óxido de Grafeno	24
3.1 Material e Método	24
3.1.1 Amostras de Óxido de Grafeno	24
3.1.2 Configuração do espectrômetro de Lente Térmica	25
3.2 Resultados e Discussão	27
4 Conclusão	39
Apêndice	40
A Rotina Numérica de Ajuste de LT	41
Referências Bibliográficas	46

Introdução

A interação da luz com a matéria é o princípio fundamental que justifica a existência de vida nas mais diversas formas. Esse princípio está baseado na transformação de energia transportada pela luz em diversos mecanismos fundamentais para o desenvolvimento dos seres vivos. A absorção da luz pela matéria gera um grande número de fenômenos, os quais podem ser caracterizados por radiativos ou não radiativos. Os efeitos radiativos estão relacionados com a absorção e subsequente reemissão de luz, como a fluorescência e a fosforescência. Os processos não radiativos, os quais não envolvem reemissão de luz, induzem modificações na matéria através de processos de relaxação térmica, transferência de energia, reações químicas, entre outros[1].

A geração de calor na matéria induz modificações tais como variação da temperatura, pressão e densidade. O monitoramento da variação desses parâmetros pode fornecer informações sobre propriedades físicas da matéria. Diversas técnicas estão baseadas na detecção dos efeitos induzidos pela absorção da luz[2, 3]. As técnicas de calorimetria, radiometria fototérmica e efeito miragem analisam a variação de temperatura induzida. A espectroscopia fotoacústica monitora a geração de ondas acústicas. As técnicas de espelho térmico e deflexão fototérmica monitoram a deformação superficial causada pelo aquecimento do material. A técnica de lente térmica detecta a variação do caminho óptico induzido pela absorção localizada de feixe de luz laser.

Neste trabalho, vamos aplicar uma dessas técnicas, a espectroscopia de lente térmica (LT), para o estudo das propriedades do óxido de grafeno. O mecanismo básico da LT

pode ser resumido da seguinte forma: i) parte da energia de um feixe laser é absorvida pela matéria; ii) parte da energia absorvida é convertida em calor; iii) o calor gerado induz uma variação localizada de temperatura; iv) a variação da temperatura causa uma variação do caminho óptico; v) a variação do caminho óptico altera a propagação do segundo feixe laser, definido como feixe de prova, o qual geralmente tem baixa intensidade e comprimento fora da região de absorção óptica da amostra. Além da variação de temperatura, reações químicas induzidas pela luz podem alterar a absorção óptica do feixe laser fornecendo informações adicionais sobre o material.

Algumas propriedades da técnica de LT fazem essa técnica ser atrativa[2, 3]. Entre essas propriedades temos: o caráter remoto, o qual permite, por exemplo, o controle da temperatura da amostra durante as medidas; o caráter quase que não destrutivo, mesmo em amostras fotossensíveis, visto que um pequeno volume da amostra é exposto à excitação do feixe laser; a técnica é resolvida no tempo, o que permite a determinação de propriedades dinâmicas da amostra, em complemento, a LT apresenta alta sensibilidade se comparada que os métodos espectroscópicos relacionados à transmissão de luz, como a Espectroscopia UV/VIS. A alta sensibilidade está relacionada a um fator de amplificação, que pode ser ajustado por parâmetros da configuração experimental. Finalmente, a técnica permite medidas absolutas sem a necessidade de calibração, além de apresentar modelo analítico para ajuste do transiente experimental¹. Detalhes desses aspectos serão apresentados no corpo do trabalho.

Em relação ao estudo da quantidade de luz absorvida, a LT é uma técnica direta em relação a medida, pois somente a quantidade de energia absorvida que gerou o calor é contabilizada para o efeito. A técnica de LT pode fornecer várias propriedades ópticas, térmicas, mecânicas, químicas e de transporte dos materiais estudados e pode ser aplicado em amostras sólidas e líquidas. Por exemplo, os estudos realizados no regime transiente, podem

¹Os modelos analíticos são obtidos a partir de algumas aproximações que devem ser respeitadas experimentalmente. Em adição aos modelos analíticos, ajustes puramente numéricos podem ser efetuados[4]. Porém, soluções analíticas quando possíveis de serem aplicadas levam a ajustes mais rápidos, ou seja, um menor custo computacional.

fornecer os valores do coeficiente de difusão de massa e de fotorreação. A amplitude do sinal é uma função do coeficiente de absorção, coeficiente de variação térmica do índice de refração, eficiência quântica de fluorescência, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de stress óptico, entre outros, dependendo do tipo de material estudado.

A aplicação desta técnica em amostras de óxido de grafeno (OG) se justifica pela sensibilidade da técnica, a qual possibilita o estudo de materiais em concentrações muito pequenas, geralmente não mensuráveis por outras técnicas. Além disso, o interesse neste material se baseia pelas diversas aplicações tecnológicas e por propriedades eletrônicas e mecânicas únicas que esse tipo de estrutura bidimensional apresenta. Para mencionar, o OG possui alta área superficial, excelente condutividade térmica, alta rigidez mecânica e absorção não linear. No capítulo II maiores detalhes dessas propriedades serão discutidos. Para exemplificar, a sua rigidez mecânica potencializa o uso na fabricação de aviões, no qual materiais com elevada resistência mecânica e baixa densidade são fundamentais para projetos de aeronaves econômicas. A tecnologia atual de deposição de filmes, possibilitou o estudos com o óxido de grafeno sobre a camada de uma liga com intuito de aumentar ainda mais sua resistência a choques e corrosão[5]. Em adição, o grafeno (G) tem demonstrado alto potencial de aplicação em áreas como de sensores, células solares, baterias, nano medicina, capacitores e filtros limitadores de intensidade[6]. Contudo, a produção do grafeno em larga escala não é possível de forma fácil, envolve vários processos de elevados conhecimentos técnicos e de dificuldades em reprodução de qualidade. Buscando superar essas dificuldades algumas formas de rotas alternativas têm sido propostas. A principal rota é através da produção de OG, seguida do processo de redução para se obter o óxido de grafeno reduzido (rOG), uma estrutura mais próxima do grafeno.

Uma das vantagens do OG é a sua fácil dispersão em água e em outros solventes orgânicos. Essa propriedade é relevante quando o OG se mistura com matrizes cerâmicas ou poliméricas, na tentativa de melhorar as suas propriedades elétricas e mecânicas. Em termos de condutividade elétrica, o OG é frequentemente descrito como um isolante elétrico, por causa da interrupção de suas redes de ligação sp^2 , ou seja, quando um átomo de carbono realiza uma

ligação dupla e duas simples. A recuperação da rede hexagonal restaura a condutividade elétrica. Deve ser levado em conta que uma vez que a maioria dos grupos de oxigênio são removidos, o rOG obtido apresenta menor dispersão devido à sua tendência em criar agregados, observado em laboratório e citado nos resultados deste trabalho. O OG é sintetizado utilizando três métodos básicos: Staudenmaier[7], Hofmann[7] e Hummers[8]. Existem algumas variações dos métodos citados, com melhorias constantemente sendo exploradas para alcançar melhores resultados em processos baratos e eficazes. Até a atualidade, a redução química do OG é atualmente o método mais usado na produção em massa de rOG. No entanto, ainda existem problemas para os cientistas produzirem folhas de grafeno pelo método de redução química com a mesma qualidade que a esfoliação mecânica. É preciso considerar que, a rota química, além de não apresentar fácil controle, pode conter contaminação residual. A redução fotoinduzida tem se apresentado como uma rota alternativa e mais limpa que a rota química[9, 10, 11, 12].

O objetivo deste trabalho é investigar propriedade de fotorredução do OG. A lente térmica, faz-se apropriada, visto que o espectro de absorção é alterado, sendo que o rGO apresenta um aumento de absorção na região visível em comparação com o OG[11, 12, 13, 14]. Com base na alta sensibilidade da técnica de LT, vamos investigar efeitos de fotorredução em solução de óxido de grafeno em baixa concentração, submetido a feixe laser contínuo e de baixa intensidade. Esse procedimento evita problemas de absorção não linear que tem sido observados quando o material é submetido a feixes de luz de alta intensidade[15].

No primeiro capítulo, faremos uma revisão dos aspectos fundamentais da técnica de LT. No segundo capítulo, recapitularemos algumas propriedades e aplicações do grafeno. No último capítulo, apresentaremos nossos resultados. Por fim, trataremos de algumas conclusões e perspectivas de trabalho alcançadas por meio desta pesquisa.

Capítulo 1

Espectroscopia de Lente Térmica

O efeito de lente térmica (LT) foi primeiramente observado por Gordon e colaboradores em 1964[16]. Os pesquisadores notaram efeitos de modificação de potência e mudanças de divergência do feixe na saída de amostras colocada na cavidade do laser. O efeito observado consistiu em um transiente na intensidade do laser, após a inserção das amostras, com constante de tempo da ordem de segundos. Imediatamente, o grupo de pesquisadores propôs uma teoria descrevendo o efeito: quando um feixe laser passa através de um material com absorção óptica finita, o calor gerado aumenta a temperatura da amostra e muda o seu índice de refração, o qual, por sua vez, afeta a propagação do feixe de laser. O resultado dessa alteração é a focalização ou desfocalização do feixe, dependendo do sinal da variação do índice de refração com a temperatura[17].

Na sequência, outros autores trabalharam na descrição e no aperfeiçoamento da técnica. Dentre eles, podemos destacar os trabalhos de J. Shen e colaboradores, os quais propuseram o modo-descasado da técnica, baseados em dois feixes lasers [17]. Na Figura 1.1, temos um esquema da configuração experimental usual da técnica de lente térmica de feixe duplo no modo descasado¹. Um dos feixes, denominado de feixe de excitação, gera o efeito e um

¹Na técnica de LT, usualmente, usa-se feixes lasers com perfil radial gaussiano. O raio do feixe gaussiano $\omega(z)$ depende da posição ao longo da propagação, ou seja, $\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + (z/z_c)^2}$. $z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ é a distância confocal do feixe e ω_0 é o raio do laser na cintura do feixe, definido na posição $z = 0$.

segundo feixe de baixa potência e pouco absorvido prova o efeito.

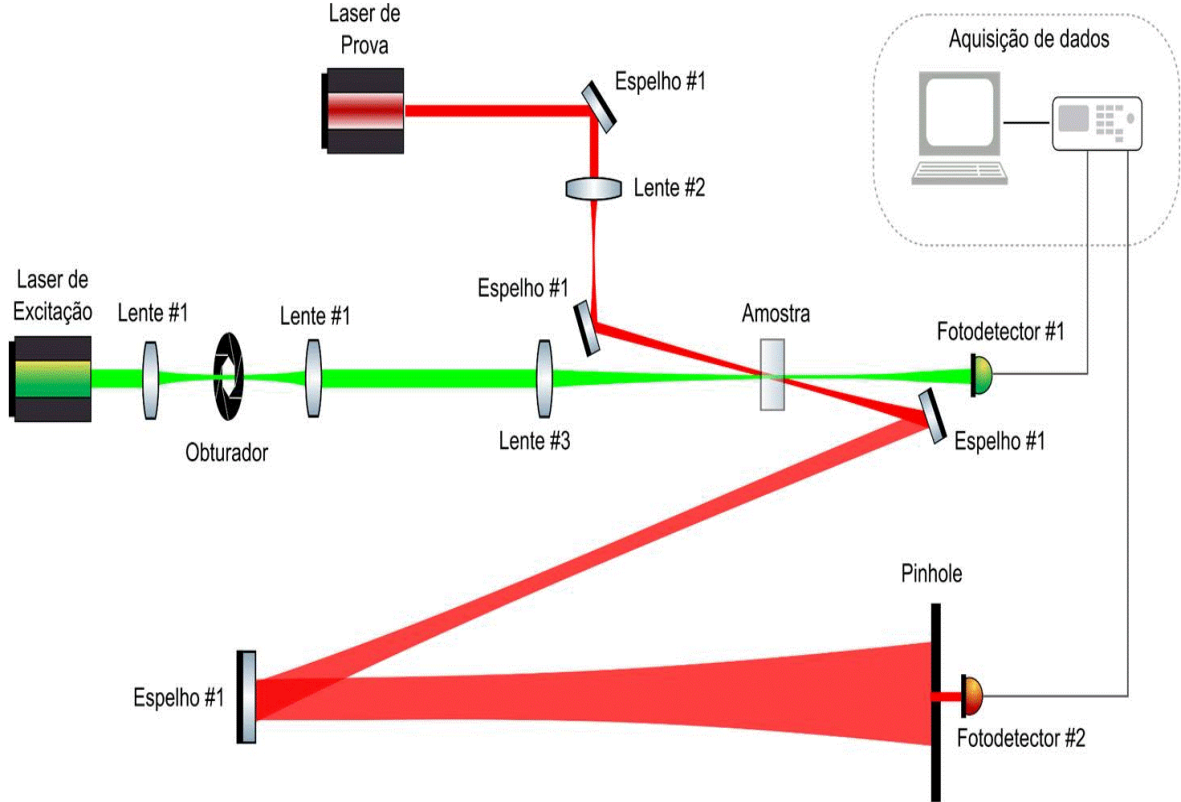


Figura 1.1: Configuração experimental para a técnica de LT de feixe duplo no modo descasado. O feixe de excitação de perfil gaussiano, com raio do laser na cintura do feixe ω_0 , focalizado na posição da amostra, gera o efeito de lente térmica. O obturador é usado para controlar o tempo de exposição do feixe de excitação na amostra. O fotodetector 1 é usado para iniciar a aquisição do sinal *trigger*. O feixe de prova, também de perfil gaussiano, passa através da amostra e sua intensidade é monitorada pelo fotodetector 2. O *pinhole*, ou seja, um obstáculo com um pequeno orifício no centro, é colocado na frente do fotodetector 2 de modo a permitir somente a passagem da parte central do feixe de prova.

A modificação do caminho óptico, monitorado pelo feixe de prova, é causada pelos efeitos induzidos pelo feixe de excitação. Assumindo um feixe de prova com simetria axial propagando na direção z , podemos definir o caminho óptico, $S(r, t)$, como

$$S(r, t) = \int_{u_z(r, 0, t)}^{L+u_z(r, L, t)} n(r, z, t) dz. \quad (1.1)$$

Na expressão do caminho óptico, $n(r, z, t)$ é o índice de refração do material, o qual sofre os efeitos causados pelo feixe de excitação. L é a espessura da amostra antes da perturbação, e u_z é a componente do vetor deslocamento induzido pelos efeitos termoelástico da amostra.

No caso particular de líquido confinado em uma espessura fixa, $u_z = 0$.

A dependência radial do caminho óptico sentido pelo feixe de prova induz uma diferença de fase na frente de onda dada por

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} [S(r, t) - S(0, t)] , \quad (1.2)$$

na qual λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.

Como descrito na Figura 1.1, na técnica de LT monitoramos a intensidade do centro de um feixe de prova com perfil gaussiano. A amplitude do campo elétrico do centro do feixe de prova, na posição do fotodetector, é dada pela relação[1]

$$U(Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\Phi(g,t)} dg, \quad (1.3)$$

com $g = (r/\omega_{1p})^2$,

$$C_1 = B [i\pi\omega_{1p}^2/(\lambda_p Z_2)] e^{-2i\pi Z_2/\lambda_p}, \quad (1.4)$$

e

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right], \quad (1.5)$$

em que ω_{1p} é raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_1 é a distância do foco do feixe de prova até a amostra, Z_c é a distância confocal do feixe de prova e Z_2 é a distância da amostra até o fotodetector (ver figura 1.2).

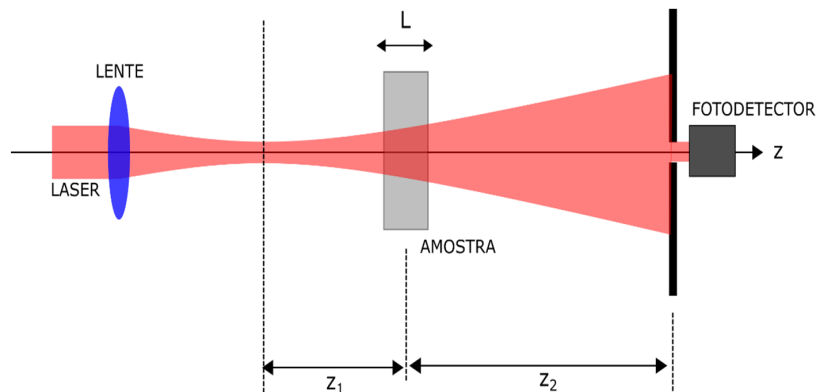


Figura 1.2: Detalhe da configuração experimental para a técnica de LT de feixe duplo no modo descasado. Z_1 é a distância do foco do feixe de prova até a amostra, Z_2 é a distância da amostra até o fotodetector. L é a espessura da amostra.

A intensidade do transiente de LT medida no fotodetector é descrita pela relação

$$I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2. \quad (1.6)$$

Maiores detalhes do perfil dos feixes gaussianos e seu modo de propagação podem ser visto na referência [1].

Para amostras líquidas, nas quais o laser de excitação induz fotomodificações na solução, a variação do índice de refração pode ter contribuições térmicas devido à variação na concentração dos constituintes da amostra em estudo. Neste caso, podemos descrever a variação da fase na amostra pela relação

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L \left[\frac{dn}{dT} T(r, t) + \frac{dn}{dC_R} C_R(r, t) \right] dz, \quad (1.7)$$

em que $T(r, t)$ é o gradiente de temperatura, e $C_R(r, t)$ é o gradiente de concentração induzidos pela absorção da luz. dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração, e dn/dC_R é o coeficiente de concentração do índice de refração para o comprimento de onda do feixe de prova. Em muitos casos, o termo dn/dC_R é pequeno comparado com a contribuição térmica, de modo que podemos desprezar o último termo na expressão da fase. A demonstração desse fato pode ser observada experimentalmente monitorando o transiente de LT antes e depois do laser de excitação incidir na amostra, denominado de transiente On-Off[4]. Neste trabalho, a contribuição desse termo é negligenciável, de forma que vamos omitir sua contribuição na expressão da fase. Apesar disso, o efeito de fotorreação ainda pode contribuir para o sinal de LT. Na figura 1.3, vemos três transientes característicos de LT. Na figura 1.3.a temos um transiente típico em que somente temos efeitos de geração de lente térmica e o correspondente relaxamento após o laser ser desligado (laser-Off). Na figura 1.3.b, temos o sinal característico em que efeito de fotodegradação diminui absorção óptica e o correspondente efeito de LT, no entanto, o processo de relaxação é puramente térmico. Na figura 1.3.c, temos um transiente característico em que o termo de dn/dC_R contribui para o sinal. É possível notar que após o laser ser desligado, temos um processo de relaxação térmica rápido e o processo de relaxação da lente de concentração seguindo um tempo característico de difusão de massa (D_m), geralmente mais lento que a difusividade térmica (D), ou seja,

em geral $D_m \ll D$.

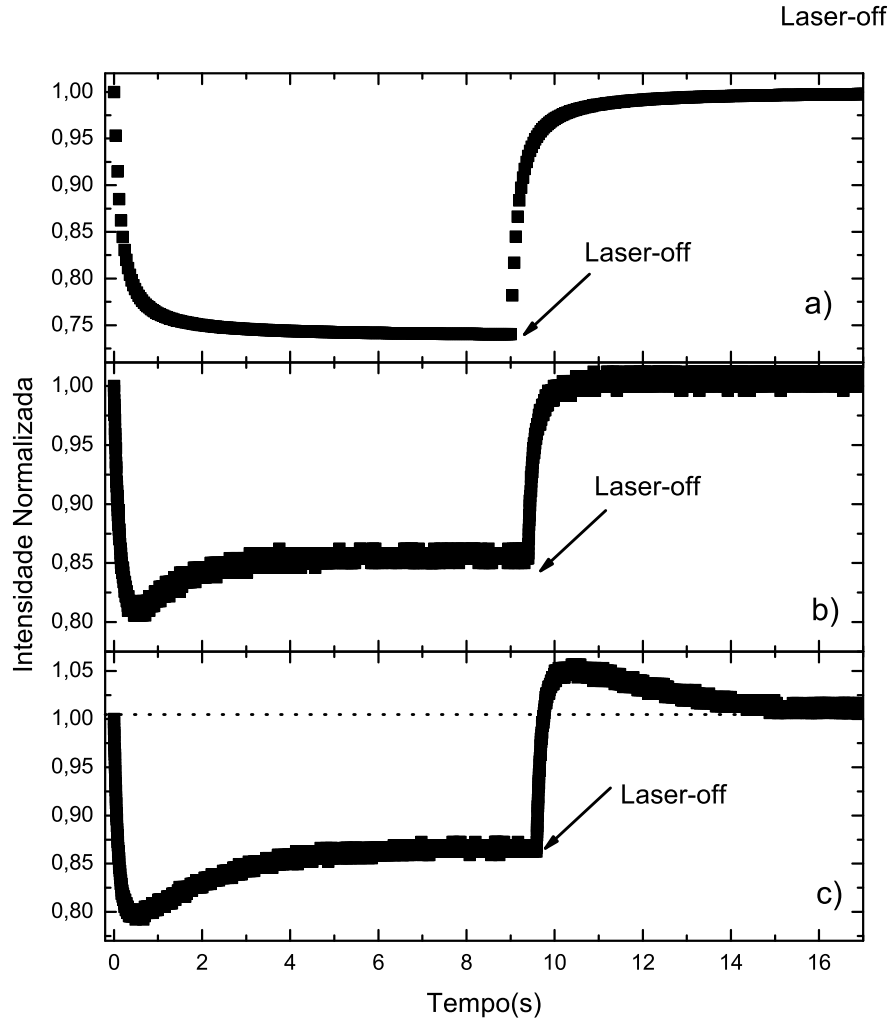


Figura 1.3: Transientes característicos de LT. (a) Transiente contendo somente contribuição térmica. (b) Transiente contendo efeitos de fotodegradação. (c) Transientes contendo contribuição de lente de concentração.

Para descrever a evolução do sinal de LT, precisamos determinar a modificação na composição em adição ao gradiente de temperatura induzido na amostra. Considerando a alta sensibilidade da técnica, podemos considerar baixas concentrações das amostras de interesse, o que permite assumir a aproximação de baixa absorção óptica, na qual a intensidade do feixe de excitação é considerada constante ao longo da direção azimutal. Neste caso, o perfil de variação da temperatura na amostra, $T(r, t)$, é descrito pela equação de difusão,

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - D\nabla^2 T(r, t) = Q_0 \beta(r, t) e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} f(t), \quad (1.8)$$

em que $D = K/c\rho$ é a difusividade térmica da amostra, $Q_0 = 2P_e\phi/(\rho c\pi\omega_{0e}^2)$, sendo c , ρ e K

, o calor específico, a densidade, a condutividade térmica, respectivamente. β , P_e e ω_{0e} são os coeficientes de absorção óptica das amostras, a potência e o raio do feixe de excitação², respectivamente. ϕ é a fração de energia absorvida que é convertida em calor. Quando não há reemissão de energia absorvida, toda energia é convertida em calor $\phi = 1$. O termo $f(t) = 1 - \Theta(t - \chi)$, sendo $\Theta(t - \chi)$ a função degrau, que vale 0 para $t < \chi$ e 1 para $t > \chi$. Esse termo serve para descrever o período em que o laser de excitação está incidindo e não incidindo durante o transiente, o qual designaremos como laser-On e laser-Off.

Para descrever a modificação na concentração, vamos assumir reação de primeira ordem, na qual o processo de fotorreação é descrito como³



com o vínculo que a soma da concentração do reagente, $C_R(t)$ e a concentração do produto gerado, $C_P(t)$, é constante no tempo, ou seja, $C_0 = C_R(t) + C_P(t)$. Devido a localidade da reação e ao perfil gaussiano do laser, a equação que regue a variação de concentração é dada pela equação de difusão de massa,

$$\frac{\partial C_R(r, t)}{\partial t} - D_m \nabla^2 C_R(r, t) = -\frac{2P_e \sigma}{\pi \omega_{0e} h\nu} e^{-2r^2/\omega_{0e}} C_R(r, t). \quad (1.10)$$

Na equação acima, D_m é o coeficiente de difusão de massa, σ é a seção de choque de fotorreação, a qual descreve a capacidade da espécie absorver a luz em um determinado comprimento de onda e induzir a fotomodificação da substância. h é a constante de Planck, e ν a frequência óptica do feixe de excitação.

O coeficiente de absorção óptica, no caso em que ocorre foto-modificação na região iluminada pode ser escrito como

$$\beta(r, t) = \beta_0 [(1 - \varepsilon)C_R(r, t) + \varepsilon], \quad (1.11)$$

em que $\beta_0 = \beta(r, 0)$ é o coeficiente de absorção óptica do reagente, e $\varepsilon = \varepsilon_P/\varepsilon_R$ é a razão entre a absorvidade molar do produto (ε_P) e do reagente (ε_R). A equação (1.10) considera difusão de massa da região não-excitada para a região sujeita à excitação do feixe laser.

² ω_{0e} é, mais precisamente, a distância do centro do feixe em que sua intensidade diminui a $\frac{1}{e^2} \approx 13,5\%$.

³No caso mais geral, a variação de concentração precisa ser descrita por um conjunto de equações que descrevem as taxas de variação de concentração das n componentes da amostra.

As equações acima (1.4) e (1.6) não têm solução analítica para condições iniciais e de contorno reais. Temos a alternativa de obter soluções puramente numéricas dessas equações ou assumir certas aproximações⁴. Por exemplo, no caso em que o meio adjacente à amostra é o ar, podemos ignorar usar a aproximação de fluxo nulo. Outra aproximação útil foi proposta por Pedreira et al.[1], que consiste basicamente em assumir uma média espacial na equação de variação da concentração, $C_R(t) = \langle C_R(r, t) \rangle$, de forma que a equação (1.10) se reduz a

$$\frac{dC_R(t)}{dt} = -k_T C_R(t). \quad (1.12)$$

Nesta forma simplificada, k_T representa uma taxa média de fotorreação e movimento devido à difusão molecular. Podemos escrever $k_T = k_0 + k_R P$, sendo que o primeiro termo estaria relacionado com o movimento devido à difusão, ou seja, depende de D_m , enquanto o segundo termo está relacionado com a fotorreação e depende da seção de choque de absorção. Essa aproximação tem sido usada na literatura para o estudo de líquidos fotossensíveis[18, 19].

Assumindo a aproximação acima, a expressão para $\beta(r, t) \approx \beta(t)$ é descrita por

$$\beta(t) = \beta_0 [(1 - \varepsilon)C_0 e^{-k_T t} + \varepsilon]. \quad (1.13)$$

Substituindo a equação (1.9) na equação de difusão de calor, Eq. (1.8), obtemos uma solução

⁴Algumas considerações usadas na técnica de LT são:

- A espessura da amostra deve ser próxima à distância confocal do feixe de excitação de forma que possamos considerar o raio do feixe de excitação constante pelo interior da amostra.
- Os efeitos de borda devem ser desconsiderados, assim, a dimensão radial da amostra deve ser maior que os raios dos dois feixes, excitação e prova.
- A potência do laser de excitação deve ser tal que a condução térmica seja a principal fonte de transferência de calor e nenhuma convecção seja induzida.
- A amostra deve ser homogênea e obedecer à lei de Beer-Lambert.
- A potência absorvida do laser de prova deve ser muito menor que a potência óptica absorvida devido ao laser de excitação, de modo que o efeito de lente térmica, gerado pelo feixe de prova, possa ser desprezível.

analítica para a expressão de variação da temperatura,

$$T(r, t) = Q_0 \beta_0 \left[(1 - \epsilon) e^{-k_T t} \int_0^t e^{-k_T t'} \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' + \epsilon \int_0^t \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' \right], \quad (1.14)$$

sendo que introduzimos a constante característica de tempo térmico $t_c = \omega_{0e}^2/4D$. É possível notar que no caso de ausência de fotorreação, $k_T = 0$, a expressão acima reduz ao caso em que não ocorre fotorreação[17],

$$T(r, t) = Q_0 \beta_0 \left[\int_0^t \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' \right]. \quad (1.15)$$

Usando a expressão aproximada para a temperatura, Eq. (1.14), podemos escrever a expressão da contribuição térmica para fase induzida na frente de onda:

$$\phi(g, t) = \frac{\theta_{TL}}{t_c} \left[(1 - \epsilon) e^{-k_T t} \int_0^t e^{-k_T t'} \left(\frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} \right) dt' + \epsilon \int_0^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' \right], \quad (1.16)$$

em que $m = (\omega_{1P}/\omega_{0e})^2$, $g = (r/\omega_{1P})^2$, sendo ω_{1P} o raio do feixe de prova na posição da amostra, e θ_{TL} a constante relacionada com a amplitude do efeito de lente térmica,

$$\theta_{TL} = -\frac{P_e \beta_0 L \phi}{K \lambda_P} \frac{dn}{dT}. \quad (1.17)$$

A expressão da fase, Eq. (1.16), é usada para obter a intensidade $I(t)$ do transiente de lente térmica.

Na referência [20], foi mostrado que para fluidos quando $1/k_T \ll t_c$, a expressão da fase pode ser simplificada como

$$\phi(g, t) = \frac{\theta_{TL}}{t_c} [(1 - \epsilon) e^{-k_T t} + \epsilon] \int_0^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt'. \quad (1.18)$$

A integração em t' , nas expressões acima, tem solução analítica. Mais detalhes relativos à evolução dos modelos associados à LT podem ser obtidos nas referências [1, 21, 22].

Capítulo 2

Óxido de Grafeno

Segundo Hiany Mehl e colaboradores[23], o grafeno é um material bidimensional, com a terceira dimensão basicamente monoatômica. O grafeno é estruturado exclusivamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ou seja, o elétron do subnível $2s$ recebe energia e é transposta para o nível $2p$, originando, quatro orbitais hibridizados (elétrons no nível p desemparelhados) a partir de uma mistura de orbitais puros. Quando são ligados entre si em hexágonos iguais, geram uma estrutura similar a de uma colmeia de abelhas ou favo de mel. Ele possui uma unidade de estruturas cuja agregação e interação são ligações de van der Waals, originando dessa forma a estrutura do grafite. Por meio de várias características, realça-se o fato de que o grafeno foi o primeiro material cristalino bidimensional isolado de forma estável[23].

O termo Grafeno é utilizado de forma vasta, abrangendo outros materiais, não apenas o original, que é formado apenas por uma única folha. O grafeno é citado, pelos cientistas por suas outras formas encontradas ou formadas sinteticamente, dentre elas, destacamos as formas com duas, três ou mais folhas de grafeno sobrepostas de maneira ordenada. Os materiais podem ser referenciados como grafeno monocamada, grafeno bicamada e assim sucessivamente. Os mesmos possuem propriedades diferentes entre si derivadas das diferentes interações entre as várias folhas de cada estrutura[23].

A separação, caracterização e detecção do grafeno foram realizadas pela primeira vez em 2004, o que rendeu o Prêmio Nobel de Física aos pesquisadores A. Geim e K. Novoselov,

da Universidade de Manchester do Reino Unido. As folhas individuais de grafeno foram separadas através de etapas sucessivas de *peeling*, método que caracteriza-se de uma esfoliação leve de um pedaço de grafite por meio de fitas adesivas comerciais[24]. Segundo V. Singh et al, o grafeno é o recente integrante do grupo dos alótropos do carbono descobertos até então, a qual inclui diamante, fulerenos, grafite, nanotubos de carbono, carbono amorfo, vítreo, etc. O Grafeno apresenta-se como um excelente material estratégico para estudos, com inúmeras possibilidades reais de aplicações, principalmente para a indústria e para as pesquisas científicas na área da saúde[26].

Dentre as características do grafeno que foram medidas em alguns experimentos, os valores excederam os obtidos por qualquer outro material já estudado. Por exemplo, podemos destacar algumas de suas propriedades: a mobilidade eletrônica a temperatura ambiente de $2,5 \cdot 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$; o módulo de Young de 1 TPa, a condutividade térmica com valores acima de 3.000WmK^{-1} ; a completa impermeabilidade a qualquer gás; a capacidade de sustentar densidades extremamente elevadas de corrente elétrica, um milhão de vezes superior ao cobre. Outra propriedade do grafeno, já demonstrada na referência [27], é que ele pode ser facilmente funcionalizado por métodos químicos. Muitas propriedades superiores do grafeno justificam o apelido de “material milagroso”. No entanto, algumas dessas características foram alcançadas apenas para as amostras de maior qualidade adquirida pelo método de *peeling*[28].

Por essas características citadas nos parágrafos anteriores, há enorme interesse em desenvolver novas rotas de preparação do grafeno, que sejam viáveis do ponto de vista prático e econômico, com alto rendimento e pureza, além de boa qualidade estrutural. Entre todos métodos de produção atuais, o *peeling* do grafite produz amostras com excelente qualidade estrutural, porém de forma artesanal como citado, com dificuldades de obter um excelente rendimento. Deste modo este procedimento torna-se inviável para aplicações práticas ou comerciais[23]. Há, até então uma forma baseada no depósito de precursores em altas temperaturas (CVD – Chemical Vapour Deposition) sobre substratos de metal, o que o faz render monocamadas com um baixo número de defeitos. Contudo, essa também não é uma

técnica de produção em larga escala[30].

Um método com potencial produção em larga escala é a produção do grafeno, ou mais especificamente, o óxido de grafeno reduzido a partir do óxido de grafeno. O método mais utilizado atualmente para a fabricação do óxido de grafeno é via oxidação (química ou térmica) do grafite, onde é usado pequenas frações de grafite para formar o óxido de grafite. Após a conclusão da sua oxidação, algumas frações da substância formanda possuem oxigênio na estrutura, fazendo que o óxido de grafite seja disperso em água com facilidade[23, 31]. Esse óxido misturado em água pode ser colocado em banho de ultrassom para que sua estrutura tridimensional se desfça. Isso ocorre pela alta frequência de oscilação que a solução imersa no banho atinge. Finalmente após esse processo obtém-se uma solução de coloração marrom, formada por folhas peculiares chamada de óxido de grafeno (OG) [23, 32]. A partir da solução obtida de OG, pode se escolher a rota química para chegar ao óxido de grafeno reduzido utilizando agentes redutores como a hidrazina[33] e o borohidreto de sódio[34]. O produto formado após a redução é usualmente chamado de grafeno ou de óxido de grafeno reduzido (rOG). No entanto, esse método de alcance do grafeno não é perfeito e deixa agrupamentos oxigenados na sua estrutura, além de defeitos de rede (veja a representação da estrutura configuracional na figura 2.1). Trata-se de uma rota de aquisição do grafeno utilizada nos últimos anos, porém com complicações em seu processo como o controle de qualidade ainda desejáveis[23, 35].

Uma rota alternativa de obtenção do rOG é via incidência de luz sobre a solução do OG. O método baseia-se na utilização de luz monocromática induzido foto-modificação do OG para o rOG, como representado na figura 2.2. Esse método de obtenção do grafeno apesar de ser limpo de resíduos quando comparado ao método de oxidação química, ainda precisa de uma melhor caracterização[9, 10, 11].

Grafeno e seus derivados tornaram-se um dos tópicos como maior números de investigações nas últimas décadas. Somente para exemplificar, uma pesquisa na Web Of Science(ISI) como o nome "graphene" no título tem mais de 64 mil resultados, com aplicações em áreas biológicas, novos materiais e tecnológicas. Desta forma, vamos ressaltar alguns as-

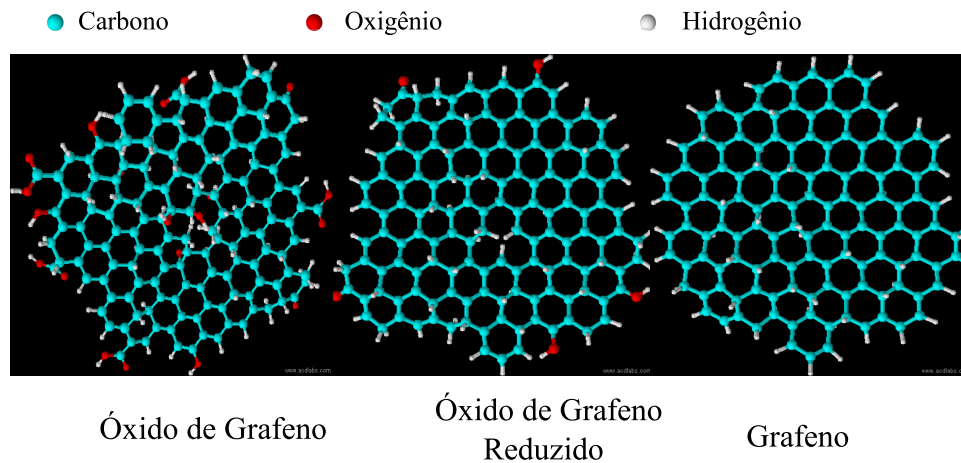


Figura 2.1: Representação da estrutura configuracional do óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (rGO) e grafeno (G). Fonte: O autor.

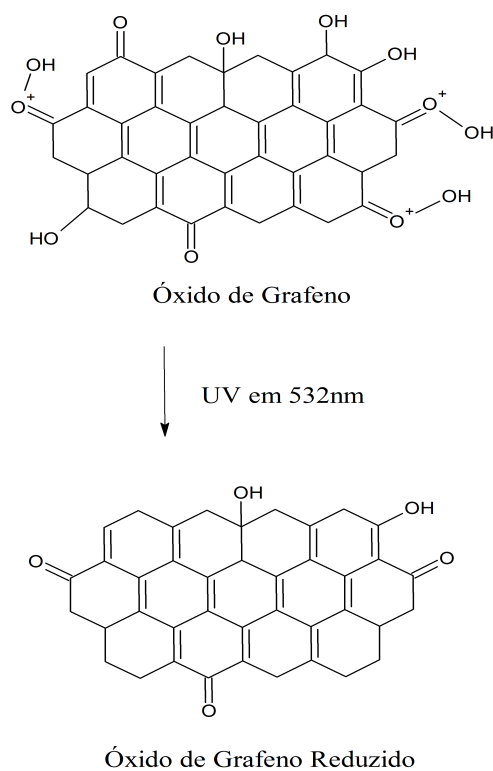


Figura 2.2: Óxido de Grafeno sendo reduzido via incidência de luz em 532nm. Fonte: O autor.

pectos de interesse. Para leitores interessados na linha, existe um grande número de artigos e de trabalhos sobre vários aspectos, como *A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends*[37], *Experimental Review of Graphene*[38], *Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review*[39], *Graphene in*

biomedicine: opportunities and challenges[40], *Surface Engineering of Graphene-Based Nanomaterials for Biomedical Applications*[41], entre outros.

Estudos recentes demonstraram que o grafeno e o óxido de grafeno exibem vários modos de interação com biomoléculas, incluindo a adsorção de cadeia simples em cadeia dupla de DNA[39]. Esse fato gerou o interesse em várias aplicações biomédicas, incluindo a entrega de fármacos, terapias contra o câncer e biossensibilidade[40].

Outra propriedade interessante do óxido de grafeno em solução aquosa está relacionada a resposta óptica não linear, em que se verifica efeitos de absorção, transmissão e espalhamentos não lineares com a energia do feixe incidente[42, 43, 44]. A dispersão da luz surge da formação de centros de variação na ordem de tamanho do comprimento de onda do feixe laser incidente. Esses centros de dispersão possivelmente originam-se da geração de bolhas do solvente, da ionização de nanopartículas do óxido de grafeno e da descontinuidade de índice de refração devido ao efeito térmico de solventes que cercam as nanopartículas. Em geral, esse efeito de decréscimo na quantidade de luz transmitida em função da energia do pulso é verificado no regime de altas energias de lasers pulsados. Isso sugere uma aplicação do OG como limitador óptico que permite alta transmitância de pulsos de laser de baixa intensidade e baixa transmitância de pulsos de laser de alta intensidade, além de outros dispositivos fotônicos.

Nosso interesse inicial no estudo de óxidos de grafeno estava em associar OG e OG funcionalizado com polímeros e corantes fotosensíveis utilizados para geração de oxigênio singlete. É sabido que vários corantes fotosensíveis são muito efetivos na geração de oxigênio singlete, uma espécie altamente reativa, e que podem ser usados como terapia fotodinâmica[45, 46, 47], fotocatalise[48, 49], entre outras aplicações. No entanto, ao iniciarmos as investigações observamos efeitos anormais nos transientes de LT em soluções de óxido de grafeno em água, mesmo em baixas potências, associados a fotorredução do OG. Por meio de um estudo da literatura, verificamos que apesar do efeito de fotorredução do OG ser conhecido[10, 11, 12], a sua dinâmica não está claramente determinada, especialmente pela dificuldade de outras técnicas em estudar esses efeitos em baixa concentração, na qual os efeitos como a agregação

e a precipitação não aparecem explicitamente. Dessa forma, o trabalho foi direcionado em investigar tais efeitos.

No próximo capítulo, vamos descrever os procedimentos e os resultados obtidos no estudo de solução de óxido de grafeno em água através da técnica de LT. De uma maneira sintética, observamos um fotoescurecimento das soluções de OG, o que induz um efeito no sinal de lente térmica que pode ser descrito pelo modelo apresentado anteriormente. Esse efeito de fotoescurecimento da amostra poderia ser justificado por alguns comportamentos conhecidos na literatura, por exemplo, a dependência da condutividade óptica com a temperatura[50] ou, alternativamente, dependência da condutividade e da permissividade elétrica do OG com campo eletromagnético[51]. No entanto, nas condições da configuração de LT, o efeito predominante está relacionado à redução do OG na região iluminada pelo feixe de excitação[10, 11, 12, 13, 14].

Capítulo 3

Estudo de Fotorredução em Solução de Óxido de Grafeno

3.1 Material e Método

3.1.1 Amostras de Óxido de Grafeno

As amostras de óxido de grafeno foram preparadas a partir de uma solução aquosa na concentração de $0,5\text{mg/mL}$ adquirida da empresa Graphenea Inc, Espanha. A solução de óxido de grafeno fornecida pela empresa foi obtida a partir do grafite via rota química seguindo um padrão de qualidade controlada extremamente rigoroso. O processo garante alta qualidade e reprodutibilidade do produto.

As propriedades apresentadas para a solução de óxido de grafeno são:

- Forma: As folhas de óxido grafeno são dispersas;
- Dimensão: Possui dimensão variável;
- Dispersibilidade em solventes polares;
- Solúvel em água;
- Concentração $0,5\text{mg/mL}$;

- Composição de monocamadas superior a 95%;
- Composição química: C(49 – 56%), O(41 – 50%) H(0 – 1%), N(0 – 1%), S(0 – 2%).

As amostras foram diluídas em água ultrapura, obtida por meio do sistema Milli-Q, em várias concentrações conforme descrito na Tabela 3.1.1. A cada nova medida, a cubeta era retirada do forno e feita a uma limpeza para garantir que não haveria nenhum vestígio ou impureza da amostra anterior.

Tabela 3.1: Concentrações das amostras de óxido de grafeno utilizadas no trabalho.

Amostra	Concentração (mg/mL)
C_0	0
C_1	1×10^{-5}
C_2	1×10^{-4}
C_3	1×10^{-3}
C_4	1×10^{-2}
C_5	1×10^{-1}

3.1.2 Configuração do espectrômetro de Lente Térmica

Os lasers de excitação e de prova foram utilizados com emissão no regime contínuo, no modo TEM_{00} (gaussiano). Para a excitação das amostras, foi usado um laser de estado sólido (Verdi G-Coherent) de potência máxima de $2W$, no comprimento de onda de $\lambda_e = 532\text{ nm}$ e um laser de titânio-safira no comprimento de onda $\lambda_e = 950\text{ nm}$. Um obturador mecânico (Mechanical Shutter Thorlabs-Modelo SR470) controlou a incidência do laser de excitação na amostra. Como laser de prova, foi utilizado um laser de He-Ne (Melles Griot 25-LHR-151-249), no comprimento de onda $\lambda = 632,8\text{ nm}$. Filtros de densidade neutra foram empregados para reduzir ao máximo possível a potência do laser prova de modo a evitar

qualquer contribuição do laser de prova no transiente de LT. O sinal foi detectado por um fotodiodo (Thorlabs, Model DET100A/M) posicionado a uma distância de aproximadamente $5,8\text{ m}$ da amostra, em conjunto com um *pinhole* e um filtro interferométrico para $632,8\text{ nm}$. O sinal de LT foi captado pelo osciloscópio (Tektronix, Model TDS 1001B). Como gatilho *Trigger*, foi utilizado um fotodiodo (Thorlabs, Model PDA10A) acoplado ao osciloscópio.

Os perfis dos feixes de laser foram previamente medidos utilizando um “Beam Profiler” (Thorlabs - BP104)¹. Os parâmetros dos feixes obtidos estão descritos na Tabela 3.1.2.

Tabela 3.2: Parâmetros do Espectrômetro de Lente Térmica utilizado.

Parâmetro	Valor Medido
ω_{0e}	$67,5\mu\text{m}$
ω_{0p}	$115\mu\text{m}$
ω_{1p}	$525\mu\text{m}$
Z_{0e}	$41,8\text{cm}$
Z_{ce}	$2,7\text{cm}$
Z_{0p}	$30,5\text{cm}$
Z_{cp}	$6,6\text{cm}$
Z_1	$29,9\text{cm}$
Z_2	581cm
m	$60,5$
V	$4,77\text{cm}$

As amostras de óxido de grafeno em solução aquosa foram colocadas em uma cubeta

¹Variando a posição do medidor de perfil ao longo da propagação do feixe obtemos o valor de $\omega(z)$. O conjunto de dados obtidos descreve o raio de um feixe gaussiano em função da posição. Ajustando-os com auxílio da equação

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{m_{00} \left[1 + \frac{(z - z_0)\lambda}{\pi\omega_0^2} \right]},$$

obtemos os parâmetros do perfil do laser. Na relação acima, m_{00} é um fator que descreve o caráter gaussiano do feixe. $m_{00} = 1$ define um feixe perfeitamente gaussiano. z_0 e ω_0 são a posição da cintura do feixe e o seu correspondente raio e λ é o comprimento de onda do feixe laser.

de quartzo de faces não paralelas de espessura $L = 5,4\text{ mm}$, de modo a evitar franjas de interferência. A temperatura foi controlada por forno resistivo acoplado ao controlador de temperatura da marca Lake Shore, modelo 331. Em todas as medidas a temperatura foi fixada em 25°C . Um intervalo de aproximadamente 10 min foi mantido entre diferentes transientes, de modo a garantir que o sistema voltasse para a configuração de equilíbrio. Nesse caso particular, devido a estrutura das folhas de grafeno, o sistema mostrou-se um pouco mais instável que para outros fluidos em geral. Mais detalhes serão discutidos na próxima seção.

3.2 Resultados e Discussão

O espectro do coeficiente de absorção óptica da solução de óxido de grafeno, mostra um grande valor de absorção na região ultravioleta, com um pico em torno de $\lambda = 230\text{ nm}$, decrescendo rapidamente na região do vermelho, conforme pode ser visualizado na Figura 3.1.a. A Figura 3.1.b mostra a dependência da absorção óptica para $\lambda = 532\text{ nm}$ em função da concentração de óxido de grafeno obtida através das medidas feitas pelo espectrofotômetro. O resultado ilustra a linearidade do coeficiente de absorção óptica em função da concentração, demonstrando que nenhum efeito de absorção não linear ocorre nesta faixa de concentração.

A Figura 3.2 mostra dois transientes de LT, em que foram utilizados dois comprimentos de onda para excitação. No caso de $\lambda_e = 950\text{ nm}$, a absorção do óxido de grafeno é praticamente desprezível. Neste caso, o gradiente térmico gerado está relacionado à banda de absorção da água. No caso de $\lambda_e = 532\text{ nm}$ estamos excitando diretamente o óxido de grafeno. Esses dois transientes nos fornecem um grande número de informações relevantes em relação ao sistema que vamos estudar. Primeiramente, a componente do transiente em que o feixe de excitação está incidindo na amostra (laser On), verificamos um comportamento completamente diferente para os dois tipos de excitação. No caso da excitação da água, o tempo característico de evolução do transiente é da ordem do tempo característico de propagação térmico. No

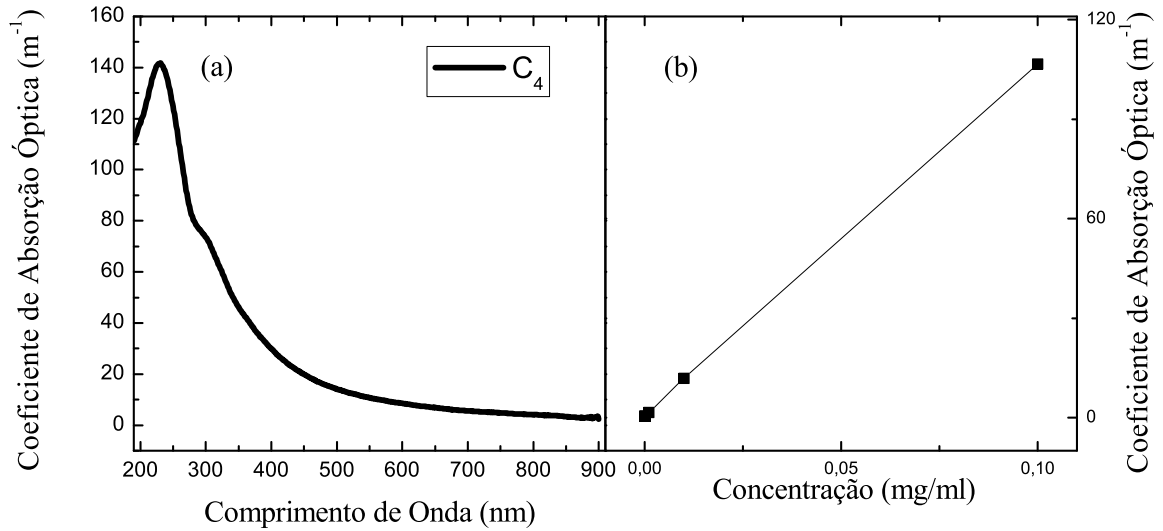


Figura 3.1: (a) Espectro de absorção da amostra de OG na concentração C_4 . (b) Absorção ótica para $\lambda_e = 532nm$ em função da concentração de OG obtida via Espectrômetro.

caso da excitação direta do óxido de grafeno, notamos um comportamento distinto, com o tempo característico maior que o tempo característico térmico. Isso nos mostra que algum efeito adicional está ocorrendo no sistema. Por outro lado, quando observamos o transiente para o intervalo de tempo em que o feixe de excitação não atua mais (laser Off), verificamos um relaxamento com tempo característico térmico, sem nenhuma anomalia, independente do comprimento de onda usado para excitar a amostra. Esse comportamento no processo de relaxação, mostra-nos que não temos contribuição oriunda de lente de concentração, na qual o processo de relaxação deveria seguir um tempo característico de difusão de massa, muito maior que o térmico[4]. O comportamento do transiente “On-Off” de LT observado quando excitado em $\lambda_e = 532 nm$ é característico de sistema em que ocorre um fotoescurecimento da amostra induzido pelo feixe de excitação. Neste caso, a absorção ótica fica dependente do tempo, $\beta(t)$, com uma dinâmica temporal caracterizada pela constante de fotorreação k_T .

Transientes obtidos utilizando $\lambda_e = 950 nm$ nas amostras como diferentes concentrações apresentam o mesmo comportamento qualitativo do processo de geração de lente térmica usual, como tempos característicos da difusão térmica em água. Na Figura 3.3, são apresentados os transientes nas várias concentrações para potências específicas de modo a gerarem transientes com amplitudes próximas. Ajuste com o modelo usual de LT, sem considerar efei-

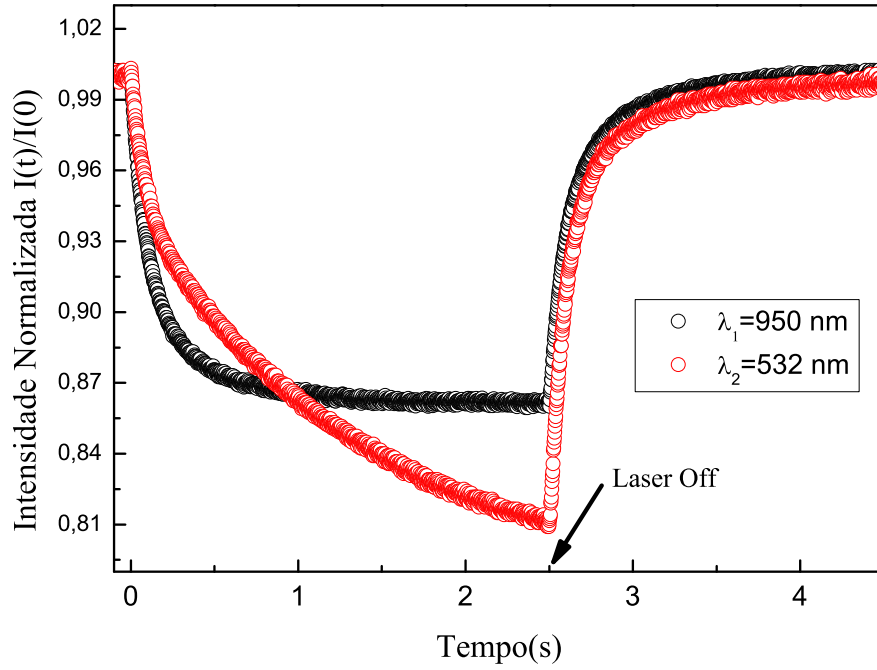


Figura 3.2: Transientes de LT para solução aquosa de Óxido de Grafeno excitadas com feixe laser de comprimento de onda $\lambda_e = 950nm$ e $\lambda_e = 532nm$.

tos de lente de concentração, ou seja, variação na absorção óptica da amostra, fornecem-nos os valores da difusividade térmica. Na Figura 3.4 mostramos o transiente com o correspondente ajuste, o qual foi obtido por meio da expressão da Equação (1.18) para descrição da fase induzida no feixe de propagação com $k_T = 0$, isto é, $\beta(t) = \beta_0$. Ajuste em todas as concentrações forneceram valores para difusividade próximas aos valores conhecidos para água, $D = 1,41 \pm 0,08m^2/s$. Esse resultado mostra que, nessas concentrações, a difusividade térmica é pouco afetada pela presença do OG. Dessa forma, podemos fixar os valores da difusividade térmica nos ajustes dos transientes excitados na banda de absorção do OG, ou seja, $\lambda_e = 532nm$.

Medidas nas amostras de OG, em 532 nm, nas diversas concentrações mostraram um efeito aparentemente não usual. Nas concentrações mais baixas, C_1 , C_2 e C_3 , o efeito com tempo característico diferente do térmico aparece explicitamente. No entanto, quando aumentamos a concentração, esse efeito aparentemente diminui gradativamente. Na Figura 3.5 observamos os transientes de LT para as concentrações estudadas. Para uma melhor comparação, normalizamos todas as curvas para que a intensidade ficasse entre 0 e 1. É possível notar que o sinal de LT fica imperceptível ao efeito de fotoescurecimento quando as

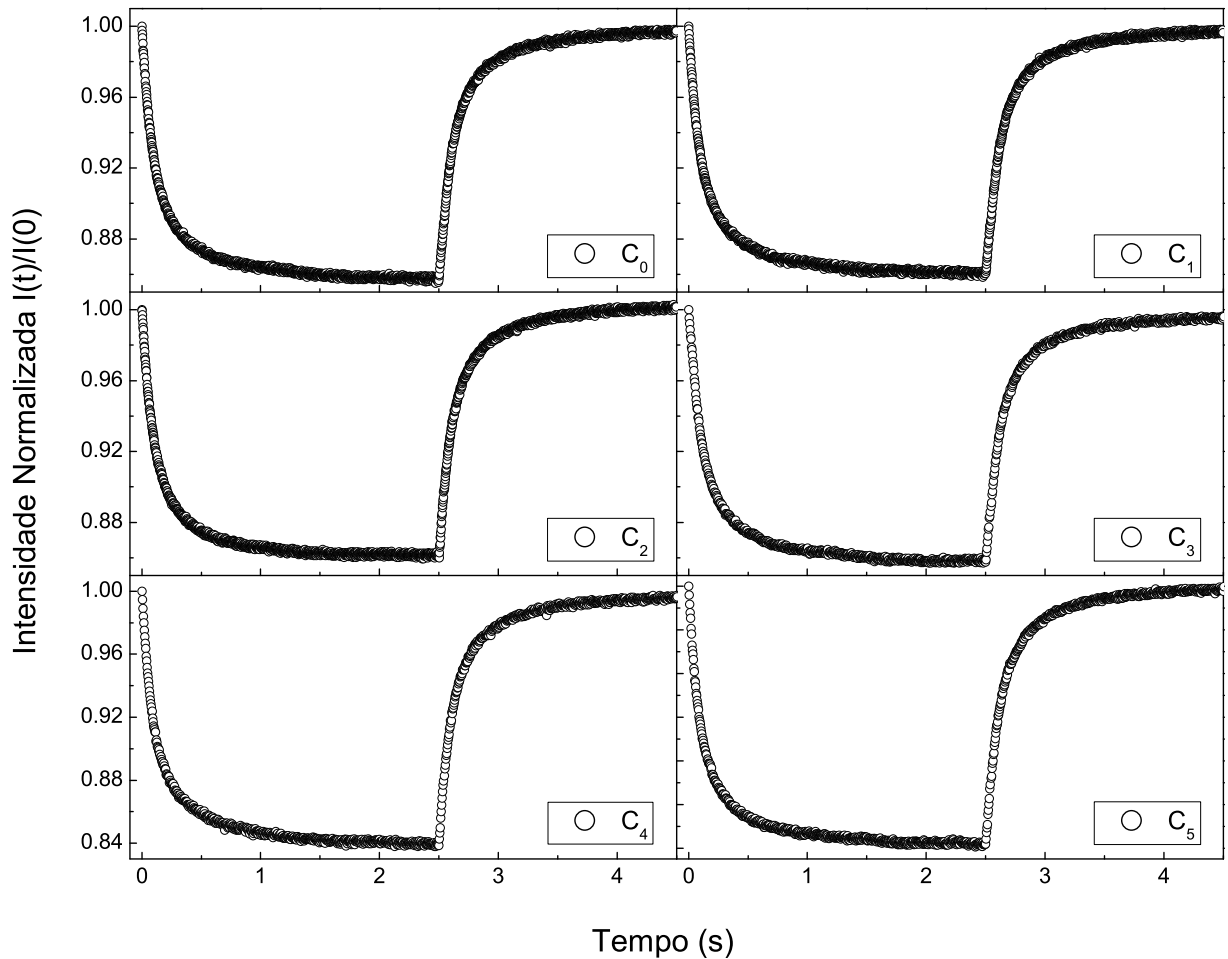


Figura 3.3: Transientes de LT para solução aquosa de Oxido de Grafeno em diferentes concentração com o feixe laser de excitação no comprimento de onda $\lambda_e = 950nm$.

concentrações ficam muito grandes.

Para esclarecer se em casos de concentrações mais altas, o efeito de fotorreação não ocorre ou se o efeito está sendo mascarado, efetuamos simulações utilizando o software Comsol Multiphysics, nas quais resolvemos numericamente as equações de difusão de calor e de variação da concentração. Nas simulações, mantivemos os parâmetros relacionados à fotorreação σ e ϵ constantes e variamos somente a concentração inicial. Como mostrado na Figura 3.6, um comportamento similar ao verificado experimentalmente acontece. Isso pode ser entendido da seguinte forma: Para concentração maiores, a absorção óptica β_0 cresce de forma que os fotos absorvidos apresentam um decaimento ao longo de sua propagação obedecendo a lei de Beer, ou seja, $I(z) = I_0 e^{-\beta_0 z}$. No caso de concentrações mais altas, a maior parte dos fotos é absorvida nas camadas iniciais da amostra, de forma que os efeitos de escurecimento

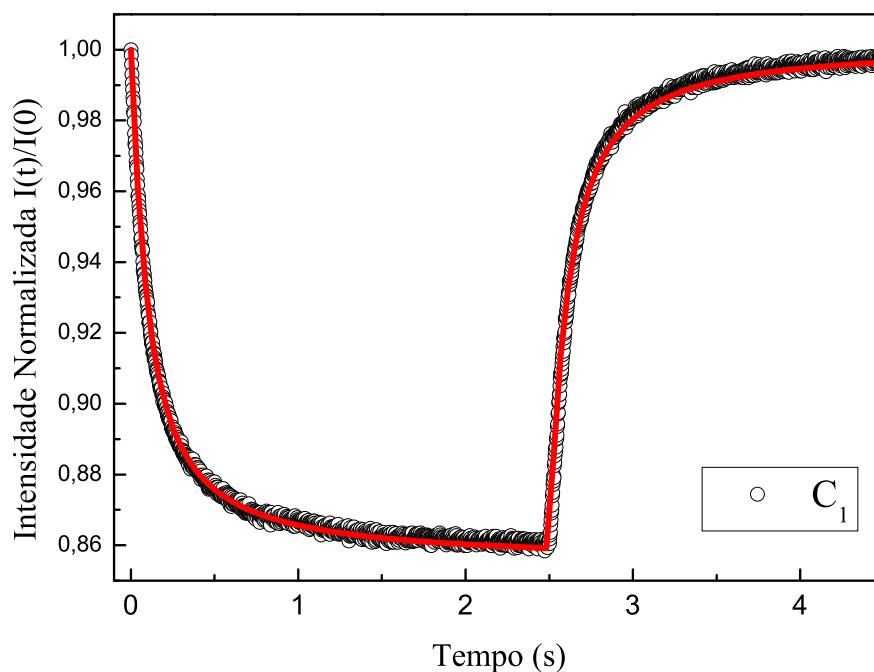


Figura 3.4: Transientes de LT para solução aquosa de Oxido de Grafeno na concentração C_1 com o feixe laser de excitação no comprimento de onda $\lambda_e = 950nm$ e ajustada somente com contribuição térmica.

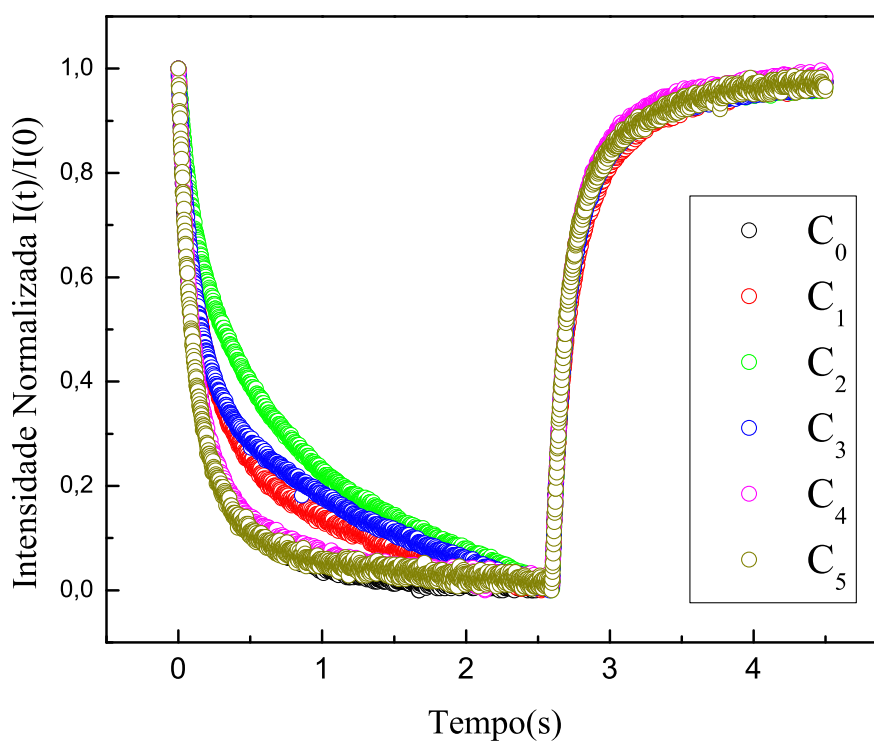


Figura 3.5: Transientes de LT normalizado entre 0 e 1 para solução aquosa de Oxido de Grafeno nas diversas concentrações, excitadas com feixe laser de $\lambda_e = 532nm$.

são mais significativos nestas camadas. No entanto, o transiente de LT é oriundo da contribuição do caminho óptico ao longo de toda a amostra. Nas camadas mais profundas, apesar

de termos um efeito de fotomodificação e geração de calor menor que nas camadas iniciais, a contribuição térmica para o sinal de LT não decresce proporcionalmente devido à difusão do calor gerado nas camadas iniciais que se propaga ao longo da amostra. Dessa forma, o efeito de fotomodificação da amostra fica mascarado no transiente total. Devido a este efeito e ao fato que soluções das equações para T e $\langle C \rangle$ não apresentarem solução analíticas no caso da absorção óptica seguir a lei de Beer, vamos explorar os transientes de LT na concentração C_2 . Essa concentração, além do efeito de fotomodificação ficar bem aparente, é baixa o suficiente para fazermos a aproximação de baixa absorção óptica, conhecida na literatura como “LAM-model” [18, 19].

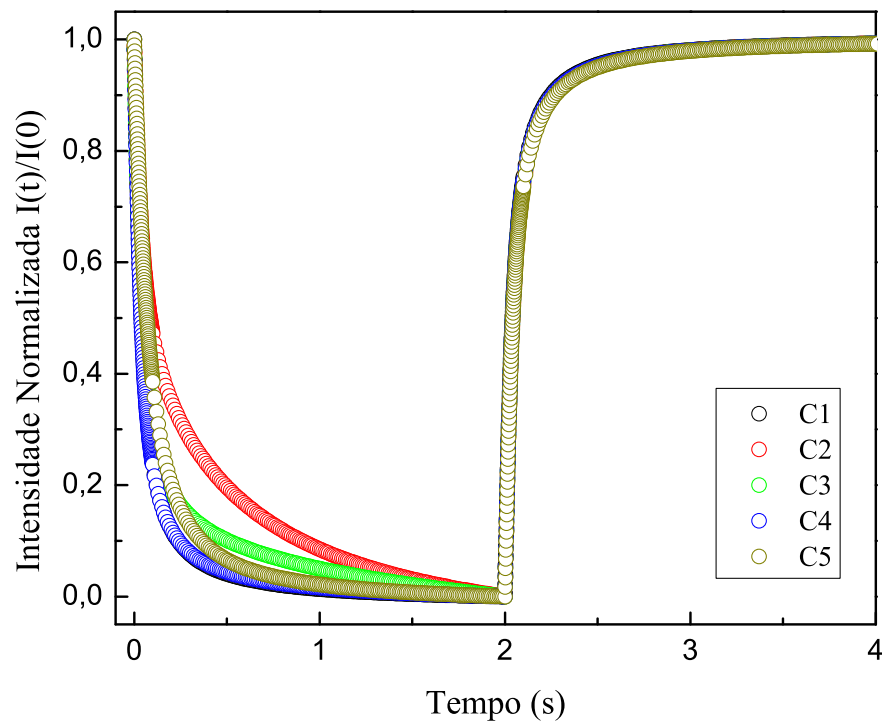


Figura 3.6: Transientes de LT normalizado entre 0 e 1 para solução aquosa de Óxido de Grafeno obtidas via simulação. Os parâmetros relacionados ao foto-escurecimento, ϵ e σ foram mantidos constantes, variando somente o valor da concentração inicial.

Nas amostras de OG na concentração C_2 , realizamos as medidas de LT em função da potência. Em geral, medidas de LT em fluidos não são muito estáveis, visto que, além de difusão de calor, efeitos de convecção podem ser induzidos. No caso do OG grafeno, pela estrutura bidimensional das folhas de grafeno, os efeitos de instabilidade ocorrem com maior frequência. Para minimizar isso, foram obtidos vários transientes e tomado a média. Na

Figura 3.7, temos os transientes médios e a flutuação dos sinais destacadas em amarelo. Em adição, o tempo de espera entre os transientes foi grande o suficiente para garantir que o sistema em cada medida voltasse para a configuração de equilíbrio.

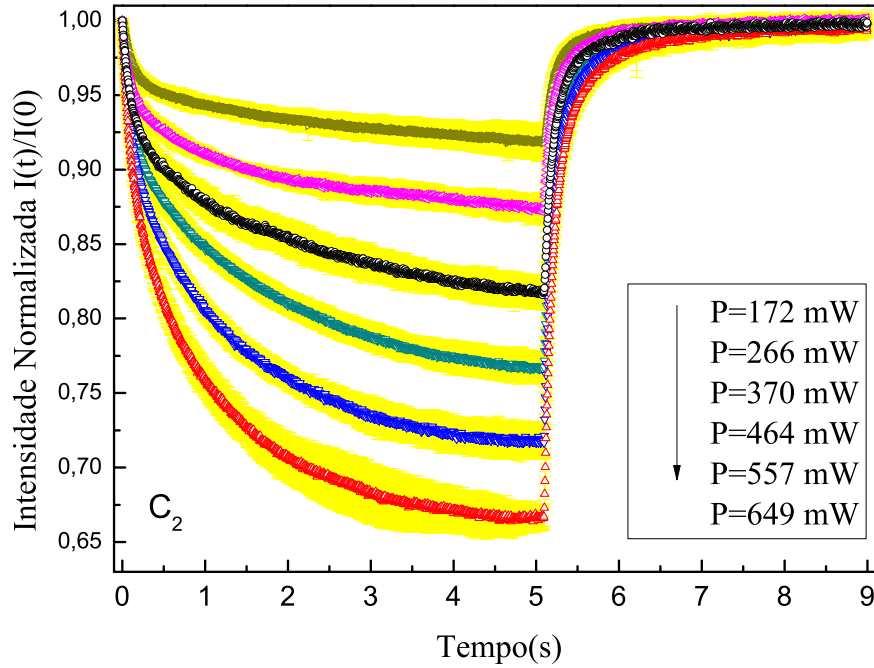


Figura 3.7: Transientes de LT para solução aquosa de Óxido de Grafeno na concentração C_2 excitada com feixe laser de $\lambda_e = 532nm$ em diferentes potências de excitação.

Os transientes de LT para a solução de OG foram ajustadas considerando efeitos de fotoescurecimento nas amostras conforme descrito no Capítulo 1. Assumindo a aproximação descrita na Eq. (1.18), o ajuste do transiente nos fornece os parâmetros θ_{TL} , t_c , k_T e ϵ . No entanto, foi observado que os ajustes não ficam estáveis se mantivermos todos os parâmetros livres. Ao considerar que o ajuste dos transientes obtido via excitação em $\lambda_e = 950nm$ mostraram que a difusividade térmica não é afetada significativamente pela variação da concentração de OG, vamos fixar o valor da difusividade térmica, como já citado, assumindo $D = 1,41 \times 10^{-7}m^2/s$ obtido do ajuste de C_2 quando excitado em $\lambda_e = 950nm$. Apesar disso, vemos que os parâmetros k_T e ϵ também não apresentam uma alta estabilidade. Flutuações dos valores podem levar a um ajuste equivalente do transiente. Baseados em análises de vários transientes, verificamos que o parâmetro $\epsilon \simeq 2$ descreve bem a amplitude de fotoescurecimento induzido nas amostras de OG. O parâmetro ϵ mede a razão da absorvidade molar do rOG e OG, isto é, $\epsilon = \epsilon_{rGO}/\epsilon_G$. Ao considerar o resultado da referência [12], o

valor fixado e utilizado está em razoável acordo.

Com o objetivo de comprovar que a variação anormal dos transientes está relacionada com a foto redução do OG, submetemos um amostra de OG na concentração C_5 sob iluminação uniforme em uma câmera de led (figura 3.8). Espectros de absorção antes e depois da amostra

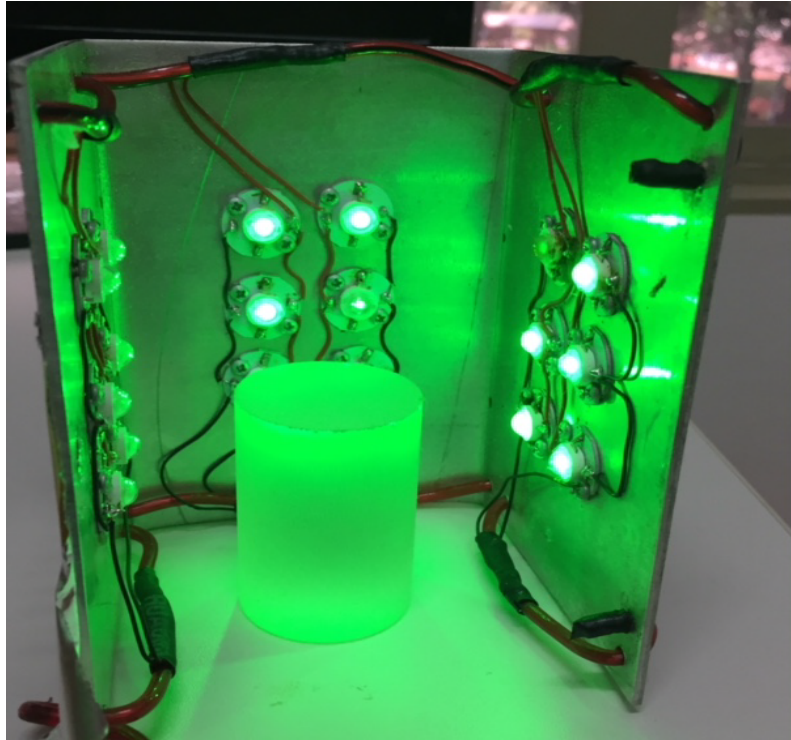


Figura 3.8: Câmera de leds com emissão em $\lambda = 532nm$ utilizada para foto redução do OG.

ser submetida a iluminação foram obtido utilizando um espectrômetro comercial (UV-Vis Varian Cary 50). Na figura 3.9, temos os espectros de absorção óptica para amostras de OG e amostras de OG expostas por 24h e 48h sob a excitação em uma câmera de luz LED (532nm). O escurecimento aparente, em adição a ausência do ombro em $\lambda = 305nm$ e o deslocamento do pico de absorção de $\lambda = 230nm$ para $\lambda = 270nm$ é uma demonstração da redução foto-induzida. Para o tempo de 48h observamos a diminuição da absorção devido ao processo de agregação.

Os ajustes efetuados com os valores de D e ϵ fixos fornecem os valores dos parâmetros θ_{TL} e k_T para os vários transientes. Na Figura 3.10, mostramos explicitamente os ajustes para duas potências diferentes. Destacamos também, na figura, a forma do transiente obtida assumindo os parâmetros térmicos obtidos do ajuste, no entanto, mantendo $\beta(t) = \beta_0$ fixo. A

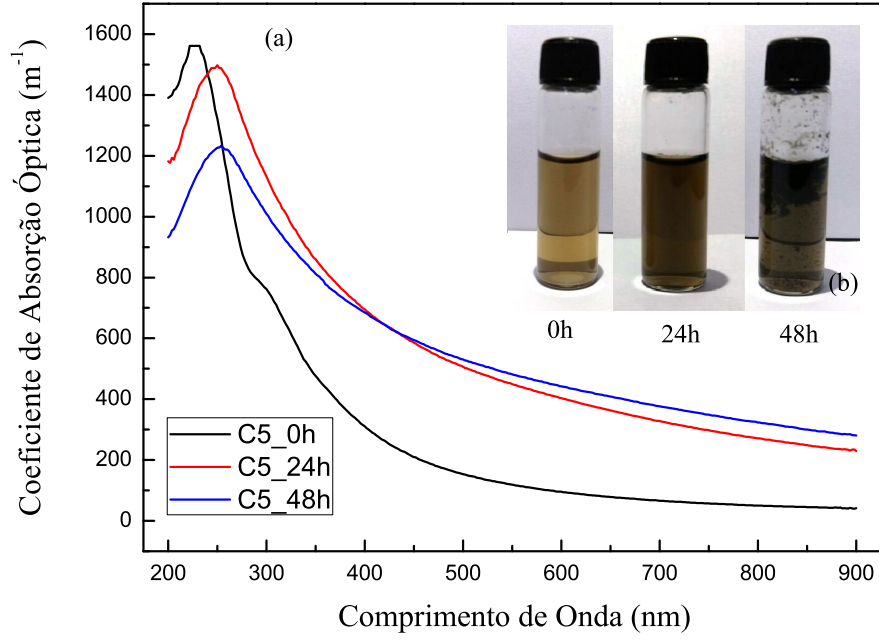


Figura 3.9: (a). Espectro de absorção óptica da amostra de OG e amostras exposta a luz (LED 532nm) para os tempos de 24h e 48h. (Detalhe). Foto da solução de óxido de grafeno antes e depois de ser submetida a iluminação em câmara de LED.

curva vermelha na Figura 3.10 descreve o ajuste com o modelo completo, já a curva em verde descreve o comportamento puramente térmico, ou seja, se não ocorresse o fotoescurecimento da amostra.

Na Figura 3.11, é visto os parâmetros θ_{TL} e k_T em função da potência de excitação. A reta em vermelho descreve o ajuste linear dos dados. Considerando a relação $k_T = k_0 + k_R P$, obtemos da inclinação da curva $k_R = (0,99 \pm 0,07)W^{-1}s^{-1}$ e da interseção em $P = 0$, $k_0 = 0,02 s^{-1}$. Do gráfico do parâmetro θ_{TL} em função da potência, obtemos a inclinação da curva $\theta_{TL}/P_e = (2,0 \pm 0,1)W^{-1}$. Ajustes puramente numéricos, nos quais as Eqs. (1.8) e (1.10) foram resolvidas numericamente, forneceram valores muito pequenos para $D_m \sim 10^{-16}m^2/s$, o que concorda qualitativamente com valores pequenos para k_0 (veja Apêndice A). Esse valor de D_m fornece um tempo característico de difusão de massa t_m muito maior que a escala de tempo dos transientes de LT, demonstrando que não temos efeitos de difusão de massa contribuindo para o sinal de LT nessa escala de tempo utilizada. Da mesma forma, o valor de k_R conduz a uma seção de choque de reação $\sigma \sim 10^{-27}m^2$, também em acordo com os valores obtidos do ajuste puramente numérico. Esse fato nos mostra que, nesse caso,

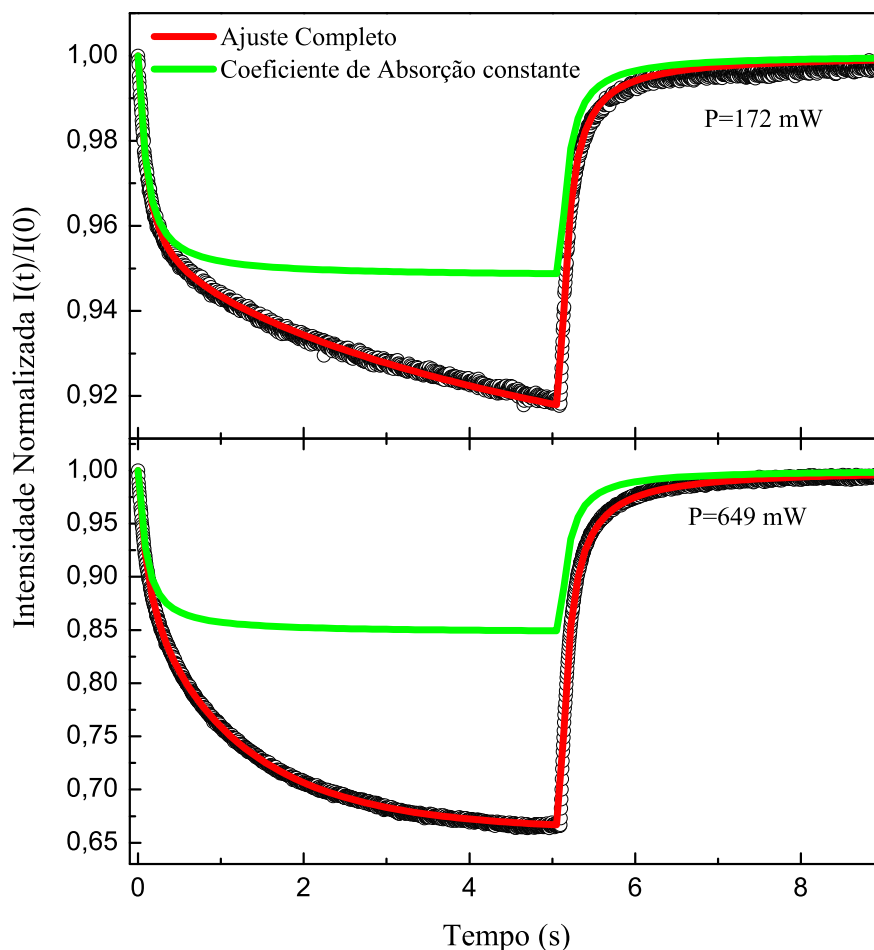


Figura 3.10: Transientes de LT para solução aquosa de Óxido de Grafeno na concentração C_2 excitada com feixe laser de $\lambda_e = 532nm$ e o correspondente ajuste como o modelo de fotorreação proposto no Capítulo 1.

a aproximação proposta na equação (1.12) é válida para o estudo de propriedades do OG.

Como descrito na referência [11], o mecanismo de fotorredução deve ser melhor investigado, sendo que o entendimento mais profundo da dinâmica do processo pode ajudar significativamente na otimização do processo de fotorredução² Nesta direção, os resultados obtidos via LT mostraram-se promissores e podem contribuir de forma significativa para o aumento da eficiência e compreensão da geração de rGO fotoinduzido.

Os resultados obtidos via técnica de lente térmica demonstraram um efeito de fotor-

²“The photoreduction mechanism should also be paid much attention. Based on an in-depth understanding of the photodynamic mechanism, the photoreduction could be optimized significantly. For instance, theoretical investigation has predicted that GO could be reduced to graphene by femtosecond laser irradiation without damaging the graphene sheet. However, it has not been confirmed experimentally” [11].

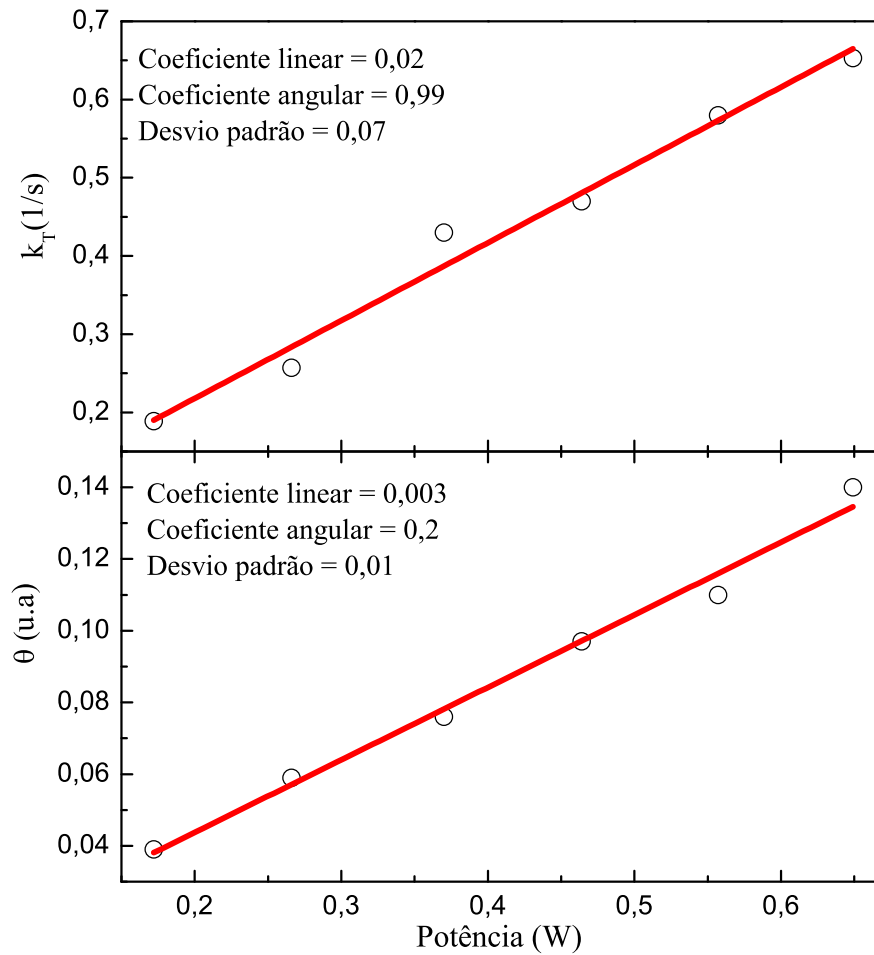


Figura 3.11: Parâmetros θ_{TL} e k_T em função da potência para a amostra C_2 .

redução em soluções de óxido de grafeno com uma dinâmica característica descrita pelo constante de fotorreação k_R . Apesar da LT descrever o efeito e a correspondente dinâmica, a técnica não tem o potencial para uma descrição detalhada do mecanismo responsável por esse efeito. Outros possíveis mecanismos para descrever o efeito podem estar relacionado com a dependência à condutividade óptica com a temperatura, como descrito na referência [50]. No entanto, para os valores obtidos para θ_{TL} , podemos estimar o aumento de temperatura na amostra, o qual fica em torno de 1 a 2 °C, não justificando o efeito observado. Alternativamente, temos que a condutividade e a permissividade elétrica do OG dependem campo eletromagnético externo, as quais afetam a transmitância como descrito na referência [51]. Porém, para frequências óticas, esse efeito não é esperado. Para a configuração de LT, a explicação mais consistente com o observada está realmente relacionada ao efeito de fotorredução induzido nas soluções de óxido de grafeno[10, 11, 12, 13, 14]. Estudos adicio-

nais precisam ser efetuados para obtermos uma melhor compreensão desse efeito. Apesar da análise ter sido concentrada na amostra de concentração C_2 , análises de outras concentrações revelam que o efeito independe da concentração, no entanto, são facilmente observadas em baixas concentrações, baseados no argumento já descrito.

Capítulo 4

Conclusão

Neste trabalho, utilizamos a técnica de lente térmica para o estudo de propriedades de fotorredução em soluções de óxido de grafeno. A técnica foi escolhida pela sua conhecida sensibilidade, a qual permitiu o estudo em concentrações muito baixas, inviáveis de serem estudadas através de outras técnicas. O estudo em baixas concentrações tem um interesse particular, pois evitamos possíveis aglomerações e instabilidades que podem aparecer em concentrações maiores. Em adição a isto, a técnica permite monitorar o efeito de fotoescurecimento induzido por feixe com baixa potência (Energia), diferentemente dos resultados de absorção não-linear observados com feixes laser pulsados de altas energias[42, 43]. Nesse último caso, o aquecimento das nano folhas de grafeno é bem elevado, induzindo efeitos de formação de microbolhas de ar que funcionam como centros espalhadores, dificultando a análise do efeito de fotomodificação.

O interesse no estudo do óxido de grafeno está relacionado ao grande potencial de aplicação desse material, especialmente na área biológica, além das diversas propriedades únicas apresentadas por esse material. A biocompatibilidade e não toxicidade do grafeno faz ele um candidato para uso de “drug-delivery”. O objetivo inicial era o estudo da interação de corantes fotossensíveis com óxido de grafeno ou óxido de grafeno funcionalizado. Devido ao comportamento não esperado da solução pura de óxido de grafeno, fomos atraídos para o estudo de fotoescurecimento verificado nos transientes de lente térmica.

Os resultados demonstraram um efeito de fotorredução em soluções de óxido de grafeno

com uma dinâmica característica descrita pelo constante de fotorreação $k_R \approx 0,99 W^{-1}s^{-1}$ e uma variação na absorção óptica em torno de 100%. Apesar da LT descrever o efeito de fotorredução e a correspondente dinâmica, a técnica não tem o potencial para uma descrição detalhada do mecanismo responsável. No entanto, estudos da literatura e as condições nas quais foram efetuadas as medidas de LT permitem afirmar-nos com certeza que o mecanismo responsável pelas curvas características observadas nos transientes de LT é a redução do óxido de grafeno induzido pelo feixe laser[11, 12, 13]. Temos a intenção de efetuar estudos adicionais, por exemplo, verificar se o efeito permanece em amostras sólidas contendo óxido de grafeno e estudos de fotorredução com excitação em outros comprimentos de onda.

Apêndice A

Rotina Numérica de Ajuste de LT

Abaixo descrevemos a rotina para ajuste numérico do sinal de Lente Térmica implementada no software Mathematica. Assumimos a variação na absorção induzida pela feixe de excitação e negligenciamos a contribuição de dn/dC na fase. Defimos os parâmetros:

$$\theta_{th} = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \frac{\sigma}{E_e} \quad \theta_{pcr} = \frac{2\beta_0 P_e}{\pi\omega_e^2 \rho c} \quad \theta = \frac{2\pi L}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right). \quad (\text{A.1})$$

A solução numérica das equações diferenciais, cálculo da intensidade e ajuste não-linear são definidos pelos comandos descritos nas Figuras A.1, A.2 e A.3. Um exemplo do ajuste é demonstrado na figura A.4.

```

Clear[conc];
conc[ $\theta_{th}$ ?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ ?NumberQ,  $dm$ ?NumberQ,  $dt$ ?NumberQ,
 $\epsilon$ ?NumberQ,  $\omega$ ?NumberQ,  $\xi$ ?NumberQ,  $tf$ ?NumberQ] :=
(
conc[ $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
Module[{u, v, t, x},
First[
u /.
NDSolve[
{
 $u^{(1,0)}[t, x] - dm \left( \frac{u^{(0,1)}[t, x]}{x} + u^{(0,2)}[t, x] \right) =$ 
 $-\theta_{pcr} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} u[t, x] (1 - \text{HeavisideTheta}[t - \xi])$ ,
 $v^{(1,0)}[t, x] - dt \left( \frac{v^{(0,1)}[t, x]}{x} + v^{(0,2)}[t, x] \right) =$ 
 $\theta_{th} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} ((1 - \epsilon) u[t, x] + \epsilon) (1 - \text{HeavisideTheta}[t - \xi])$ ,
v[0, x] == 0, v[t, 0.005] == 0,
Derivative[0, 1][v][t, 0.005] == 0, u[0, x] == 1,
u[t, 0.005] == 1, Derivative[0, 1][u][t, 0.005] == 0},
{u, v}, {t, 0, tf}, {x, 1 10-10, 5000 10-6},
Method -> {"MethodOfLines",
"SpatialDiscretization" ->
{"TensorProductGrid", "MinPoints" -> 2000}}]]]
)

```

Figura A.1: Equação diferencial numérica para a variação da concentração.

```

Clear[temp];
temp[ $\theta_{th}$ ?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ ?NumberQ,  $dm$ ?NumberQ,  $dt$ ?NumberQ,
 $\epsilon$ ?NumberQ,  $\omega$ ?NumberQ,  $\xi$ ?NumberQ,  $tf$ ?NumberQ] :=
(
temp[ $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
Module[{u, v, t, x},
First[
v /.
NDSolve[
{
 $u^{(1,0)}[t, x] - dm \left( \frac{u^{(0,1)}[t, x]}{x} + u^{(0,2)}[t, x] \right) =$ 
 $-\theta_{pcr} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} u[t, x] (1 - \text{HeavisideTheta}[t - \xi])$ ,
 $v^{(1,0)}[t, x] - dt \left( \frac{v^{(0,1)}[t, x]}{x} + v^{(0,2)}[t, x] \right) =$ 
 $\theta_{th} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} ((1 - \epsilon) u[t, x] + \epsilon) (1 - \text{HeavisideTheta}[t - \xi])$ ,
v[0, x] = 0, v[t, 0.005] = 0,
Derivative[0, 1][v][t, 0.005] = 0, u[0, x] = 1,
u[t, 0.005] = 1, Derivative[0, 1][u][t, 0.005] = 0},
{u, v}, {t, 0, tf}, {x, 1 10-10, 5000 10-6},
Method → {"MethodOfLines",
"SpatialDiscretization" →
{"TensorProductGrid", "MinPoints" → 2000}}]]]]

```

Figura A.2: Equação diferencial numérica para a variação da temperatura.

```

Clear[u];
u[t_?NumberQ,  $\theta_{th}$ _?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ _?NumberQ,  $\theta_{eta}$ _?NumberQ,
 $\omega_1$ _?NumberQ,  $v$ _?NumberQ,  $dm$ _?NumberQ,  $dt$ _?NumberQ,
 $\epsilon$ _?NumberQ,  $\omega$ _?NumberQ,  $\xi$ _?NumberQ,  $tf$ _?NumberQ] :=
(
u[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\omega_1$ ,  $v$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
Module[{x},
NIntegrate[
Exp[-(1 + i v)  $\frac{x^2}{\omega_1^2}$  -
i (theta temp[ $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ][t, x])]  $\frac{2 x}{\omega_1}$ ,
{x, 0, 3000 10-6}, AccuracyGoal -> 10]]])
Clear[int];
int[t_?NumberQ,  $\theta_{th}$ _?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ _?NumberQ,  $\theta_{eta}$ _?NumberQ,
 $\theta_{tac}$ _?NumberQ,  $\omega_1$ _?NumberQ,  $v$ _?NumberQ,  $dm$ _?NumberQ,
 $dt$ _?NumberQ,  $\epsilon$ _?NumberQ,  $\omega$ _?NumberQ,  $\xi$ _?NumberQ,
 $tf$ _?NumberQ] :=
(int[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{tac}$ ,  $\omega_1$ ,  $v$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
Abs[u[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{tac}$ ,  $\omega_1$ ,  $v$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ]]2 /
Abs[u[0,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{tac}$ ,  $\omega_1$ ,  $v$ ,  $dm$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,
 $\xi$ ,  $tf$ ]]2)

```

Figura A.3: Campo elétrico u e Intensidade normalizada.

```

paramGO = { $\omega_1 \rightarrow 525 \cdot 10^{-6}$ ,  $V \rightarrow 4.77$ ,  $dt \rightarrow 1.41 \cdot 10^{-7}$ ,  $\omega \rightarrow 67.5 \cdot 10^{-6}$ ,
   $\xi \rightarrow 5.096$ ,  $tf \rightarrow 9$ ,  $theta \rightarrow -5.361757$ ,  $dm \rightarrow 1 \cdot 10^{-16}$ }
fitparamGO = FindFit[dataOnOff,
  int[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. paramGO,
  {{ $\theta_{th}$ , 0.96}, { $\theta_{pcr}$ , 0.365}, { $\epsilon$ , 2}}, t, Method  $\rightarrow$  "PrincipalAxis"]

```

```
{ $\theta_{th} \rightarrow 0.957449$ ,  $\theta_{pcr} \rightarrow 0.365134$ ,  $\epsilon \rightarrow 2.00019$ }
```

```

fitted =
  Table[{t, int[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /.
    Join[fitparamGO, paramGO]}, {t, 0, 9, 0.01}];

ListPlot[{dataOnOff, fitted}, PlotRange  $\rightarrow$  All]

```

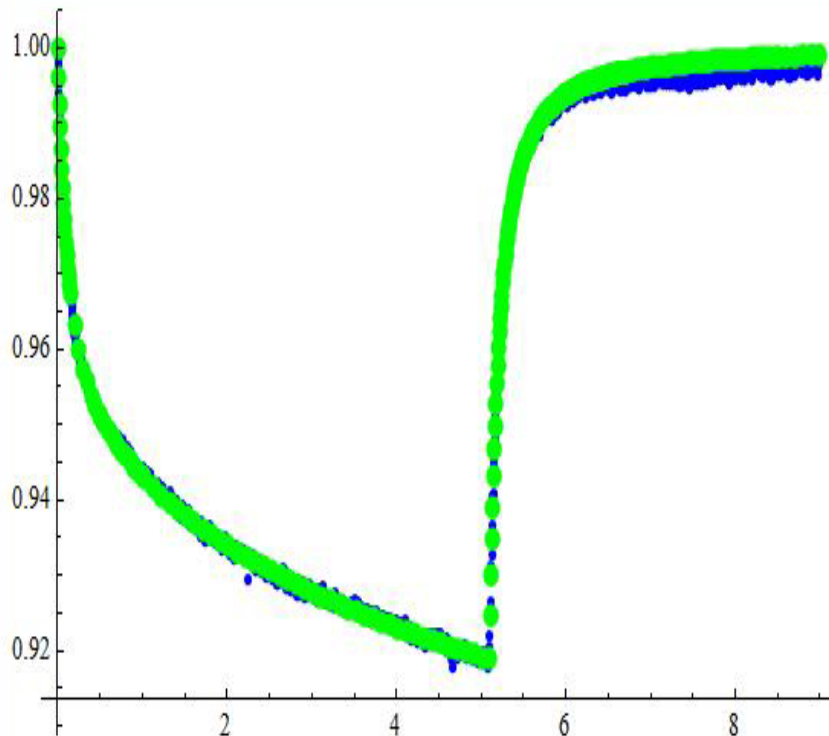


Figura A.4: Exemplo de ajuste numérico.

Referências Bibliográficas

- [1] P. R. B. Pedreira, *Desenvolvimento de um Protótipo de Lente Térmica Resolvida no Tempo para Estudos de Líquidos em Condições Transitórias em Tempo Real*. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá (2005).
- [2] S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. (Wiley, New York, 1996).
- [3] D. P. Almond and P. M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*. (Chapman and Hall, London, 1996B, Vol. 10)
- [4] L. C. Malacarne, E. L. Savi, M. L. Baesso, E. K. Lenzi, and N. G. C. Astrath. *Role of Photophysics Processes in Thermal Lens Spectroscopy of Fluids: A Theoretical Study*, J. Phys. Chem. A **118**, 5983-5988 (2014).
- [5] H. R . P . Cardoso. *Propriedades Mecânicas e Eletroquímicas de Revestimento Compósito com Incorporação de Óxido de Grafeno*. Dissertação de Mestrado, Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2015).
- [6] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang. *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **35**, 52-71 (2010).
- [7] Hwee Ling Poh, Filip Sanek, Adriano Ambrosi, Guanjia Zhao, Zdenek Sofer and Martin Pumera. *Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with*

- consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties*, *Nanoscale*, **4**, 3515 (2012).
- [8] N.I. Zaabaa, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu C.H. Voona. *Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence*, *Procedia Engineering* **184** 469 – 477 (2017).
- [9] M. A Buccheri, D. D'Angelo et al., *Modification of graphene oxide by laser irradiation: a new route to enhance antibacterial activity*, Catania, Italy, 9 May 2016.
- [10] X.-H. Li, J.-S. Chen, X. Wang, M. E. Schuster, R. Schlögl, and M. Antonietti. *A Green Chemistry of Graphene: Photochemical Reduction towards Monolayer Graphene Sheets and the Role of Water Adlayers*. *ChemSusChem* **5**, 642-646 (2012).
- [11] Y. Zhang, L. Guo, H. Xia, Q. Chen, J. Feng, and H. Sun. *Photoreduction of Graphene Oxides: Methods, Properties, and Applications - Materials Views*, *Adv. Optical Mater.* (2013).
- [12] V. Abdelsayed, S. Moussa, H. M. Hassan, H. S. Aluri, M. M Collinson, and M. S. El-Shall. *Photothermal Deoxygenation of Graphite Oxide with Laser Excitation in Solution and Graphene-Aided Increase in Water Temperature*, *Phys. Chem. Lett.* **1**, 2804-2809 (2010).
- [13] Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Ida, S. Hayami, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, Y. Watanabe, and S. Amano. *Photoreaction of Graphene Oxide Nanosheets in Water*. *J. Phys. Chem C* **115**, 19280-19286 (2011).
- [14] L. Huang, Y. Liu, L.-C. Ji, Y.-Q. Xie, T. Wang, W.-Z. Shi. *Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide*. *Carbon* **49**, 2431-2436 (2011).
- [15] J. Wang, Y. Hernandez, M. Lotya, J. N. Coleman, and W. J. Blau, *Broadband Nonlinear Optical Response of Graphene Dispersions*, *Adv. Mater.* **21**, 2430–2435 (2009).

- [16] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*. J. Appl. Phys. **36**, 3-8 (1965).
- [17] J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook. *A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry*. Chem. Phys. **165**, 385-396, (1992).
- [18] Herculano, L. S.; Astrath, N. G. C.; Malacarne, L. C.; Rohling, J. H.; Tanimoto, S. T.; Baesso, M. L. *Laser-Induced Chemical Reaction Characterization in Photosensitive Aqueous Solutions*. J. Phys. Chem. B **115**, 94717-9420 (2011).
- [19] (29) Herculano, L. S.; Malacarne, L. C.; Zanuto, V. S.; Lukasiewicz, G. V. B.; Capeloto, O. A.; Astrath, N. G. C. *Investigation of the Photobleaching Process of Eosin Y in Aqueous Solution by Thermal Lens Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B **117**, 1932-1937 (2013).
- [20] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, and M. L. Baesso. *Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics*. Opt. Lett. **34**, 3460-3462(2009).
- [21] L. Herculano da Silva, *Teoria Unificada para a Variação do Caminho Óptico em Sólidos Isotrópicos: Aplicação na Espectroscopia de Lente Térmica*. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, (2013).
- [22] G. V. B. Lukasiewicz, *Efeitos de Acoplamento Térmico nas Técnicas de Lente Térmica e Espelho Térmico*. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, (2014).
- [23] Hiany Mehl, Carolina F. Matos, Eduardo G. C. Neiva. Sergio H. Domingues e Aldo J. G. Zarbin. *Efeito da variação de parâmetros reacionais da preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite*. Quimica nova, Vol 37 , No, 10, 1639-1645, (2014).
- [24] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science **306**, 666-669 (2004).

- [25] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nat. Mater. **6**, 183-191 (2007).
- [26] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal. *Graphene based materials: Past, present and future*. Prog. Mater. Sci. **56**, 1178-1271 (2011).
- [27] K.S Novoselov, V.I.Falko, L. Colombo, P.R.Gellert, M.G.Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, Nature, vol 490, 11 outubro 2012.
- [28] Elias, D. C. et al, Control of graphene properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. Science 323, 610–613 (2009).
- [29] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Qunyang Li, Robert Carpick, Jeffrey W. Kysar, James Hone. *Elastic and frictional properties of graphene*. Basic Solid State Physics. **246**, 2562-2567 (2009).
- [30] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang. *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **35**, 52-71 (2010).
- [31] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S. J. Kim. *The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon **53**, 38-49 (2013).
- [32] J. Yang, Y. Zhou, L. Sun, N. Zhao, C. Zang, X. Cheng. *Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films*. Appl. Surf. Sci. **258**, 5056-5060 (2012).
- [33] R. Peng-Gang, Y. Ding-Xiang, J. Xu, C. Tao, L. Zhong-Ming. *Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate*. Nanotechnology **22**, 055705 (2011).
- [34] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance*. Adv. Funct. Mater. **19**, 1987-1992 (2009).
- [35] <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [36] J. Hae Kyung, Y. Cheolsoo, K. Bong Soo, K. Ki-jeong. *Valence band of graphite oxide*. Europhys. Lett. **92**, 37005 (2010).

- [37] V. Dhand, K. Yop Rhee, H. Ju Kim, and D. Ho Jung. *A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends*. J. Nanomaterials 763953 (2013),
- [38] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, and V. Yu. *Experimental Review of Graphene*. Int. Schol. Res. Net., 501586 (2012).
- [39] V.C. Sanchez, A. Jackhak, R.H. Hurt, A.B. Kane. *Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review*. Chem Res Toxicol **25**, 15–34(2011)
- [40] L. Feng and Z. Liu. *Graphene in biomedicine: opportunities and challenges*. Nanomedicine **6**, 317-324 (2011).
- [41] S. Shi,† F. Chen, E. B. Ehlerding, and W. Cai. *Surface Engineering of Graphene-Based Nanomaterials for Biomedical Applications*. Bioconjugate Chem. **25**, 1609-1619 (2014).
- [42] J. Wang, Y. Hernandez, M. Lotya, J. N. Coleman, and W. J. Blau. *Broadband Nonlinear Optical Response of Graphene Dispersions*. Adv. Mat. **21**, 2430-2435 (2009).
- [43] M. Feng, H. Zhan, and Y. Chen. *Nonlinear optical and optical limiting properties of graphene families*. Appl. Phys. Lett. **96**, 033107 (2010).
- [44] X. L. Zhang, Z. B. Liu, X. C. Li, Q. Ma, X. D. Chen, J. G. Tian, Y. F. Xu, Y. S. Chen *Transient thermal effect, nonlinear refraction and nonlinear absorption properties of graphene oxide sheets in dispersion*. Opt. Express **6**, 7511-7520 (2013).
- [45] N.Mehraban and H. S. Freeman. *Developments in PDT Sensitizers for Increased Selectivity and Singlet Oxygen Production*, Materials **8**, 4421-4456 (2015).
- [46] B. Tian , C. Wang , S. Zhang , L. Z. Feng , Z. Liu. *Photothermally enhanced photodynamic therapy delivered by nano-graphene oxide*. ACS Nano **5**,7000-7009 (2011).
- [47] Y. Li, H. Dong, Y. Li, D. Shi. *Graphene-based nanovehicles for photodynamic medical therapy*, Int. J. Nanomedicine **10**, 2451-2459 (2015).

- [48] Z. Li, W. Zhang, Q. Zhao, H. Gu, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, and X. Fan. *Eosin Y Covalently Anchored on Reduced Graphene Oxide as an Efficient and Recyclable Photocatalyst for the Aerobic Oxidation of α -Aryl Halogen Derivatives*. ACS Sustainable Chem. Eng. **3**, 468-474 (2015).
- [49] Z. Mou, Y. Dong, S. Li, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S. Wang. *Eosin Y functionalized graphene for photocatalytic hydrogen production from water*. Int. J. Hydrog. Ener. **36**, 8885-8893 (2011).
- [50] J. L. Benítez and D. Mendoza. *Modulation of the optical transmittance in multilayer graphene by an electrical signal*. App. Phys. Lett. **103**, 083116 (2013).
- [51] Z. Qiao, C. Qin, Y. Gao, G. Zhang, R. Chen, L. Xiao and S. Jia *Modulation of the optical transmittance in monolayer graphene oxide by using external electric field*. Scientific Rep. **5**, 14441 (2015).