

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Sara Machado Queiroz

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
NANOFOLHAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL**

Belo Horizonte

Maio 2021

UFMG/ICEx/DQ. 1.445

D. 786

Sara Machado Queiroz

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
NANOFOLHAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Mestre em Química.

Orientador: Prof<sup>a</sup>: Glaura Goulart Silva

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

Q384p Queiroz, Sara Machado  
2021       Preparação, caracterização e aplicação de nanofolhas  
D       de nitreto de boro hexagonal [manuscrito] / Sara Machado  
      Queiroz. 2021.  
      [xxiii], 112 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Nitreto de boro -  
Teses. 3. Nanotecnologia - Teses. 4. Estabilidade -  
Dispersão - Teses. 5. Grafeno - Teses. I. Silva, Glaura  
Goulart, Orientadora. II. Título.

CDU 043

Elaborada por Sérgio Ferreira da Silva - CRB6-2719.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Preparação, Caracterização e Aplicação de Nanofolhas de Nitreto de Boro Hexagonal"**

**Sara Machado Queiroz**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora  
UFMG

Dra. Clascídia Aparecida Furtado  
CDTN/CNEN

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado  
UFMG

Belo Horizonte, 11 de maio de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva**, Professora do Magistério Superior, em 11/05/2021, às 13:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543 de 13 de novembro de 2020](#).



13/05/2021

SEI/UFMG - 0709046 - Folha



Documento assinado eletronicamente por **Cláscidia Aparecida Furtado, Usuário Externo**, em 12/05/2021, às 19:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 13/05/2021, às 09:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 0709046 e o código CRC 237DB58B.

Referência: Processo nº 23072.222956/2021-55

SEI nº 0709046

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, ao meu marido Ricardo, pelo apoio e incentivo dados para que eu fosse em busca deste sonho. Todo o suporte, coragem, carinho, segurança e cuidado com nossa família fizeram toda a diferença.

Aos meus filhos, tesouros, que me motivam todos os dias a ser uma pessoa melhor.

Aos meus pais: minha mãe pela educação, pelo exemplo de força e determinação, pelo amor incondicional a todo momento em minha vida; ao meu pai, por ser um exemplo e um mentor profissional e por indicar, com clareza, os caminhos a serem percorridos e as escolhas a serem feitas. Um professor nato.

Aos meus avós, em especial ao meu avô, Leônidas Machado Magalhães (*in memoriam*), exemplo máximo de minha vida, meus valores e minha base.

Ao professor Bernardo Lages Rodrigues que me recebeu, entendeu meu perfil e minhas aspirações e me apresentou para minha querida orientadora: Profa. Glaura Goulart Silva.

À Profa. Glaura, por me receber de braços abertos no Depto. de Química e no CTNano, concedendo-me essa oportunidade, dedicando-se e orientando o meu trabalho, ensinando-me com sua experiência, competência e empatia, apresentando-me novas possibilidades e estimulando-me a me desempenhar da melhor forma.

Aos professores do Depto. de Química, que me proporcionaram aulas e discussões incríveis e me lembraram como é bom estudar e cuidar do conhecimento.

Ao grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, em especial ao Felipe Medeiros e ao Jesús Nuncira, pela grande contribuição nos experimentos e ensaios e pelas discussões técnicas. Vocês enriqueceram e contribuíram de forma substancial ao presente estudo e ao meu conhecimento.

Aos supervisores Cláudia Vasconcelos, Vinícius Gomide, Marcos Daniel, Felipe Ferreira e, por todo o suporte durante todo o Mestrado, em especial à Cláudia pelo cuidado com o trabalho de escrita da dissertação e por todas as horas dedicadas a me ensinar.

À equipe da frente de caracterizações, Carlos Viana, Luiza De Lazari e Tiago Campolina, pelas análises, discussões e todo o pronto suporte.

Aos colegas dos laboratórios de Química e de Polímeros, pela agradável convivência e colaboração.

À equipe da frente de Cimento, Raquel Gonçalves e Tarcizo Cruz, pelo apoio e disponibilização dos equipamentos.

À equipe da frente de Síntese, Thiago Cunha, Wander e Cláudio, pela ajuda na produção dos híbridos e disponibilização dos equipamentos.

A toda equipe do CTNano pelas discussões científicas e pela convivência prazerosa.

Aos profissionais do Centro de Microscopia, em especial ao Henrique (MEV), Maurício (AFM) e Érico e Rodrigo (MET), pelas imagens e pelas discussões.

Ao CNPq, órgão de fomento que me concedeu a bolsa de estudos.

Aos membros da banca, Dra. Clascidia Aparecida Furtado, Dra. Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos, Dra. Hállen Daniel Rezende Calado e Dr. Guilherme Ferreira de Lima, pela pronta disponibilidade, boas discussões e contribuições para melhorias do trabalho.

A todos meus amigos e familiares que, de alguma forma, me deram e me dão suporte e carinho ao longo de minha vida.

“A mais bela coisa que podemos vivenciar é o mistério. Ele é fonte de qualquer arte verdadeira e qualquer ciência. Aquele que desconhece esta emoção, aquele que não para mais para pensar e não se fascina, está como morto: seus olhos estão fechados”.

Albert Einstein

## RESUMO

Materiais bidimensionais tornaram-se um tópico de grande interesse nos últimos anos em função de suas propriedades promissoras e de suas possibilidades de aplicação. Desde a primeira vez que grafeno foi isolado, cada vez mais materiais bidimensionais chegam à comunidade científica como objeto de pesquisa. Dentre os materiais bidimensionais que tem recebido grande destaque entre a comunidade científica estão as nanofolhas de Nitreto de Boro hexagonal (h-BNNS). O Nitreto de Boro hexagonal (h-BN) é um composto com átomos de Nitrogênio (N) e Boro (B) ligados, intercaladamente, em um arranjo hexagonal no plano basal. Os átomos de B e N são alternadamente empilhados diretamente sobre os outros nas camadas atômicas adjacentes. h-BN é quase transparente, com importantes propriedades ópticas, isolante elétrico, termicamente e quimicamente estável, além de apresentar uma boa resistência à oxidação em altas temperaturas (até ~800°C). De acordo com a rota escolhida, o h-BN pode ser obtido no formato de nanofolhas, nanotubos, nanofitas entre outros. Em especial, as h-BNNS apresentam propriedades mecânicas e térmicas semelhantes ao seu isoeletrônico, o grafeno. No entanto, as ligações entre B e N assumem um caráter parcialmente iônico em toda folha pela sua eletronegatividade diferente, resultando em propriedades específicas das h-BNNS. Por possuírem propriedades complementares ao Óxido de Grafeno (GO), tais como serem isolantes elétricas e terem estabilidade térmica e química, principalmente em ambientes oxidantes, h-BNNS podem ser utilizadas para formar híbridos com o GO com condutividade elétrica controlável e maior resistência à degradação em altas temperaturas, abrindo as suas possibilidades de aplicação. Uma outra possibilidade é a funcionalização ou passivação das h-BNNS por diferentes espécies químicas. Dentre os grupos utilizados para funcionalizar o h-BN, a hidroxila desperta grande interesse por conferir ao material propriedades tais como grande estabilidade, boa dispersibilidade em água e outros solventes orgânicos, facilitando sua incorporação em matrizes e resultando em boas perspectivas de aplicação. Além disso, espera-se que a introdução desses grupos funcionais seja suficiente para superar as forças de van der Waals e as interações entre as camadas adjacentes de h-BN, resultando na sua esfoliação. No presente trabalho, foi preparado h-BN funcionalizado (h-BN-OH) e esfoliado (h-BNNS-OH) por métodos já reportados na literatura e por diferentes associações destes. Três métodos de funcionalização foram utilizados para se obter o h-BN-OH: a) **refluxo por 24hs em NaOH(aq)**, b) **aquecimento em autoclave em NaOH(aq) por 2 hs a 180°C**, variando-se a proporção h-BN x NaOH, c) **moagem de bolas em NaOH(aq)**, variando-se o tempo de moagem, o número e o tamanho das esferas e d) **combinação dos métodos b e c**. Após obtenção do h-BN-OH pelos métodos descritos, o material com melhor resultado de estabilidade coloidal foi esfoliado. A esfoliação do h-BN-OH foi realizada por métodos mecanoquímicos (*top-down*), a saber: a) **esfoliação líquida em IPA(aq) a 25% V V<sup>-1</sup> por sonicação**, b) **moagem de bolas de alta energia adaptada em meio básico (NaOH(aq) a 2 mol L<sup>-1</sup>)** e c) **combinação desses métodos**, com o objetivo de promover uma dispersão mais estável das h-BNNS-OH em IPA(aq). A rota otimizada de obtenção das h-BNNS-OH foi, então, determinada. Para tanto, o material obtido foi caracterizado quanto à qualidade, morfologia e topografia das folhas, estabilidade das dispersões, grau de funcionalização e características químicas e estruturais. Como resultado, foram obtidas nanofolhas com aproximadamente 10 a 30 nm de espessura e com grau de funcionalização menor que 1%. As dispersões em IPA(aq) mostraram grande estabilidade macroscópica e excelente comportamento coloidal ao longo do tempo. Foi obtido h-BNNS entre 25 e 34 camadas, com rendimento de 36,7%, um bom balanço entre requerimentos técnicos por meio de um processo prático. Utilizando-se a melhor amostra das h-BNNS obtidas, foram preparados híbridos com GO por processos dois processos diferentes e os materiais foram avaliados quanto à estabilidade térmica e morfologia. Um ganho de temperatura de máxima taxa de degradação de 35°C em relação ao GO foi observado.

**Palavras-chave:** preparação de h-BNNS; funcionalização; esfoliação mecanoquímica; esfoliação química; OH<sup>-</sup>; híbrido GO/h-BNNS; estabilidade de dispersão.

## ABSTRACT

Two-dimensional materials have become a topic of great interest in recent years due to their promising properties and application possibilities. Since the first-time graphene was obtained, more and more two-dimensional materials became an object of research among the scientific community. Among the two-dimensional materials that received great prominence on the scientific community, the hexagonal boron nitride nanosheets (h-BNNS) can be mentioned. Hexagonal Boron Nitride (h-BN) is a compound with Nitrogen (N) and Boron (B) atoms alternated in a hexagonal arrangement in the basal plane. The B and N atoms are alternately stacked directly on top of each other in adjacent atomic layers. H-BN is nearly transparent, with important optical properties, electrically insulating, thermally and chemically stable, and exhibits good oxidation resistance at high temperatures (up to  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ). According to the chosen route, h-BN can be obtained as nanosheets, nanotubes, nanoribbons, and others. In particular, h-BNNS exhibit mechanical and thermal properties similar to their isoelectronic counterpart, the graphene. However, the bonds between B and N take on a partially ionic character throughout the sheet due to their different electronegativity, resulting in specific properties of h-BNNS. Thanks to their complementary properties to graphene oxide (GO), such as being electrical insulator and having thermal and chemical stability, especially in oxidizing environments, h-BNNS can be used to build hybrids with GO with controllable electrical conductivity and greater resistance to degradation at high temperatures for the obtained compound and thus increasing its application possibilities. Another possibility is the functionalization or passivation of h-BNNS by different chemical species. Among the groups used to functionalize h-BN, hydroxyl groups bring great interest once they result in properties to material such as great stability, good dispersibility in water and in other solvents, allowing its incorporation in matrices and leading to good application perspectives. Moreover, it is expected that the introduction of these functional groups is sufficient to overcome van der Waals forces and interactions between adjacent h-BN layers, resulting in its exfoliation. In the present work, functionalized (h-BN-OH) and exfoliated (h-BNNS-OH) h-BN was prepared by methods already reported in the literature and by different associations of these. Three functionalization methods were used to obtain h-BN-OH: a) **reflux for 24 hours in NaOH(aq)**, b) **chemical treatment under heating in autoclave in NaOH(aq) medium for 2 hours at  $180^{\circ}\text{C}$** , varying the h-BN x NaOH ratio, c) **ball milling in NaOH(aq) medium**, varying the milling time, number and size of balls, and d) **combination of methods b and c**. After obtaining h-BN-OH by the described methods, the material with the highest colloidal stability result was exfoliated. Exfoliation of h-BN-OH was performed by top-down methods, namely: a) **liquid exfoliation in 25% V V<sup>-1</sup> isopropyl alcohol aqueous solution (IPA(aq)) by sonication**, b) **adapted high-energy ball milling in basic medium (NaOH(aq) at 2 mol L<sup>-1</sup>)** and c) **combination of these methods**, aiming to promote a more stable dispersion of h-BNNS-OH in IPA(aq). The optimized route to obtain h-BNNS-OH was then determined. In order to determine the optimum process condition, the material obtained was characterized regarding the quality, morphology and topography of the sheets, stability of the dispersions, degree of functionalization and chemical and structural characteristics. As a result, nanosheets were obtained with approximately 10 to 30 nm thick and with a functionalization degree of less than 1%. The dispersions in IPA(aq) showed high macroscopic stability and excellent colloidal behavior over time. h-BNNS in the range of 25 and 34 layers were obtained, with a yield of 36,7%, a good balance between technical requirements through a practical process. Using the best obtained h-BNNS-OH sample, hybrids with GO were prepared by two different processes and the material was evaluated for thermal stability and morphology. A maximum degradation rate temperature gain of  $35^{\circ}\text{C}$  relative to GO was observed.

**Keywords:** preparation of h-BNNS; functionalization; mechanical-chemical exfoliation; chemical exfoliation; OH-; GO/h-BNNS hybrid; dispersion stability.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Rede Hexagonal de Nitreto de Boro (h-BN). Exibe empilhamento AAA em que B e N são empilhados, alternadamente, uns sobre os outros. Adaptado de: (ALEM, N. et al, 2009) [39] (b) Rede Hexagonal de Grafite. Empilhamento ABA, deslocada de meio hexágono. Adaptado de: (Researchgate.net) [41] ..... 6
- Figura 2: Modelos estruturais de nitreto de boro: (a) Empacotamento 3D intercamadas do h-BN, (b) nanofolha de BN com bordas em ziguezague e em formato de braço de cadeira, bastante semelhante ao grafeno. Adaptado de: (DAS, S. et al, 2014) [34]..... 6
- Figura 3: Métodos mecanoquímicos (*top-down*) e químicos (*botton-up*) para síntese de nanopartículas. Adaptado de: (Zielonka, A. and Klimek-Ochab, M., 2017) [49]..... 9
- Figura 4: Diagramas esquemáticos e imagens correspondentes obtidas por SEM do mecanismo de esfoliação de h-BN: (a,d) Corte de folhas de h-BN pela reação com íons OH<sup>-</sup>, (b,e) Folhas finas e enroladas de h-BN descascadas da superfície externa do h-BN pela força de cisalhamento das bolas de moagem; (c,f) h-BNNS-OH esfoliadas. Adaptado de: (Lee, D. et al, 2015) [20]..... 11
- Figura 5: Mecanismo esquemático da esfoliação do h-BN a h-BNNS e da funcionalização a h-BNNS-OH. Adaptado de: (Bay, Y. et al, 2020 ) [10] ..... 12
- Figura 6: A foto mostra o efeito Tyndall em soluções com diferentes composições das micelas poliméricas de poli (estireno) -b- poli (óxido de etileno) (PS-b-PEO): (i) PS-b-PEO dissolvido em tetraidrofurano (THF), (ii) PS-b-PEO dissolvido em H<sub>2</sub>O misturado com 4% THF, e (iii) PS-b-PEO dissolvido em H<sub>2</sub>O misturado com 4% THF + dihidrogenotetracloropaladato (II) (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>). Adaptado de: (Li, C., 2019) [78] ..... 13
- Figura 7: Representação esquemática que exemplifica o processo de obtenção de um híbrido no plano de grafeno / h-BN. Etapas: preparação de filme de h-BNNS por método deposição química em fase vapor (CVD); corte parcial da nanofolha de h-BN por íons argônio de forma a resultar em caminhos pré-determinados; subsequente crescimento de grafeno por CVD nas regiões cortadas. (Adaptado de: Liu, Z. et al, 2013) [90]..... 17
- Figura 8: Ilustração esquemática da obtenção do híbrido de r-GO / h-BN. A interação entre os cátions AB e o oxigênio carregado negativamente do GO resultam na formação do híbrido de r-GO / h-BN. Adaptado de: (Kang, Y. et al, 2016) [35] ..... 18

Figura 9: Fluxograma de processo da FASE I.....	21
Figura 10: Fluxograma de processo da FASE II: (a) amostras preparadas em moinho de bolas, em 4 condições diferentes de tempo; (b) amostras preparadas em autoclave em 4 condições diferentes de concentração.....	24
Figura 11: (a) Moinho de bolas 8000M Mixer/Mill da marca Spex e (b) Kit de carbeto de tungstênio - 8004 .....	25
Figura 12: (a) autoclave de aço inox e recipiente e anel de vedação de teflon e (b) forno mufla. ....	26
Figura 13: Fluxograma de processo da FASE III: (a) amostras preparadas em moinho de bolas, em 2 concentrações de h-BN em NaOH; (b) amostras preparadas em autoclave em 2 concentrações de h-BN em NaOH.....	27
Figura 14: Kit 8007 de Aço inox utilizado no moinho de bolas. ....	28
Figura 15: Fluxograma de processo da Fase IV: comparação entre h-BN comercial, h-BN funcionalizado em autoclave e funcionalização do h-BN realizada por associação dos processos de autoclave e moinho de bolas em diferentes tempos.....	29
Figura 16: Fluxograma de processo da FASE V: oito amostras de h-BN funcionalizadas e esfoliadas (h-BNNS-OH) a partir de diferentes associações dos processos de autoclave, moinho de bolas e sonicação. Amostras são chamadas PI, Pia, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb, PIIc. ....	31
Figura 17: Curvas TG de % de perda de massa e sua respectiva primeira derivada para o h-BN comercial e o h-BN-OH produzido por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas. ....	41
Figura 18: Espectros FTIR das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH produzido por refluxo e NaOH(aq) por 24 horas. ....	42
Figura 19: Difratoograma obtido por XRD das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH produzido por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas. ....	43
Figura 20: Espectros Raman das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH produzido por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas. ....	44



Figura 21: (a) Índice de polidispersão; (b) diâmetro hidrodinâmico e (c) potencial zeta das amostras preparadas por refluxo em NaOH(aq) – h-BN-OH (F) e em três etapas de esfoliação em ultrassom h-BNNS-OH (S1, S2 e S3), dispersas em solução aquosa de isopropanol a 100 ppm e a concentrações maiores, de acordo com a amostra. ....	46
Figura 22: Imagens obtidas por TEM para amostras dispersas a 100 ppm em IPA(aq) de (a) h-BN comercial e (b) h-BN-OH funcionalizado por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas.....	48
Figura 23: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da: (a) amostra h-BNNS-OH S1 resultante da primeira etapa de esfoliação do h-BN-OH; (b) amostra h-BNNS-OH S2 resultante da segunda etapa de esfoliação do h-BN-OH e (c) amostra h-BNNS-OH S3 resultante da terceira etapa de esfoliação do h-BN-OH. ....	49
Figura 24: Imagens e perfis topográficos das amostras de h-BNNS-OH após cada etapa de esfoliação em banho de ultrassom, dispersas em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica (a) h-BNNS-OH S1; (b) h-BNNS-OH S2 e (c) h-BNNS-OH S3. ....	50
Figura 25: Curvas TG de perda de massa % para as 4 amostras preparadas no moinho de bolas nos tempos de 15 minutos (M1), 30 minutos (M2), 1 hora (M3) e 1,5 horas (M4), respectivamente. ....	52
Figura 26: Curvas TG de perda de massa % para as 4 amostras preparadas em autoclave nas concentrações de 62,5 g mol <sup>-1</sup> (A1), 30,0 g mol <sup>-1</sup> (A2), 10,0 g mol <sup>-1</sup> (A3) e 3,3 g mol <sup>-1</sup> (A4), respectivamente. ....	53
Figura 27: Espectros EDS (representativo de toda a amostra) das amostras produzidas em moinho de bolas nos tempos de (a) 15 minutos (M1), (b) 30 minutos (M2), (c) 1 hora (M3) e (d) 1,5 horas (M4), respectivamente. ....	55
Figura 28: Espectros EDS (representativo de toda a amostra) das amostras produzidas em autoclave nas concentrações de (a) 62,5 g mol <sup>-1</sup> (A1), (b) 30,0 g mol <sup>-1</sup> (A2), (c) 10,0 g mol <sup>-1</sup> (A3) e (d) 3,3 g mol <sup>-1</sup> (A4), respectivamente. ....	56
Figura 29: Micrografias das quatro amostras produzidas em moinho de bolas nos tempos de (a) 15 minutos (M1), (b) 30 minutos (M2), (c) 1 hora (M3) e (d) 1,5 horas (M4), respectivamente, adquiridas por SEM. ....	57

Figura 30: Micrografias das quatro amostras produzidas em autoclave nas concentrações de (a) 62,5 g mol <sup>-1</sup> (A1), (b) 30,0 g mol <sup>-1</sup> (A2), (c) 10,0 g mol <sup>-1</sup> (A3) e (d) 3,3 g mol <sup>-1</sup> (A4), respectivamente, adquiridas por SEM. ....	58
Figura 31: Curvas TG de perda de massa % para as 4 amostras preparadas em autoclave e em moinho: A30, A10, M30 e M10.....	60
Figura 32: Espectros FTIR comparativos entre as amostras preparadas na FASE III (M30, M10, A30 e A10) e as amostras de h-BN comercial e h-BN-OH preparada na FASE I por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas. ....	62
Figura 33: Espectros EDS (soma de 3 pontos) das amostras produzidas em autoclave e moinho de bolas, nas concentrações de 30 g de h-BN por mol de NaOH e 10 g de h-BN por mol de NaOH (a) A30; (b) A10; (c) M30 e (d) M10.....	63
Figura 34: (a) Índice de polidispersão; (b) diâmetro hidrodinâmico e (c) potencial zeta das amostras preparadas em autoclave e em moinho de bolas, nas concentrações de 30 g de h-BN por mol de NaOH e 10 g de h-BN por mol de NaOH (A10, A30, M10 e M30), dispersas em IPA(aq) a 100 ppm.....	65
Figura 35: Estudo de estabilidade macroscópica das dispersões a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A30, A10, M30 e M10 no (a) 28° dia de repouso e no (b) 60° dia de repouso. ....	66
Figura 36: Micrografias obtidas por SEM das amostras preparadas (a) em autoclave a 30 g de h-BN por mol de NaOH (A30); (b) em autoclave a 10 g de h-BN por mol de NaOH (A10); (c) em moinho a 30 g de h-BN por mol de NaOH (M30) e (d) em moinho a 10 g de h-BN por mol de NaOH (A10), dispersas em IPA(aq) a 100 ppm. ....	67
Figura 37: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E, quanto ao seu DH. ....	69
Figura 38: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E, quanto ao seu PDI. ....	70
Figura 39: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E, quanto ao seu PZ.....	71

Figura 40: Estudo de estabilidade macroscópica das dispersões a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E no (a) 28° dia de repouso e no (b) 60° dia de repouso. ....	72
Figura 41: Curvas TG de perda de massa % para as duas amostras preparadas pelos processos I (moinho + autoclave) e II (autoclave + moinho): PI e PII.....	73
Figura 42: Espectros FTIR das duas amostras preparadas pelos processos I (moinho + autoclave) e II (autoclave + moinho): PI e PII.....	74
Figura 43: Espectros Raman das duas amostras preparadas pelos processos I (moinho + autoclave) e II (autoclave + moinho): PI e PII.....	75
Figura 44: Espectros EDS (soma de 3 pontos) das duas amostras preparadas pelos processos (a) I (moinho + autoclave) e (b) II (autoclave + moinho): PI e PII. ....	76
Figura 45: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc, quanto ao seu DH. O gráfico superior é apresentado com uma única escala em Y e o gráfico inferior é apresentado em escalas de Y diferentes. ....	77
Figura 46: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc, quanto ao seu PDI. O gráfico superior é apresentado com uma única escala em Y e o gráfico inferior é apresentado em escalas de Y diferentes. ....	78
Figura 47: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc, quanto ao seu PZ. O gráfico superior é apresentado com uma única escala em Y e o gráfico inferior é apresentado em escalas de Y diferentes. ....	79
Figura 48: Estudo de estabilidade macroscópica das dispersões a 200 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc no (a) 28° dia de repouso e no (b) 48° dia de repouso.....	80
Figura 49: Micrografias obtidas por SEM das amostras (a) PI, (b) PII, (c) PIIa, (d) PIIb e (e) PIIc, dispersas em IPA(aq) a 100 ppm.....	82

Figura 50: Análise estatística das dimensões: diâmetro médio, diâmetro maior e diâmetro menor realizada a partir das imagens de cerca de 80 partículas da amostra PIIa obtidas por SEM.....	83
Figura 51: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 80 partículas da amostra PIIb obtidas por SEM.....	84
Figura 52: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 80 partículas da amostra PIIc obtidas por SEM.....	84
Figura 53: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PI. ....	85
Figura 54: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PII. ....	86
Figura 55: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PIIa. ....	87
Figura 56: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PIIb. ....	88
Figura 57: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PIIc.....	89
Figura 58: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 50 partículas da amostra PIIa obtidas por TEM.....	90
Figura 59: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 60 partículas da amostra PIIb obtidas por TEM.....	90
Figura 60: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 60 partículas da amostra PIIc obtidas por TEM.....	91
Figura 61: Imagem e perfil topográfico da amostra PI, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.....	91
Figura 62: Imagem e perfil topográfico da amostra PII, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.....	92
Figura 63: Imagem e perfil topográfico da amostra PIIa, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.....	92
Figura 64: Imagem e perfil topográfico da amostra PIIb, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.....	92

Figura 65: Imagem e perfil topográfico da amostra PIIc, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.....	93
Figura 66: Análise estatística da espessura e dimensão lateral realizada a partir das imagens e topografias de 2 partículas da amostra PIIa (a); 34 partículas da amostra PIIb (b); e 5 partículas da amostra PIIc (c) partículas da amostra PIIc obtidas por AFM. ....	93
Figura 67: Micrografias obtidas por SEM da amostra do híbrido de h-BNNS-OH e GO obtida por gotejamento.....	96
Figura 68: Espectros Raman comparativos do h-BNNS-OH (amostra PIIc), do GO e do híbrido obtido por gotejamento. ....	97
Figura 69: Híbrido do h-BNNS-OH (PIIc) e do GO obtido por <i>dip coating</i> sobre lâmina de vidro. ....	98
Figura 70: Curvas TG de perda de massa % para o h-BNNS-OH (amostra PIIc), o GO e o híbrido obtido por <i>dip coating</i> .....	98
Figura 71: Espectros FTIR comparativos entre o h-BNNS-OH (amostra PIIc), o GO e o híbrido obtido por <i>dip coating</i> .....	99
Figura 72: Representação esquemática de possível interação entre h-BN e GO.....	101
Figura 73: Esquema proposto para as interações entre h-BNNS e GO em seu híbrido. ....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE I.....	22
Tabela 2: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE II.....	27
Tabela 3: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE III.....	29
Tabela 4: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE IV .....	30
Tabela 5: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE V. ....	32
Tabela 6: Massas medidas em cada etapa de sonicação de h-BN-OH em solução aquosa de álcool isopropílico 25% v/v com respectivos rendimentos calculados. (Massa de material oriundo do refluxo, h-BN-OH, inicial: 0,1026 g).....	39
Tabela 7: Perda de massa % entre 100°C e 450°C registrada pela TGA para o h-BN comercial e para as 8 amostras produzidas em moinho de bolas e autoclave. ....	54
Tabela 8: Perda de massa % entre 100°C e 450°C registrada pela TGA para as 4 amostras produzidas em moinho de bolas e autoclave. ....	61
Tabela 9: Massas medidas e calculadas em cada etapa do processo de obtenção de PIIc. ....	94
Tabela 10: Rendimentos dos processos de obtenção da amostra PIIc. ....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

h-BN – Nitreto de Boro hexagonal

h-BN-OH – Nitreto de Boro hexagonal funcionalizado com grupos hidroxila

h- BNNS – Nanofolhas de Nitreto de Boro hexagonal

h-BNNS-OH – Nanofolhas de Nitreto de Boro hexagonal funcionalizadas com grupos hidroxila

IPA – Álcool Isopropílico (Isopropanol)

IPA(aq) – Solução aquosa de álcool isopropílico

NaOH – Hidróxido de sódio

NaOH(aq) – Solução aquosa de hidróxido de sódio

G - Grafeno

GO – Óxido de Grafeno

r-GO – Óxido de Grafeno reduzido

BCN – Híbrido h-BN/G no plano

BN-G – Híbrido h-BN/G lamelar

XRD - Difractometria de raios X (do inglês *X-Ray Diffraction*)

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

AFM - Microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês *Transmission Electron Microscopy*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy*)

DLS - Espalhamento dinâmico de luz (do inglês *Dynamic Light Scattering*)

DH – Diâmetro Hidrodinâmico

PDI - Índice de polidispersão (do inglês *Polydispersity Index*)

ELS – Espalhamento de luz eletroforético (do inglês *Electrophoretic Light Scattering*)

PZ - Potencial Zeta

## SUMÁRIO

Agradecimentos.....	vi
Resumo .....	ix
Abstract .....	x
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xviii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xix
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 NANOMATERIAIS BIDIMENSIONAIS .....	5
2.2 Nitreto de boro hexagonal – h-BN.....	5
2.3 Nanofolhas de nitreto de boro hexagonal – h-BNNS.....	7
2.4 Métodos de síntese de h-BNNS: MÉTODOS MECANOQUÍMICOS X MÉTODOS QUÍMICOS.....	8
2.5 h-BNNS – funcionalização com grupo OH <sup>-</sup> .....	10
2.6 Estabilidade da dispersão.....	12
2.7 Rendimentos e grau de esfoliação.....	14
2.8 Híbridos grafeno, óxido de grafeno e nitreto de boro .....	14
2.8.1 Características e aplicações do híbrido de grafeno e derivados e h-BNNS ....	14
2.8.2 Métodos de obtenção do híbrido.....	16
3 Objetivos.....	19
3.1 Objetivo Geral.....	19



3.2	Objetivos Específicos .....	19
4	Parte Experimental .....	20
4.1	Esfoliação e funcionalização de nitreto de boro hexagonal (h-BN) em nanofolhas de nitreto de boro hexagonal hidroxiladas (h-BNNS-OH) .....	20
4.1.1	Materiais e métodos .....	20
4.1.2	Caracterização .....	34
4.2	Obtenção de híbrido de óxido de grafeno (GO) e h-BNNS .....	36
4.2.1	Materiais e métodos .....	36
4.2.2	Caracterização .....	37
5	Resultados e Discussão .....	39
5.1	Esfoliação e funcionalização de nitreto de boro hexagonal (h-BN) em nanofolhas de nitreto de boro hexagonal hidroxiladas (h-BNNS-OH) .....	39
5.1.1	FASE I - Funcionalização e esfoliação de h-BN em h-BNNS-OH por refluxo em NaOH seguido por banho de ultrassom .....	39
5.1.2	FASE II – Comparação de processos de funcionalização de h-BN com grupos OH-: Autoclave x Moinho de bolas.....	51
5.1.3	FASE III – Comparação das condições ótimas de processo de Moagem e Autoclave -estabilidade da dispersão.....	59
5.1.4	FASE IV - Associação de processos já testados para obtenção de amostras com maior estabilidade e maior grau de funcionalização.....	68
5.1.5	FASE V – Variação da ordem dos processos Moinho e Autoclave a partir da amostra ótima da FASE IV e associação à sonicação .....	72
5.2	Obtenção de híbrido de óxido de grafeno (GO) e h-BNNS .....	95
5.2.1	Gotejamento .....	95
5.2.2	<i>Dip Coating</i> .....	97

6	Conclusões.....	102
7	Referências Bibliográficas .....	104

# 1 INTRODUÇÃO

A inovação e o desenvolvimento de novos materiais sempre estiveram presentes na evolução da civilização humana. Por motivações diversas, seja por uma demanda de mercado, pela perpetuação de um negócio, pela adaptação à realidade de uma cultura, por um maior conforto ou segurança ou até mesmo pela manutenção da sua sobrevivência, o homem cria alternativas, utilizando-se dos recursos disponíveis. Neste contexto, a nanotecnologia, em seu universo microscópico e suas inúmeras possibilidades de aplicação na ciência e indústria contemporâneas, tem todos os ingredientes para ser um promotor central da próxima revolução industrial [1].

A nanociência é a ciência que se dedica ao estudo e à caracterização estrutural das propriedades dos nanomateriais. Estes materiais organizados à nano-escala, independentemente da sua composição química e estrutura, apresentam dimensões características que podem chegar a algumas centenas de nm. Por fim, a nanotecnologia pode ser definida como a capacidade para construir materiais e dispositivos funcionais com base na manipulação controlada de matéria em escala nanométrica para aplicações tecnológicas específicas, explorando fenômenos físicos, químicos ou biológicos a essa escala. A nanotecnologia engloba nanomateriais com arranjos dimensionais diversos de sua estrutura, podendo ser adimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D), o que confere a esse nanomaterial propriedades e aplicações completamente diferentes [2]. Adicionalmente, materiais de mesma dimensão, mas com número de camadas e dimensões laterais diferentes, também exibem propriedades diferentes.

Dentre os nanomateriais, aqueles com as dimensões planares das nanofolhas 2D tem despertado grande interesse nos últimos anos [3], [4] principalmente em função das propriedades excepcionais relacionadas, por exemplo, à resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, baixa densidade e elevada área superficial, quando uma ou poucas camadas são obtidas [5]. Dentre os materiais 2D, o grafeno é o mais estudado, mas outros materiais lamelares como nitreto de boro hexagonal (h-BN), conhecido como “grafeno branco”, tem recebido destaque na comunidade científica [3]. A estrutura do h-BN consiste em uma rede com arranjo hexagonal dentro do plano lamelar, alternando-se átomos de B e N, ligados com hibridização  $sp^2$ . Os planos paralelos formados pelos hexágonos de h-BN são eclipsados (quando observados perpendicularmente), diferentemente do grafite, que possui esses planos paralelos formados pela rede de carbono (C) deslocados de meio hexágono [4]. O h-BN pode ser obtido em diversos formatos e dimensões como nanofolhas, nanotubos,

nanofitas, entre outros, dependendo da rota escolhida para seu processamento. As nanofolhas de nitreto de boro (h-BNNS), apesar de serem isoeletrônicas ao grafeno, apresentam características tais como um grande band-gap (5-6 eV) [6], são quase transparentes, apresentam, quando em dispersão, aspecto leitoso e têm grande estabilidade térmica e química em ambientes oxidativos. Essas características permitem que essas nanofolhas possam ser utilizadas de forma complementar ao grafeno, favorecendo o desenvolvimento de híbridos desse dois materiais com propriedades como condutividade elétrica controlável, capacidade de emissão de luz ultravioleta, estabilidade térmica, especialmente em ambiente oxidante e molhabilidade [7], [8]. As h-BNNS também têm sido utilizadas em óleos de motores a altas temperaturas sendo consideradas um bom aditivo para lubrificantes [9]–[11].

Vários métodos de síntese de grafeno inspiram a preparação de h-BNNS [6]. Duas categorias de obtenção de h-BNNS são reportadas na literatura. A primeira refere-se aos métodos mecanoquímicos (*top-down*), [13], [14] que baseiam-se em esfoliação (química ou mecânica) do h-BN de partida em nanofolhas. Os métodos deste tipo resultam em material com uma ou poucas camadas e podem ser escaláveis por serem conduzidos em condições de processo mais amenas, quando comparadas àquelas utilizadas nos métodos da segunda categoria: os químicos (*bottom-up*), como por exemplo temperatura e pressão ambientes e em meio a solventes não tóxicos e facilmente removíveis. No entanto, o caráter parcialmente iônico das ligações B-N no plano basal (em função da diferença de eletronegatividade entre esses átomos), associado às interações de van der Waals entre as camadas e às interações de caráter semi-iônico entre os átomos de boro (B) e nitrogênio (N) de camadas adjacentes (chamadas interações “*lip-lip*”) [15], [16] tornam a obtenção de h-BNNS por meio de separação das camadas de h-BN, bem como sua estabilidade após produção, mais difícil que a obtenção de grafeno [17]. Os métodos *bottom-up* são aqueles em que átomos são depositados por meio de reações químicas e/ou térmicas em um substrato de forma a sintetizar a nanoestrutura 2D.

Além dos métodos de preparação das h-BNNS, também é considerada de extrema importância a funcionalização do h-BN. Geralmente os grupos funcionalizantes inseridos são ligados à superfície mais externa do cristal de h-BN e intercalados entre as camadas. Quando a funcionalização ocorre em meio a um solvente, durante ou após uma reação, a força de solvatação induzida pela ligação dos grupos funcionais é suficiente para superar ambas as interações de van der Waals (dipolos instantâneos e induzidos) e as interações *lip-lip* (dipolos permanentes) entre as camadas, promovendo com maior facilidade a própria esfoliação do material [12]. Estudos recentes mostram que as propriedades do h-BN podem ser

consideravelmente modificadas por meio da funcionalização química [18], [19]. As h-BNNS funcionalizadas com grupamentos hidroxílicos (h-BNNS-OH), por exemplo, apresentam grande solubilidade em vários solventes [20]. A esfoliação em fase líquida [7], [21], a moagem em moinho de bolas [20], [22] de alta energia em meio básico de hidróxido de sódio (NaOH) e a sonicação em banho ou por ponta [20]–[22] são métodos *top-down* bastante investigados que resultam em h-BNNS-OH com grande estabilidade, fácil dispersão em solventes e boas perspectivas de aplicação [18], [25]–[27]. Entretanto, um dos grandes desafios envolvidos na produção das h-BNNS-OH envolve o rendimento da reação e a escalabilidade do processo [20], [28]–[30].

No presente trabalho, nanofolhas de nitreto de boro hexagonal quimicamente tratados com íons hidroxila foram preparadas a partir da combinação e otimização de metodologias já reportadas na literatura [7], [21], [22], [31], [32]. Após a definição da melhor rota e da concentração ideal dos reagentes envolvidos no processo, bem como o cálculo do rendimento desse processo, o material quimicamente tratado foi caracterizado por meio das técnicas de espectroscopia Raman, termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) de três pontos. O material esfoliado disperso foi avaliado durante 4 semanas quanto ao comportamento das dispersões por meio das técnicas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e Espalhamento de luz eletroforético (ELS) além do acompanhamento da estabilidade macroscópica das dispersões em repouso, por meio do efeito Tyndall. Além disso, o material foi caracterizado quanto à morfologia e à topografia através de técnicas de microscopia como microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de força atômica (AFM).

Finalmente, h-BNNS e óxido de grafeno (GO) foram utilizadas na formulação de um material híbrido [33]–[35] a fim de se avaliar o seu papel em termos de resistência térmica. Para tanto, este trabalho foi dividido em 7 capítulos. O presente capítulo refere-se à introdução do trabalho. O segundo capítulo apresenta uma breve revisão da literatura em que são abordadas as principais características e propriedades do h-BN e do grafeno, seu análogo isoeletrônico, bem como as metodologias de funcionalização, esfoliação e caracterização desses materiais. Neste capítulo também são abordados alguns materiais híbridos de h-BN, h-BNNS e h-BNNS-OH com o grafeno e seus derivados (GO e óxido de grafeno reduzido (r-GO)) bem como suas aplicações e potencialidades. No capítulo 3 são apresentados os objetivos do trabalho. Em seguida, no quarto capítulo, descrevem-se os materiais, equipamentos e todos os procedimentos executados, tanto na produção das h-BNNS, quanto

na produção do híbrido. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. No sexto capítulo são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros e, por fim, no capítulo 7, são listadas as referências bibliográficas utilizadas. Este trabalho de mestrado em Química – ênfase em físico-química – foi desenvolvido no CTNano/UFMG e no Departamento de Química da UFMG, sob orientação da Profa. Dra. Glaura Goulart Silva.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOMATERIAIS BIDIMENSIONAIS

A nanociência é a ciência que se dedica ao estudo e à caracterização das propriedades dos nanomateriais. Os nanomateriais são organizados à nano-escala, independentemente da sua composição química e estrutura e apresentam pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. A nanotecnologia pode ser definida como a capacidade para construir materiais e dispositivos funcionais com base na manipulação controlada de matéria em escala nanométrica para aplicações tecnológicas específicas, explorando fenômenos físicos, químicos ou biológicos a essa escala. A nanotecnologia engloba nanomateriais com arranjos dimensionais diversos de sua estrutura, podendo ser 0D, 1D, 2D e 3D, o que confere a esse nanomaterial propriedades e aplicações completamente diferentes [2]. Adicionalmente, materiais de mesma dimensão, mas com número de camadas e dimensões laterais diferentes, também exibem propriedades diferentes.

Um nanomaterial bidimensional (2D) é aquele cujas cargas livres estão imóveis em uma dimensão espacial, mas móveis em outras duas dimensões. Com isso, esses materiais 2D passam a apresentar propriedades e funcionalidades muito interessantes [36]. Dependendo da sua composição química e configuração estrutural, os materiais 2D podem ser metálicos, semimetálicos ou semicondutores [37]. Apesar de nanomateriais bidimensionais (2D) serem discutidos na literatura por muitas décadas, o interesse nesses materiais aumentou significativamente após o isolamento de folhas de grafeno com espessura de uma camada atômica e a descoberta de suas excelentes propriedades elétricas por Novoselov e colaboradores em 2004 [38]. Desde então, outros nanomateriais 2D tais como as nanofolhas de h-BN (nitreto de boro hexagonal) e vários dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) também despertaram atenção da comunidade científica graças às suas similaridades estruturais ao grafeno [12]. Esses materiais exibem propriedades físicas, químicas e mecânicas adequadas para aplicações eletrônicas, óticas, em compósitos e para estocagem de energia [36], [39].

### 2.2 NITRETO DE BORO HEXAGONAL – H-BN

O Nitreto de Boro hexagonal (h-BN) é um material com átomos de Nitrogênio e Boro ligados, intercaladamente, em um arranjo hexagonal no plano basal, com hibridização  $sp^2$ , formando uma rede com geometria que se assemelha a uma colmeia. Os átomos dentro do plano são ligados por fortes ligações covalentes e forças de Van der Waals unem as camadas adjacentes. A Figura 1 apresenta a rede hexagonal do h-BN que é composta por uma

configuração eclipsada entre as camadas, com átomos de B e N alternados. [36], [40]. A Figura 1 também mostra que a estrutura geral e o espaçamento atômico do h-BN e do grafite são muito similares. No h-BN, no entanto, os átomos de B e N são alternadamente empilhados diretamente sobre os outros nas camadas atômicas adjacentes, resultando em um empilhamento AAA, enquanto o grafite mantém uma estrutura Bernal deslocada de meio hexágono (ABA) [40]–[42].

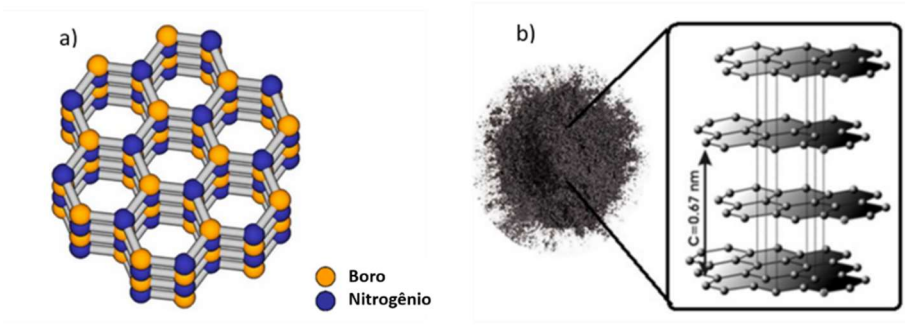


Figura 1: Rede Hexagonal de Nitreto de Boro (h-BN). Exibe empilhamento AAA em que B e N são empilhados, alternadamente, uns sobre os outros. Adaptado de: (ALEM, N. et al, 2009) [39] (b) Rede Hexagonal de Grafite. Empilhamento ABA, deslocada de meio hexágono. Adaptado de: (Researchgate.net) [41]

A Figura 2 apresenta modelos estruturais de nitreto de boro. Na Figura 2.a pode-se observar o empacotamento das camadas do h-BN, em que N se sobrepõe ao B (vice-versa) nas camadas adjacentes. A Figura 2.b apresenta a estrutura do plano basal do h-BN, equivalente ao seu isoeletrônico, o grafeno. Podem ser observadas as bordas em configuração ziguezague e em configuração braço de cadeira presentes nas h-BNNS.

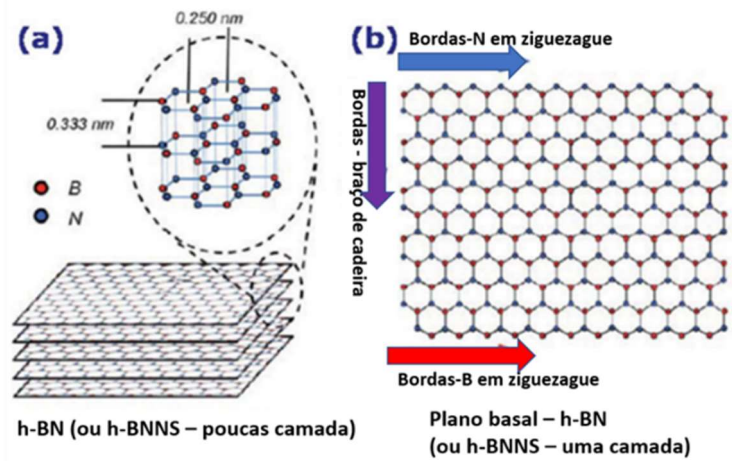


Figura 2: Modelos estruturais de nitreto de boro: (a) Empacotamento 3D intercamadas do h-BN, (b) nanofolha de BN com bordas em ziguezague e em formato de braço de cadeira, bastante semelhante ao grafeno. Adaptado de: (DAS, S. et al, 2014) [34]



## 2.3 NANOFOLHAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL – H-BNNS

Analogamente ao grafeno, seu isoeletrônico, as nanofolhas de Nitreto de Boro hexagonal (h-BNNS) são altamente termocondutivas, mecanicamente resistentes, lubrificantes e possuem grande área superficial específica. Tais propriedades estão relacionadas às suas fortes ligações covalentes sigma intracamadas e suas fracas interações – van der Waals – intercamadas [4]. Diferentemente do grafeno, em função do B e do N possuírem eletronegatividades diferentes, as tais ligações assumem um caráter parcialmente iônico em toda folha. Essa característica parcialmente iônica resulta em interações entre as camadas concêntricas adjacentes (camadas de BN vizinhas) chamadas interações “*lip-lip*”. Essas fortes interações resultam em uma dificuldade maior em se obter h-BNNS por meio de um processo de esfoliação, ou seja, pela separação das camadas de h-BN [7], quando se comparado à separação das camadas de grafite em nanofolhas de grafeno.

Há algumas propriedades óticas, elétricas e químicas que são específicas das h-BNNS e podem ser vantajosas para algumas aplicações. As h-BNNS são quase transparentes ou com aspecto leitoso, quando dispersas em um solvente. Apresentam-se como isolantes elétricos (*band gap* ~ 6 eV) [43], são termicamente e quimicamente estáveis, além de apresentarem uma boa resistência à oxidação em altas temperaturas (até ~800°C) [3], [44]. Essas propriedades são complementares e permitem que o h-BN possa ser associado ao grafeno, já utilizado em escala industrial, na formulação de materiais híbridos resultando em melhoria de propriedades e aumento das possibilidades de aplicação, como já apresentado anteriormente na literatura [34].

Finalmente, as h-BNNS apresentam ainda propriedades lubrificantes por terem baixo coeficiente de fricção [9], [10] e são utilizadas tanto na lubrificação sólida quanto na aditivação de óleos lubrificantes. Chen et al. [44] verificaram uma redução de 80-88% no coeficiente de fricção e na taxa de desgaste de revestimentos compostos de epóxi reforçados com híbrido de h-BN e dissulfeto de molibdênio (h-BN/MoS<sub>2</sub>), mantendo as suas propriedades tribológicas, em função do efeito sinérgico das duas nanopartículas e da formação de um filme transferência sobre a superfície deslizante. As h-BNNS são consideradas como um bom aditivo para lubrificantes [11] que podem ser utilizadas para aumentar a performance de óleos de motores que operam em condições extremas de contato [45], [46]. Essas propriedades somente são observadas nas h-BNNS, uma vez que as dispersões dessas partículas, quando estão em escala macro ou micro (*bulk*) de h-BN não são estáveis, o que limita sua aplicação potencial como aditivo em lubrificantes [25].

## 2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DE h-BNNS: MÉTODOS MECANOQUÍMICOS X MÉTODOS QUÍMICOS

As rotas sintéticas de obtenção de nanomateriais 2D dividem-se em duas categorias: (1) métodos mecanoquímicos (*top-down*) e (2) métodos químicos (*bottom-up*) [12], [47].

Os métodos químicos são aqueles em que átomos são depositados por meio de reações químicas e/ou térmicas em um substrato de forma a sintetizar a nanoestrutura 2D e, por utilizarem precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas, possibilitam maior controle sobre o processo. A síntese das nanopartículas nos métodos químicos se dá pela construção do material: átomo por átomo, molécula por molécula, cluster por cluster. As nanopartículas obtidas por esses métodos apresentam, em geral, menor número de defeitos, composição química mais homogênea e melhor organização da estrutura cristalina [47]. No entanto, tais métodos requerem, além de reagentes químicos, condições de crescimento severas, como elevada temperatura e vácuo, além de possuírem limitação na produção de nanofolhas em grande escala. Ademais, a diferença térmica entre o substrato (superfície aquecida onde o filme é depositado) e o filme favorece a presença de falhas e de impurezas devido ao processamento, aumentando a complexidade e o custo dos processos. No caso dos métodos químicos, as reações de síntese química e deposições térmica e química de vapor (CVD) [48] são mais populares [36].

Nos métodos mecanoquímicos, por outro lado, a aplicação de uma energia externa (mecânica, como por exemplo a de cavitação durante o processo de ultrassom) é responsável por isolar, por meio de um processo de esfoliação, uma ou poucas camadas atômicas do material de partida (*bulk*). Tais métodos correspondem a uma extensão dos métodos utilizados para obtenção de micropartículas. Os métodos mecanoquímicos fragmentam as partículas até que elas atinjam uma escala nanométrica por meio de técnicas (isoladas ou associadas) de clivagem mecânica, intercalação de íons e esfoliação líquida. As vantagens em relação aos métodos químicos estão relacionadas ao custo de processamento, à viabilidade de escala de processo, simplicidade e versatilidade, além de resultar em nanofolhas de alta qualidade. Por outro lado, não há um controle muito preciso do número e do tamanho lateral das camadas, o material pode ser gerado com imperfeições na estrutura superficial, o rendimento pode ser baixo e deve-se atentar à toxicidade e à dificuldade de remoção dos solventes utilizados no processo.

A Figura 3 apresenta esquematicamente a diferença de abordagem entre os métodos mecanoquímicos e químicos (*top-down* e *bottom-up*) para a síntese de nanopartículas.

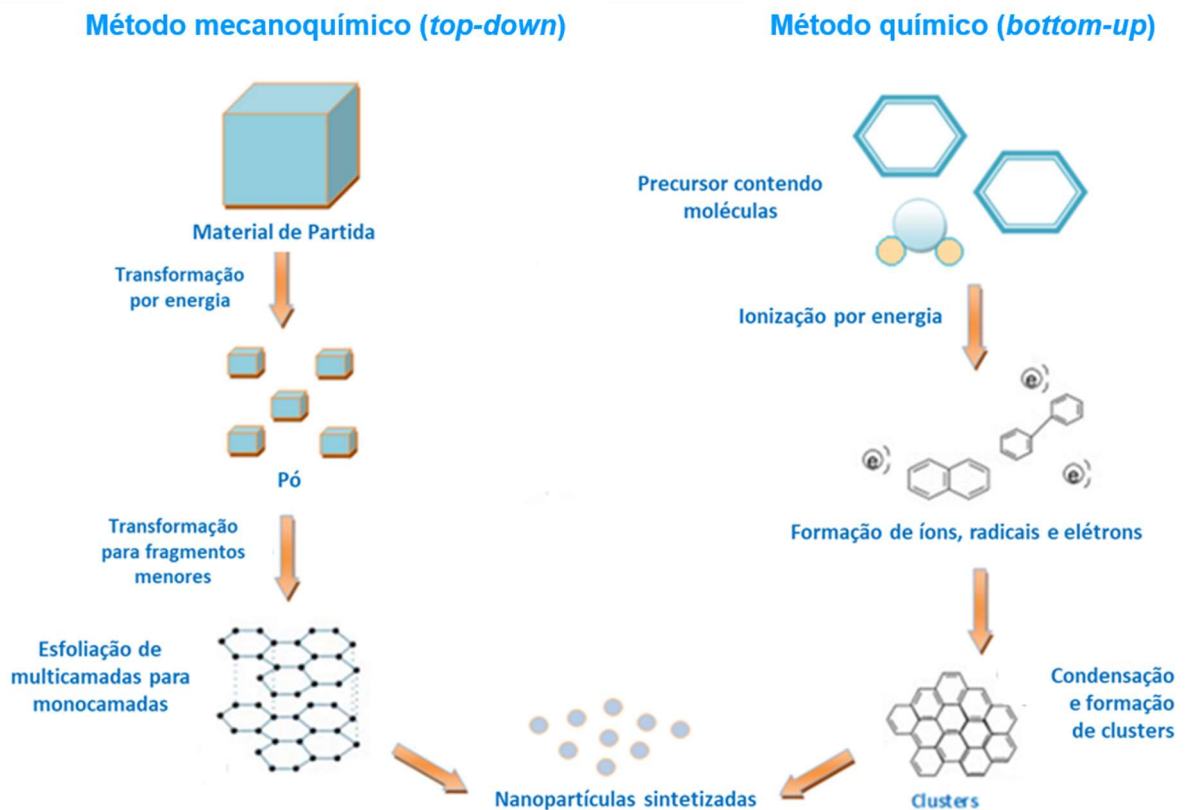


Figura 3: Métodos mecanoquímicos (*top-down*) e químicos (*bottom-up*) para síntese de nanopartículas. Adaptado de: (Zielonka, A. and Klimek-Ochab, M., 2017) [49]

Dentre os métodos mecanoquímicos, a esfoliação mecânica (clivagem micromecânica) e a esfoliação química (esfoliações de alta energia em solução), ou uma combinação entre elas (esfoliação mecânico-química) são os métodos mais comumente usados para síntese de nanoestruturas 2D [50]–[52]. A esfoliação em meio a solvente, por ultrassom em banho ou ultrassom de ponta, expõe o material lamelar a ondas ultrassônicas que fragmentam os cristais, produzindo nanofolhas esfoliadas por cavitação [14], [21], [28], [53]. A esfoliação ocorre com a interação entre as moléculas do solvente e a superfície das partículas. Esse método não envolve reações químicas, o que facilita o processamento e mantém as propriedades intrínsecas do material. A eficiência da esfoliação, o rendimento e a qualidade das nanofolhas obtidas estão relacionados à otimização de alguns fatores como: a escolha do solvente, o tempo e potência do ultrassom e o tempo e rotação de centrifugação após o ultrassom [54]. Outro método físico que apresenta, em geral, rendimentos pouco maiores que os da esfoliação é a moagem de bolas [55], [56]. A eficiência de esfoliação mecânica e rendimento de nanofolhas estão relacionados também a alguns parâmetros de moagem como: tamanho das esferas, velocidade de moagem, razão esfera/pó [57]. Entretanto, como desvantagens dos métodos mencionados acima, deve-se considerar que a esfoliação líquida

requer solventes apropriados e os tratamentos por moagem de bolas, em sua maioria, são processos violentos que destroem ou desordenam a estrutura dos cristais, gerando um grande número de defeitos. Para a moagem, uma boa alternativa para reduzir o número de defeitos no plano do cristal é realizar esse processo em meio líquido. Esse método, chamado moagem mecânico-química, utiliza um agente intercalante ou funcionalizante como, por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH) para auxiliar o processo de moagem, gerando um efeito sinérgico entre a esfoliação química e o cisalhamento mecânico, efeito esse capaz de superar as limitações dos métodos isolados [31], [51], [58]. Além disso, as nanofolhas de nitreto de boro resultantes deste processo, com grupos funcionais hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) ligados em sua superfície, apresentam melhor dispersibilidade em meio aquoso e em outros solventes polares.

Algumas técnicas de microscopia como por exemplo Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM) podem ser utilizadas para avaliar, respectivamente, a morfologia e a topografia das nanofolhas obtidas. O grau de esfoliação pode ser estimado por meio de técnicas como espectroscopia Raman. [9], [14], [29], [59]–[64].

## 2.5 h-BNNS – FUNCIONALIZAÇÃO COM GRUPO $\text{OH}^-$

As técnicas de funcionalização podem ser divididas basicamente em não-covalentes, iônicas (ácido-base de Lewis) e covalentes. Geralmente os grupos funcionalizantes são ligados à superfície mais externa do cristal de h-BN e podem ser, também, intercalados entre as camadas. Quando a funcionalização ocorre em meio a um solvente, a força de solvatação, induzida pela ligação dos grupos funcionais, é suficiente para superar as forças de van der Waals e as interações *lip-lip* (de caráter semi-iônico) entre as camadas, resultando na esfoliação das mesmas [12].

Estudos recentes mostram que as propriedades do h-BN podem ser consideravelmente modificadas por meio da funcionalização química [18], [19]. As nanofolhas de nitreto de boro hexagonal funcionalizadas com grupamentos hidroxílicos (h-BNNS-OH) apresentam grande dispersibilidade em vários solventes [20]. Previamente ao método de esfoliação em meio líquido por sonicação, descrito no item 2.4, tratamentos químicos sob aquecimento podem ser utilizados para funcionalizar o material com grupamentos  $\text{OH}^-$  [7], [62]. Dentre os métodos de funcionalização com  $\text{OH}^-$ , alguns processos descritos na literatura tem se demonstrado bastante promissores tais como o refluxo em solução aquosa de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH(aq)}$ )  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $120^\circ\text{C}$ , por 24 horas, e o tratamento em  $\text{NaOH(aq)}$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , em autoclave, a  $180^\circ\text{C}$ , em mufla, por 2 horas [7], [65]–[68]. Outro método de funcionalização do h-BN consiste no processo de moagem em moinho de bolas em  $\text{NaOH(aq)}$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . O

NaOH(aq) ameniza o atrito gerado pelo processo de cisalhamento entre as esferas e o material, tornando-o menos agressivo e minimizando, portanto, a geração de defeitos no h-BN. Além disso, o NaOH(aq) promove um efeito similar a um corte nas folhas de h-BN devido à reação entre h-BN e íons  $\text{OH}^-$ . O efeito sinérgico gerado pela associação da reação entre h-BN e NaOH, o corte das folhas de h-BN e a força de cisalhamento das esferas pode separar as folhas de h-BN do material de partida, esfoliando-o camada por camada [20], [27], [50]. Como resultado, obtém-se h-BNNS-OH, ou seja, nanofolhas de h-BN funcionalizadas com  $\text{OH}^-$ , com dispersibilidade em vários solventes polares e tamanho lateral de folhas relativamente grande, como descrito anteriormente por Lee [20]. A Figura 4 apresenta, esquematicamente, o mecanismo de esfoliação do h-BN por meio de moagem de bolas em meio de NaOH(aq) e suas respectivas imagens obtidas por SEM.

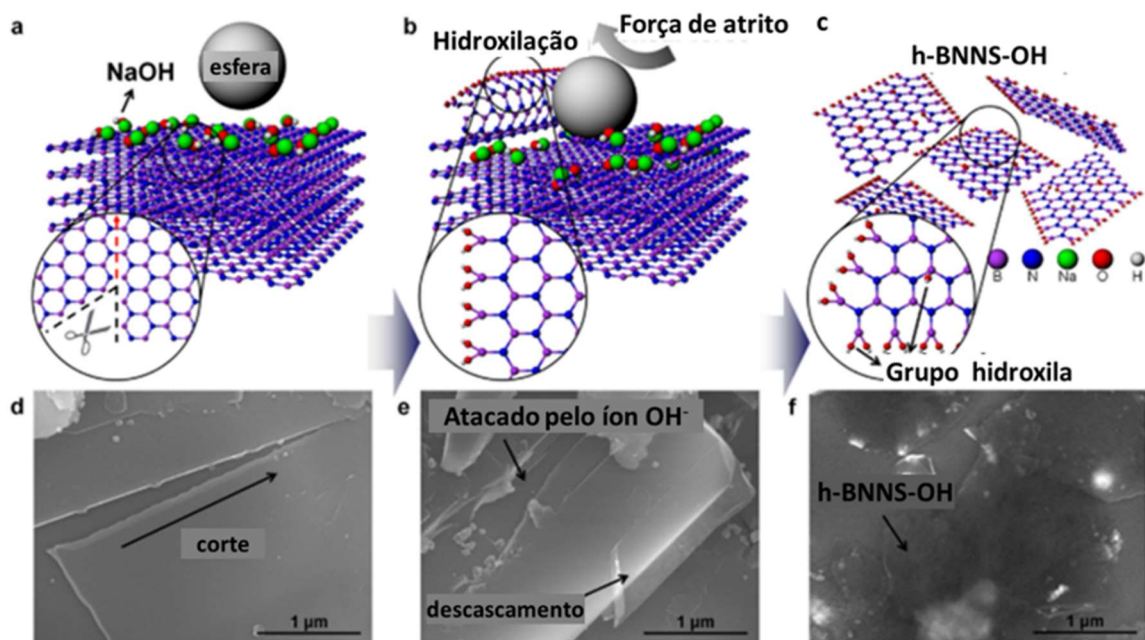


Figura 4: Diagramas esquemáticos e imagens correspondentes obtidas por SEM do mecanismo de esfoliação de h-BN: (a,d) Corte de folhas de h-BN pela reação com íons  $\text{OH}^-$ ; (b,e) Folhas finas e enroladas de h-BN descascadas da superfície externa do h-BN pela força de cisalhamento das bolas de moagem; (c,f) h-BNNS-OH esfoliadas. Adaptado de: (Lee, D. et al, 2015) [20]

A dispersibilidade do material funcionalizado, bem como as características físicas e químicas por ele adquiridas, aumentam a gama de possibilidades de sua aplicação para diversos fins. [25], [69], [70].

Seja por tratamento químico sob aquecimento (autoclave ou refluxo) ou por moagem em meio de NaOH(aq), o h-BN-OH (ou as h-BNNS-OH) [71] obtido possui caráter básico, devendo ser neutralizado a  $\text{pH} = 7$  antes de ser submetido à esfoliação ou à caracterização. Dessa forma,

o material passa por um processo de centrifugação em que, a cada ciclo, o pH do sobrenadante é medido e esse é descartado, sendo o volume do frasco completo novamente com água desmineralizada e homogeneizado com o corpo de fundo até completa dispersão. O material retorna à centrífuga para um novo ciclo. Esses ciclos são repetidos até que o sistema seja neutralizado a pH=7 [25], [50], [61]. O corpo de fundo do último ciclo é seco em estufa para eliminação da umidade presente. A partir dessa etapa, tem-se o material funcionalizado seco que pode ser utilizado em etapas subseqüentes, de acordo com os objetivos do estudo. A Figura 5 apresenta um exemplo esquemático de esfoliação e funcionalização do h-BN em h-BNNS-OH.

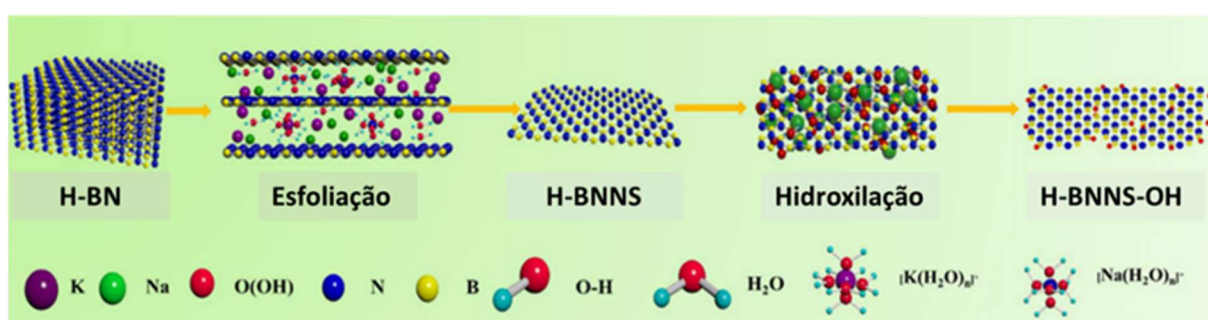


Figura 5: Mecanismo esquemático da esfoliação do h-BN a h-BNNS e da funcionalização a h-BNNS-OH. Adaptado de: (Bay, Y. et al, 2020 ) [10]

Pelo mecanismo esquemático apresentado na Figura 5 é possível observar o processo de esfoliação em meio hidróxido (NaOH / KOH, nesse caso), na presença de água, proporcionando a separação entre as camadas de h-BN, com intercalação de íons entre as camadas. As h-BNNS obtidas são funcionalizadas com os íons OH<sup>-</sup> já presentes no meio, que se ligam em sua superfície, com os átomos de B e N, resultando na estrutura das h-BNNS-OH.

Algumas técnicas são utilizadas para estimar o grau de funcionalização das h-BNNS-OH ou do h-BN-OH. Dentre elas, podem ser citadas a Termogravimetria (TG), a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). As características químicas podem ser avaliadas por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e as diferenças entre as características estruturais provenientes da funcionalização são comumente avaliadas por espectroscopia Raman e por difratometria de raio X (XRD), dentre outras [9], [25], [60], [72].

## 2.6 ESTABILIDADE DA DISPERSÃO

Um dos principais fatores que determinam o sucesso na obtenção de um nanomaterial bem como a viabilidade de sua aplicação é a estabilidade desse nanossistema, quando disperso em algum solvente [14], [62]. A estabilidade de uma dispersão desta natureza (h-BNNS ou h-BNNS-OH em solvente como, por exemplo, uma solução aquosa de álcool isopropílico (IPA(aq)) está relacionada com a capacidade das nanocamadas de resistirem à reagregação, ou seja, a habilidade das forças de repulsão eletrostáticas vencerem as forças de atração de Van der Waals e a interação “*lip-lip*” entre as nanofolhas [7], [15]. A IPA(aq) em concentração em torno de 25% v/v apresenta energia superficial semelhante à do h-BN, favorecendo tanto a sua esfoliação quanto a estabilidade dessa dispersão [54], [73].

Para verificar a estabilidade da dispersão, são utilizadas técnicas como o espalhamento dinâmico de luz (DLS) [29], [74] para medição do diâmetro hidrodinâmico (DH) e seu índice de polidispersão (PDI), o espalhamento de luz eletroforético (ELS) para medição de potencial zeta (PZ) [75]–[77] e a observação macroscópica das dispersões em repouso ao longo do tempo, por meio da avaliação do efeito Tyndall [7], [63]. O efeito Tyndall é o efeito óptico da dispersão da luz pelas partículas em suspensão. As partículas atuam como fonte luminosa secundária pois espalham os raios luminosos. Como consequência, é possível visualizar o trajeto da luz. A Figura 6 apresenta um exemplo do efeito Tyndall. [78].

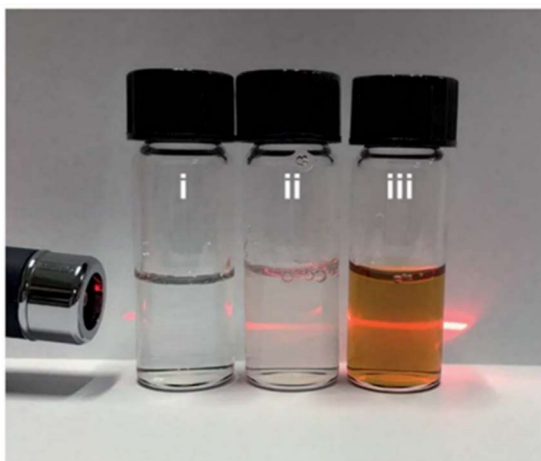


Figura 6: A foto mostra o efeito Tyndall em soluções com diferentes composições das micelas poliméricas de poli (estireno) -b- poli (óxido de etileno) (PS-b-PEO): (i) PS-b-PEO dissolvido em tetraidrofurano (THF), (ii) PS-b-PEO dissolvido em H<sub>2</sub>O misturado com 4% THF, e (iii) PS-b-PEO dissolvido em H<sub>2</sub>O misturado com 4% THF + dihidrogenotetracloropaladato (II) (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>). Adaptado de: (Li, C., 2019) [78]

Pode ser observado no sistema apresentado na Figura 6 que, à medida em que se acrescenta água deionizada (ii) e solução aquosa de dihidrogenotetracloropaladato (II) (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) (que tem o papel de precursor metálico) (iii) ao copolímero em bloco PS-b-PEO dissolvido em THF,

o solvente tem sua polaridade alterada e as micelas poliméricas são formadas, resultando numa solução cujo efeito Tyndall passa a ser observado.

## 2.7 RENDIMENTOS E GRAU DE ESFOLIAÇÃO

Dois importantes fatores a serem considerados na produção das h-BNNS, do h-BN-OH ou das h-BNNS-OH são o rendimento dos processos de esfoliação e funcionalização e o grau de funcionalização e de esfoliação dos produtos obtidos. Em geral, resultados pouco promissores são descritos na literatura [7], [31], [43], [61]. A limitação se relaciona à forte interação intercamadas do h-BN, já descrita anteriormente, que dificulta a separação entre as folhas, bem como a inclusão de grupos funcionais entre as camadas. Vários estudos já foram desenvolvidos no intuito de melhorar essas condições, bem como propiciar a escalabilidade para o processo. Lee et al. [20] propuseram um processo de esfoliação escalável para h-BNNS-OH a partir de pó de h-BN comercial, em moinho de bolas na presença de solução aquosa de hidróxido de sódio. O processo resultou em nanofolhas de h-BN com dimensão lateral média de 1,5 µm, espessura inferior a 3 nm, com um rendimento de 18% em massa, em relação ao material de partida. Tian et al. [28] relataram um processo de esfoliação do h-BN para h-BNNS por meio de ultrassom de banho assistido por processo hidrotérmico. Obtiveram um rendimento próximo a 2%. Fu et al [7] propuseram um processo de esfoliação líquida do h-BN assistida por hidróxido fundido e relataram um rendimento de 19%. Neste sentido, os métodos de esfoliação relatados na literatura ainda apresentam rendimentos não atrativos, além de alto custo com solventes, baixo índice de funcionalização e, algumas vezes, condições severas de processo. Dessa forma, ainda há necessidade de desenvolvimento de novos métodos de esfoliação e funcionalização para resolver esses problemas [67].

## 2.8 HÍBRIDOS GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO E NITRETO DE BORO

### 2.8.1 Características e aplicações do híbrido de grafeno e derivados e h-BNNS

Como já descrito anteriormente, grafeno e seus derivados e h-BN são nanomateriais 2D bastante explorados em suas aplicações multifuncionais em diversos sistemas e seus benefícios em termos de ganhos em propriedades físicas são únicos [77].

O grafeno e seus derivados tem sido largamente utilizadas em compósitos poliméricos com ganhos importantes em performances mecânica e térmica [79]. Por exemplo, nanofolhas de óxido de grafeno contem grupos oxigenados no plano basal e nas bordas e formam uma interface favorável com uma matriz polimérica, podendo reforçá-la quando utilizadas como uma nanocarga [80].



As h-BNNS, por sua vez, são excelentes isolantes elétricos e apresentam grande condutividade térmica, resistência mecânica e grande estabilidade química e térmica [21]. Sua estrutura, similar ao grafeno, as torna um lubrificante de alta eficiência, o que é explicado pelo fácil deslizamento entre os planos basais, na sua estrutura cristalina hexagonal [11].

Pelo fato de a h-BNNS e o grafeno serem estruturalmente análogos, os mesmos podem formar nanoestruturas híbridas íntimas [12]. Essas estruturas híbridas podem ser divididas em duas categorias: “no plano” e “lamelares” (hetero-camadas, intercamadas). Os estudos sobre os híbridos no plano, também chamados nanofolhas de híbridos BCN, são essencialmente uma extensão da pesquisa de síntese de um composto intermediário entre o C condutor e o BN isolante elétrico [81], [82]. Os híbridos intercamadas lamelares foram preparados pela primeira vez em meados dos anos 90 [83]. Pesquisas recentes desse tipo de material objetivam aplicações em dispositivos eletrônicos, nos quais o h-BNNS atua como substrato dielétrico de alta performance ou separadores dielétricos de camadas nesses dispositivos. Os lamelares correspondem a novas arquiteturas desses dispositivos e não como novos materiais.

Quando associadas, as propriedades das h-BNNS as do grafeno e seus derivados, podem se tornar bem atrativas, com uma vasta gama de aplicações [34]. Para aplicação em embalagens eletrônicas, por exemplo, onde há a necessidade de que matriz epóxi seja reforçada com a adição de uma nanocarga, a alta condutividade elétrica do grafeno é um fator limitante uma vez que esse tipo de embalagem requer propriedades de isolamento elétrico. Neste contexto, as propriedades do h-BNNS fornecem ao híbrido características de isolamento elétrico, mantendo as propriedades de boa condutividade e estabilidade térmica, tornando-o um material adequado para essa aplicação [84]. Outra propriedade bastante interessante das h-BNNS é a sua temperatura de degradação térmica [44]. Estima-se que as h-BNNS, associadas em um híbrido, podem conferir ao GO [85] um aumento de resistência à degradação térmica, aumentando as possibilidades de aplicação do GO em temperaturas elevadas e ambiente oxidante. Mussa et al [86] reportaram a aplicação de nanocompósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  / r-GO / h-BNNS como anodos para baterias de íon-lítio utilizadas em altas temperaturas. Os dispositivos de estocagem de energia de baterias de íons lítio são fonte de potência utilizados para quase todos os dispositivos eletrônicos em função dos benefícios apresentados em relação a outros tipos de baterias. No entanto, quando aplicados em ambientes agressivos como em indústria de óleo e automotiva, por exemplo, em que a segurança operacional deve ser garantida em uma faixa mais larga de temperatura, o maior obstáculo é garantir essa segurança operacional e evitar fuga térmica com consequente curto-

circuito, uma vez que essas baterias trabalham de forma efetiva entre 20 e 60°C. Os resultados reportados pelos autores mostraram que a adição de h-BNNS não só aumentou a resistência térmica do nanocompósito de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  / r-GO, tornando mais viável a aplicação dessas baterias em tais ambientes e condições agressivas, mas também aumentou a sua área superficial específica, fazendo com que esses anodos apresentassem uma resposta eletroquímica melhor em termos de capacidade de carga e descarga. Akhtar et al [34] apresentaram também uma melhora significativa na condutividade térmica em compósitos de epóxi, quando esses são reforçados com híbrido de h-BNNS e grafeno multicamadas (MLG). A melhora significativa nas propriedades de condutividade térmicas do compósito está relacionada com dispersão homogênea e à estabilidade térmica da estrutura híbrida das h-BNNS e do MLG. O híbrido apresenta uma grande compatibilidade com a matriz de epóxi em função dos grupos funcionais presentes na sua superfície, os quais desenvolvem uma estrutura firme e compacta que permite o livre transporte de fônons. Tais propriedades tornam esse compósito um forte candidato a futuras aplicações que exijam grande estabilidade e condutividade térmicas. Wang, J. et al [87] citaram ainda as excelentes propriedades óticas e fotoelétricas de híbridos lamelares de grafeno e h-BN, o que tornam amplas as perspectivas de aplicação desses híbridos em dispositivos óticos e fotoelétricos, como por exemplo em dispositivos de captação de luz, células solares, diodos emissores de luz, entre outros.

### **2.8.2 Métodos de obtenção do híbrido**

São reportadas diversas rotas de obtenção dos híbridos com estruturas “no plano” ou “intercamadas” na literatura. Como exemplo para obtenção de híbridos “no plano” várias abordagens de deposição química em fase vapor (CVD) para h-BNNS podem ser adaptadas para produzir o híbrido BCN, incluindo uma fonte gasosa de C na mistura de reação [88], ou na presença de grafite [89]. A Figura 7 exemplifica um processo de obtenção de nanofolhas do híbrido BCN.

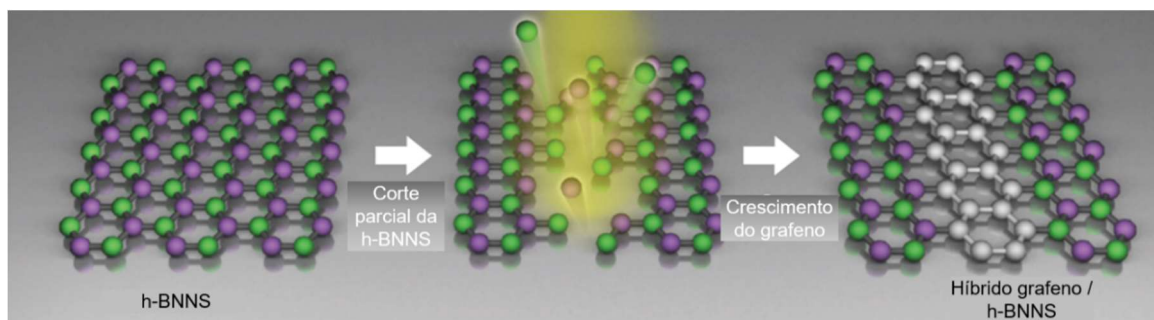


Figura 7: Representação esquemática que exemplifica o processo de obtenção de um híbrido no plano de grafeno / h-BN. Etapas: preparação de filme de h-BNNS por método deposição química em fase vapor (CVD); corte parcial da nanofolha de h-BN por íons argônio de forma a resultar em caminhos pré-determinados; subsequente crescimento de grafeno por CVD nas regiões cortadas. (Adaptado de: Liu, Z. et al, 2013) [90]

Além de crescimentos por CVD, as nanofolhas de híbridos BCN podem ser, por exemplo, preparadas por dopagem de estruturas BN com C ou substituindo átomos de C por BN no grafeno [91]. Cui et al [92] mostraram que as propriedades condutivas do híbrido são ajustáveis a partir dos percentuais de cada componente, B, N e C, utilizados.

A preparação de híbridos de h-BN/grafeno (BN-G) lamelares, por sua vez, é reportada desde o final da década de 90, início dos anos 2000 [93]. A sua aplicação em dispositivos eletrônicos, no entanto, foi apenas reportada alguns anos mais tarde [94]. O material foi preparado aplicando-se grafeno monocamada ou bicamada esfoliado mecanicamente sobre h-BNNS com poucas camadas, relativamente espesso (~14nm), esfoliado mecanicamente a partir de cristais únicos de h-BN. A camada de grafeno conformou-se bem com a camada extremamente lisa de h-BNNS (a rugosidade do h-BNNS era três vezes menor que a do SiO<sub>2</sub>).

Alternativamente, Yan et al [95] propuseram uma abordagem de crescimento direto envolvendo catalisadores metálicos, na qual grafeno bicamada pôde ser preparado em diversos substratos isolantes como, por exemplo, o h-BNNS. Esses autores evaporaram uma camada de Ni no topo de um filme fino de polímero (precursor para o grafeno) que foi revestido por meio de rotação (*spin coating*) sobre o substrato isolante, h-BNNS. A estrutura empilhada foi aquecida sob baixa pressão e em atmosfera redutora e o polímero foi decomposto e convertido em grafeno bicamada. A camada de Ni foi posteriormente removida por dissolução, deixando-se apenas o híbrido bicamada obtido, sem nenhum traço do polímero precursor. Xu et al [96] estudaram o crescimento de h-BNNS e diversos tipos de grafeno diretamente sobre substrato de cobalto, incluindo grafenos obtidos por CVD, esfoliados mecanicamente, ou outros.

Além de híbridos de h-BN e grafeno, métodos de obtenção do híbrido do h-BN com o óxido de grafeno reduzido (h-BN/r-GO) também são relatados na literatura. Kang et al. [35] reportam uma rota modificada de preparo e tratamento térmico de híbrido h-BN e r-GO em larga escala. Neste trabalho, o GO foi utilizado como base inicial, o h-BN foi sintetizado a partir do precursor trihidroborato de amônio ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB) e ligado ao r-GO pelo tratamento térmico do híbrido de GO e AB. A interação entre o cátion de AB e o oxigênio carregado negativamente do GO promovem a formação do híbrido. Os híbridos foram termicamente tratados de r-GO e h-BN resultando em materiais leves e termicamente estáveis. A Figura 8 apresenta esquematicamente desse método.

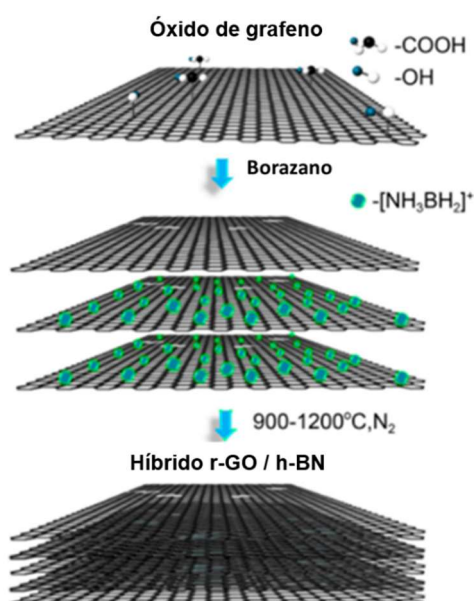


Figura 8: Ilustração esquemática da obtenção do híbrido de r-GO / h-BN. A interação entre os cátions AB e o oxigênio carregado negativamente do GO resultam na formação do híbrido de r-GO / h-BN. Adaptado de: (Kang, Y. et al, 2016) [35]

A Figura 8 representa o GO, carregado negativamente, interagindo com o cátion AB. Após a mistura e secagem dos compostos, a mistura foi aquecida em atmosfera de  $\text{N}_2$  e o híbrido lamelar h-BN /r-GO foi obtido.

São observados ganhos de importantes propriedades para o grafeno e seus derivados, quando são utilizados em híbridos com o h-BN. Além disso, a aplicabilidade desses híbridos traz novas perspectivas para o meio científico e para o mercado. Esse cenário reforça, portanto, a necessidade do desenvolvimento de novas rotas de síntese desses híbridos bem como da exploração de suas propriedades, para oferecer materiais inovadores como solução de problemas da atualidade.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de nanofolhas de nitreto de boro hexagonal esfoliadas, com poucas camadas, e funcionalizadas com grupo hidroxila (h-BNNS-OH). As características morfológicas, químicas e estruturais das nanofolhas, assim como o rendimento de produção foram otimizados.

Adicionalmente, objetivou-se aplicar o material obtido em um híbrido com óxido de grafeno (GO), de forma a aumentar a resistência à degradação térmica deste último, ampliando suas possibilidades de aplicação.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar e definir uma concentração ideal de h-BN em NaOH para processo de esfoliação e funcionalização;
- Testar, combinar metodologias e definir rota ótima de produção de h-BNNS-OH com melhor rendimento possível;
- Preparar dispersão estável do h-BNNS-OH em solução aquosa de álcool isopropílico;
- Caracterizar o material produzido quanto à sua estabilidade térmica, grau de funcionalização, morfologia, topografia, estrutura cristalina e características químicas;
- Investigar métodos de preparação de híbrido de h-BNNS-OH e GO;
- Caracterizar os híbridos obtidos e compará-los com os respectivos componentes puros.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 ESFOLIAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL (h-BN) EM NANOFOLHAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL HIDROXILADAS (h-BNNS-OH)

#### 4.1.1 Materiais e métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado nitreto de boro hexagonal (h-BN) da marca Sigma Aldrich, com tamanho de partícula médio de 1  $\mu\text{m}$ , pureza de 98%, densidade de 2,29  $\text{g cm}^{-3}$ , lote # STBH5311, sem purificação posterior.

Para a funcionalização do h-BN e do h-BNNS com grupos hidroxílicos, com objetivo de se obter h-BN-OH e h-BNNS-OH, foi preparada uma solução aquosa de NaOH 2,0  $\text{mol L}^{-1}$  utilizando-se hidróxido de sódio em pérolas P.A. ACS, da marca Êxodo Científica, COD: HS 09878RA, CAS [1310-73-2], PM 40,00  $\text{g mL}^{-1}$ , mín. 97% de pureza.

Para a dispersão do h-BN e das h-BNNS obtidas por meio de esfoliação, foi preparada uma solução aquosa de álcool isopropílico a 15%  $\text{V V}^{-1}$  utilizando-se álcool isopropílico P.A., Ref.: R0401811000. Para todas as etapas do estudo foi utilizada água desmineralizada.

O trabalho experimental de esfoliação e funcionalização foi dividido em 5 etapas que foram conduzidas para a exploração de parâmetros diversos. Vale ressaltar que o grupo de pesquisa no qual foi conduzido este trabalho de mestrado havia iniciado, há cerca de dois anos, apenas alguns poucos testes preliminares com o h-BN e que, apesar de possuir experiência no processo de esfoliação do grafeno e do GO, não havia conhecimento experimental prévio estruturado especificamente com h-BN. Portanto, considerou-se relevante reportar todas as etapas de evolução dos experimentos, a fim de registrar todas as dificuldades enfrentadas bem como as soluções desenvolvidas.

As etapas que serão exploradas no decorrer do presente trabalho receberam o nome de FASES e são descritas pelos métodos e processos utilizados para investigar a melhor rota de funcionalização e esfoliação do h-BN:

Fase I – Funcionalização e esfoliação de h-BN em h-BNNS-OH por refluxo em NaOH(aq) seguido por banho de ultrassom

Fase II - Comparação de processos de funcionalização de h-BN com grupos OH: Autoclave x Moinho de Bolas

Fase III - Comparação das condições ótimas de processo de Moagem x Autoclave – segundo conjunto

Fase IV - Associação de processos já testados para obtenção de amostras com maior estabilidade e maior grau de funcionalização

Fase V – Variação da ordem dos processos moagem e autoclave a partir da amostra ótima da Fase IV e associação à sonicação

#### 4.1.1.1 FASE I – Funcionalização e esfoliação de h-BN em h-BNNS-OH por refluxo em NaOH(aq) seguido por banho de ultrassom

A Figura 9 apresenta o fluxograma de processo da FASE I.

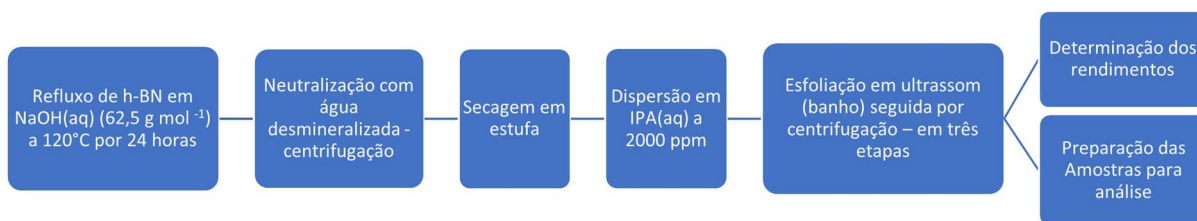


Figura 9: Fluxograma de processo da FASE I.

Na primeira fase do trabalho, foi realizada a funcionalização do h-BN por meio de refluxo de 25 g de h-BN comercial em pó em 200 mL de solução 2 mol L<sup>-1</sup> de NaOH em H<sub>2</sub>O, o que representa uma concentração de 62,5 g de h-BN em 1 mol de NaOH (62,5 g de h-BN por mol de NaOH). O refluxo foi realizado em balão de fundo redondo, a 120°C, por 24 horas. Após esse período, todo volume obtido a partir do refluxo foi transferido para tubos Falcon, com capacidade de 50 mL cada um, e centrifugados por 20 min a 4000 rpm em uma Centrífuga Eppendorf – 5702 com capacidade para 4 tubos. Essa centrífuga foi utilizada durante toda execução do trabalho. A cada passagem pela centrífuga, o sobrenadante alcalino era descartado e o volume do tubo completo com água desmineralizada, homogeneizando-se o novo volume obtido, até completa dispersão do corpo de fundo no sobrenadante. Após dispersão do novo sobrenadante, os tubos Falcon eram colocados novamente na centrífuga e todo o procedimento repetido até que o sobrenadante apresentasse pH = 7. Após procedimento de neutralização, os corpos de fundo foram transferidos, com espátula, para um béquer de 500mL. O béquer foi tampado com papel alumínio com pequenos orifícios e colocado em estufa de secagem e esterilização, marca FANEM, modelo 315 SE, a 90°C e mantido por 24 horas. Vale destacar que este mesmo procedimento de neutralização foi

realizado em outras etapas do trabalho, sempre após a funcionalização do h-BN com solução de NaOH.

Após a funcionalização, a esfoliação química do h-BN-OH foi realizada em três etapas, utilizando-se ultrassom de banho da marca Eco Sonics, de potência 300 W P máx e frequência 37 kHz, também utilizado na última fase – FASE V – do presente estudo. Um tubo Falcon foi pesado em balança analítica e uma massa de 0,1 g de h-BN-OH, previamente macerada, também foi pesada e, em seguida, dispersa em 50 mL de solução a 25% V V<sup>-1</sup> de álcool isopropílico em água. A dispersão foi colocada no tubo Falcon e este colocado no banho de ultrassom por 4 horas, em temperatura ambiente. Após sonicação, a dispersão foi centrifugada por 30 min a 4000 rpm. O sobrenadante, material esfoliado e funcionalizado (h-BNNS-OH), foi transferido para um novo tubo Falcon e identificado como S1. O corpo de fundo, referente ao material não esfoliado (C1), foi mantido no tubo Falcon inicial e colocado na estufa Marconi, a 45°C, em vácuo por 24 horas. Após as 24 horas em estufa a vácuo, o corpo de fundo foi submetido a este procedimento por mais duas vezes resultando em mais duas amostras de sobrenadante, S2 e S3, ambas quimicamente esfoliadas, além do corpo de fundo (C3) oriundo da terceira esfoliação que foi descartado.

A Tabela 1 apresenta as amostras preparadas na FASE I, bem como suas condições de preparação.

Tabela 1: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE I.

Método	Amostra	Concentração h-BN / NaOH / g mol <sup>-1</sup>	Tempo / horas	Volume total / mL
-	h-BN comercial	-	-	50
Funcionalização por refluxo	h-BN-OH	62,5	24	50
Esfoliação por ultrassom de banho – <b>primeira etapa</b>	h-BNNS-OH S1	62,5	4	50
Esfoliação por ultrassom de banho – <b>segunda etapa</b>	h-BNNS-OH S2	62,5	4	50
Esfoliação por ultrassom de banho – <b>terceira etapa</b>	h-BNNS-OH S3	62,5	4	50

As massas determinadas em cada etapa de esfoliação foram utilizadas para determinação do rendimento total da esfoliação.



$$R1 = \frac{mS1}{m\ h-BN-OH\ inicial} * 100\% \quad (1)$$

Onde:

- $mS1$  corresponde à massa do material sobrenadante calculada pela diferença entre  $m\ h - BN - OH\ inicial$  e  $m\ C1$ , sendo essa medida após a primeira etapa de esfoliação;
- $m\ h - BN - OH\ inicial$  corresponde à massa de h-BN-OH em pó medida antes da primeira esfoliação. Esse material foi utilizado como material de partida na primeira etapa de esfoliação;
- R1 corresponde ao rendimento da primeira etapa de esfoliação.

$$R2 = \frac{mS2}{mC1} * 100\% \quad (2)$$

Onde:

- $mS2$  corresponde à massa do material sobrenadante calculada pela diferença entre  $m\ C1$  e  $m\ C2$ , sendo essa medida após a segunda etapa de esfoliação;
- $mC1$  corresponde à massa medida após centrifugação e secagem do material de fundo produzido na primeira etapa de esfoliação. Esse material foi utilizado na segunda etapa de esfoliação como material de partida;
- R2 representa o rendimento da segunda etapa de esfoliação.

$$R3 = \frac{mS3}{mC2} * 100\% \quad (3)$$

Onde:

- $mS3$  corresponde à massa do material sobrenadante calculada pela diferença entre  $m\ C2$  e  $m\ C3$ , sendo essa medida após a terceira etapa de esfoliação;
- $mC2$  corresponde à massa medida após centrifugação e secagem do material de fundo produzido na segunda etapa de esfoliação. Esse material foi utilizado na terceira etapa de esfoliação como material de partida;
- R3 representa o rendimento da terceira etapa de esfoliação.

$$R\ total = \frac{(mS1+mS2+mS3)}{(m\ h-BN- inicial)} * 100\% \quad (4)$$

Onde:

- $mS1 + mS2 + mS3$  corresponde à soma das massas dos sobrenadantes resultantes das três etapas de esfoliação;

-  $m_h - BN - OH$  inicial corresponde à massa de h-BN-OH em pó medida antes da primeira esfoliação. Esse material foi utilizado como material de partida na primeira etapa de esfoliação;

- R total representa o rendimento total obtido nas três etapas de esfoliação.

#### 4.1.1.2 FASE II – Comparação de processos de funcionalização de h-BN com grupos OH-: Autoclave x Moinho de Bolas

A Figura 10 apresenta o fluxograma de processo da FASE II.

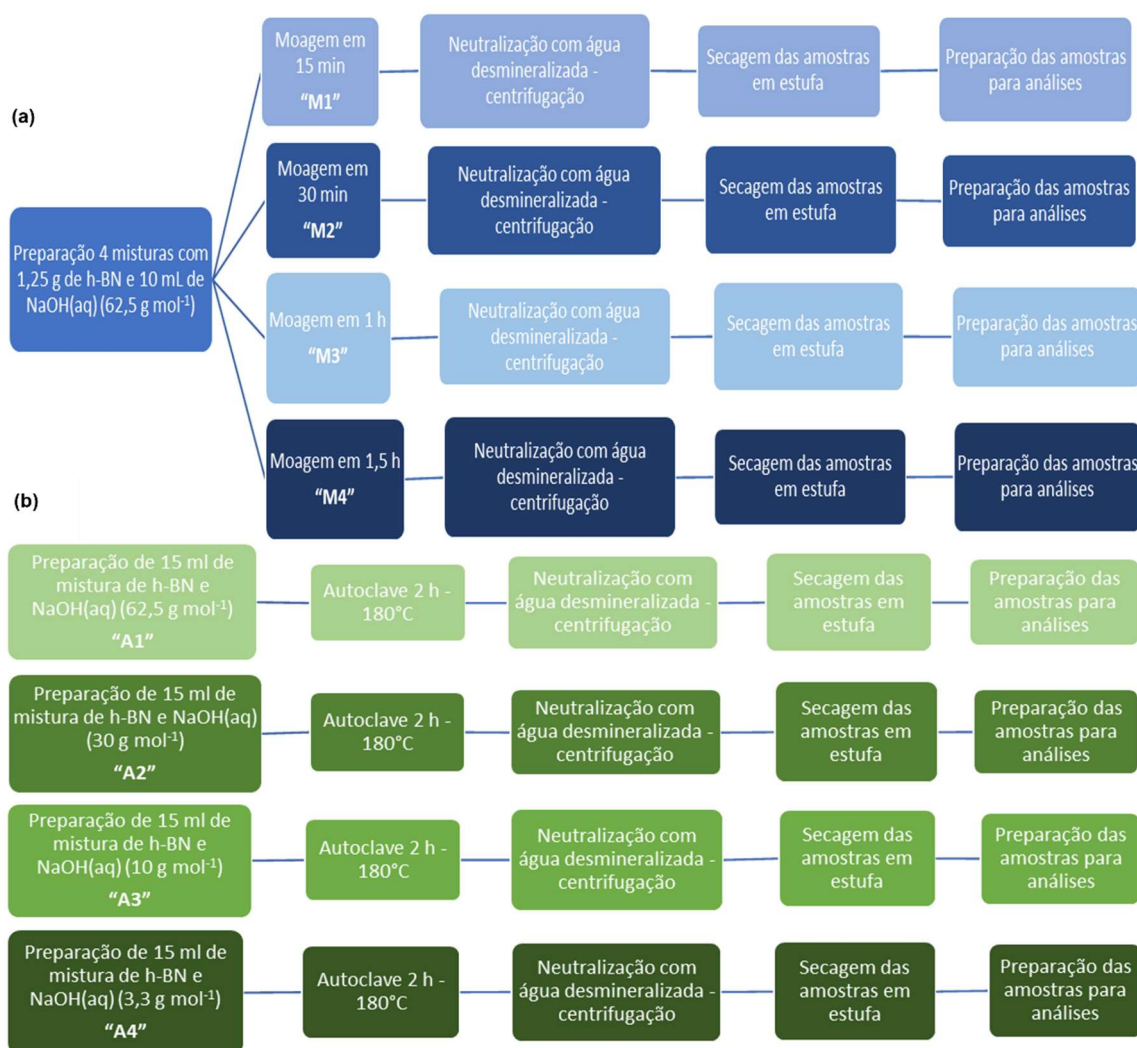


Figura 10: Fluxograma de processo da FASE II: (a) amostras preparadas em moinho de bolas, em 4 condições diferentes de tempo; (b) amostras preparadas em autoclave em 4 condições diferentes de concentração

Essa fase teve como objetivo encontrar a condição para aumentar a funcionalização do h-BN original com grupos OH<sup>-</sup>. A moagem em moinho de bolas de alta energia e o tratamento em

autoclave foram utilizados em determinadas condições para essa comparação. As condições selecionadas para a realização desses experimentos foram baseadas nos melhores resultados encontrados na literatura [54], [66]–[68]. A partir da realização dos primeiros experimentos e dos seus resultados obtidos, bem como dos parâmetros reportados na literatura, foram realizadas variações de parâmetros experimentais a fim de se otimizar o processo de funcionalização.

O processo de moagem foi realizado em quadruplicata com amostras de 1,25 g de h-BN comercial adicionadas a 10 mL de solução aquosa de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> (NaOH(aq)), mesma concentração utilizada na etapa anterior para o refluxo (concentração de 62,5 g de h-BN por mol de NaOH). Foi utilizado um moinho de bolas de alta energia – 8000M Mixer / Mill, da marca SPEX, com velocidade fixa de motor de 1725 rpm. A velocidade da garra (movimento de vai-vem: frente-trás / lado-lado) foi de 1060 ciclos min<sup>-1</sup>. Nessa fase, foi utilizado o kit de carbeto de tungstênio 8004, com recipiente de volume: 2 ¼ de altura e 2 ½ in de diâmetro, com duas esferas de 7/16 in de diâmetro e anel de vedação de *corprene*, um sistema composto por um componente polimérico (*Neoprene*) e pela cortiça. Diferentes tempos de moagem foram testados.

A Figura 11 apresenta as imagens do moinho de bolas e do kit de carbeto de tungstênio utilizados nessa etapa do trabalho.

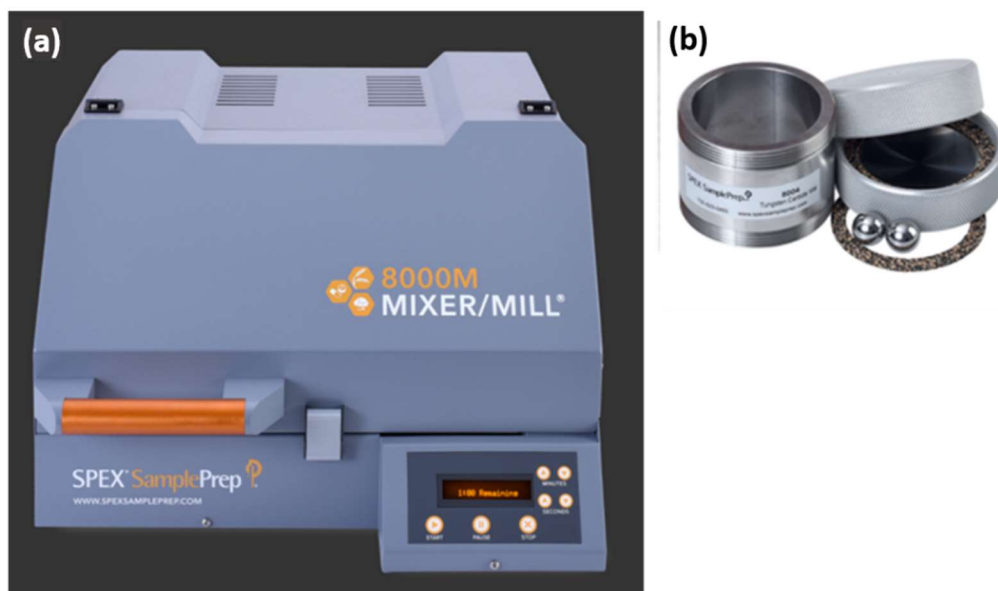


Figura 11: (a) Moinho de bolas 8000M Mixer/Mill da marca Spex e (b) Kit de carbeto de tungstênio - 8004

No caso da autoclave, foram preparadas 4 amostras com diferentes proporções de h-BN em solução aquosa de NaOH 2mol L<sup>-1</sup>. Foi utilizada uma autoclave de aço inox com copo de teflon, volume interno de 50 mL (Figura 12(a)). As amostras foram aquecidas de uma temperatura inicial de 40°C até 180°C, em 30 min, e mantidas a essa temperatura por 2 horas em um forno mufla marca Linn Elektro Therm que permite uma programação de tempos e temperaturas, conforme necessidade do experimento (Figura 12(b)). O tempo de resfriamento foi ajustado para 1 hora. Após conclusão do programa, a amostra foi mantida na autoclave / mufla para resfriamento até alcançar a temperatura ambiente.

A Figura 12 apresenta as imagens da autoclave e do forno mufla utilizados nessa etapa do trabalho.

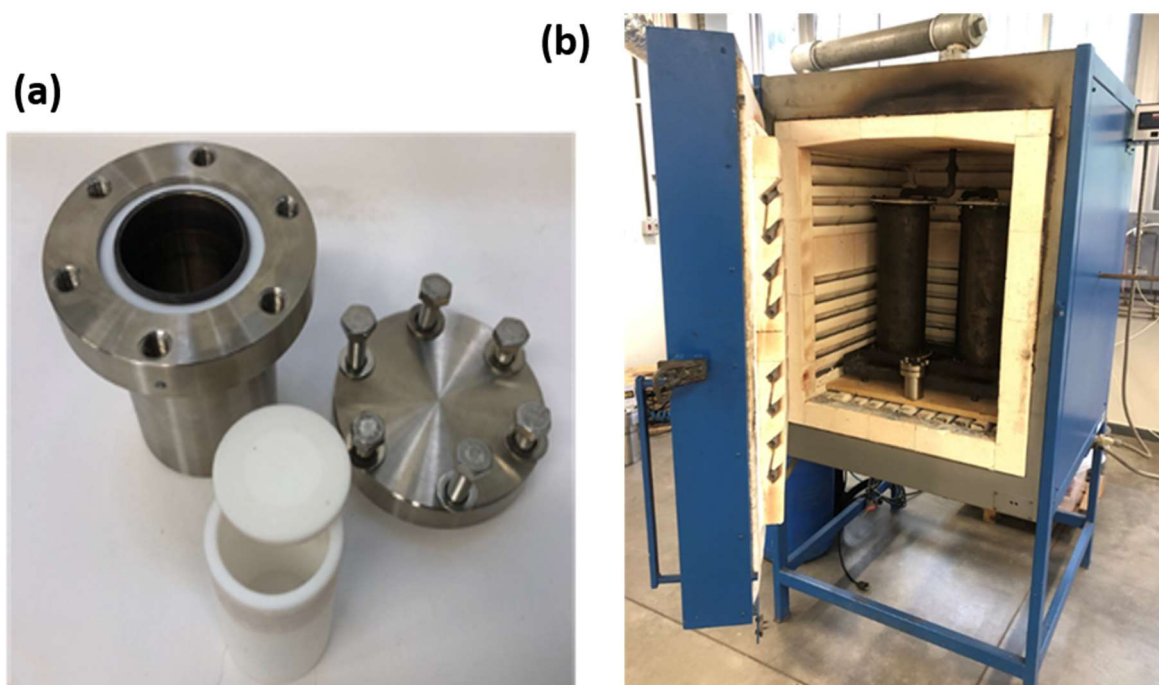


Figura 12: (a) autoclave de aço inox e recipiente e anel de vedação de teflon e (b) forno mufla.

Após os procedimentos de moagem e de autoclave, as 8 amostras resultantes foram neutralizadas, conforme descrito na FASE I. Todo o material funcionalizado sólido produzido, a partir dessa etapa, foi mantido em placa de Petri, tampada, em estufa a 70°C. O material disperso em solução aquosa a 25% V V<sup>-1</sup> de álcool isopropílico foi mantido em frascos de vidro ou PP, tampados, fora da incidência da luz.

A Tabela 2 apresenta as condições de concentração de h-BN em NaOH e os tempos de processamento para as amostras preparadas nessa etapa do trabalho.

Tabela 2: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE II

Método	Amostra	Concentração h-BN / NaOH / g mol <sup>-1</sup>	Tempo / horas	Volume total / mL
Moinho bolas	M1	62,5	0,25	10
	M2	62,5	0,50	10
	M3	62,5	1	10
	M4	62,5	1,5	10
Autoclave	A1	62,5	2	15
	A2	30,0	2	15
	A3	10,0	2	15
	A4	3,33	2	15

4.1.1.3 FASE III - Comparação das condições ótimas de processo de Moagem x Autoclave – segundo conjunto

A Figura 13 apresenta o fluxograma de processo da FASE III.

(a)



(b)

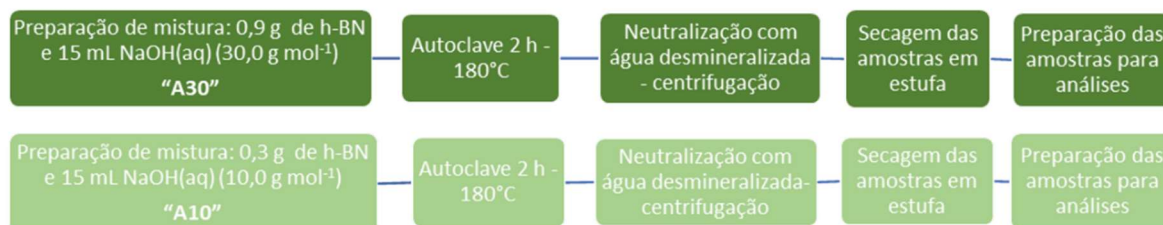


Figura 13: Fluxograma de processo da FASE III: (a) amostras preparadas em moinho de bolas, em 2 concentrações de h-BN em NaOH; (b) amostras preparadas em autoclave em 2 concentrações de h-BN em NaOH

A FASE III teve como objetivo checar a reprodutibilidade do processo para a amostra com concentração h-BN em NaOH cujo resultado de funcionalização na FASE II destacou-se positivamente. Adicionalmente, objetivou-se checar novamente o resultado de uma das condições de concentração produzida em autoclave na FASE II, cujo resultado de funcionalização foi considerado duvidoso, abaixo do esperado. Para tanto, foram produzidas duas amostras em autoclave e duas em moinho de bola nas concentrações de 30 g de h-BN por mol de NaOH e 10 g de h-BN por mol de NaOH. Na FASE III, entretanto, fixou-se o tempo de moagem em 1,5 horas e utilizou-se, no moinho, o kit de aço inox e o anel de vedação de teflon assegurando, assim como para a autoclave, que o recipiente fosse resistente à ação corrosiva da solução de NaOH. O volume das amostras foi de 15 mL. O kit de Aço Inox 8007, apresentado na Figura 14, possui recipiente de volume: 2 ¼ in de diâmetro e 3 in de altura. Foram utilizadas 4 esferas de aço inox com ¼ in de diâmetro (as menores) para a moagem. Esse kit foi utilizado também nas etapas subsequentes.



Figura 14: Kit 8007 de Aço inox utilizado no moinho de bolas.

As quatro amostras produzidas por moagem e em autoclave - M30, M10, A30 e A10 - foram neutralizadas, conforme descrito na FASE I. Todo o material sólido produzido, a partir dessa fase, foi mantido em placa de Petri, tampada, em estufa a 70°C. Dispersões em solução aquosa a 25% V V<sup>-1</sup> de álcool isopropílico (IPA(aq)) em concentrações de 100, 200 e 300 ppm foram preparadas com as quatro amostras em pó resultantes do processamento em autoclave e moinho e o material disperso foi mantido em frascos de polipropileno e vidro, tampados, armazenados fora da incidência da luz.

Na Tabela 3 são descritas as condições de preparação e processamento das amostras na FASE III:

Tabela 3: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE III

Método	Amostra	Concentração h-BN / NaOH / g mol <sup>-1</sup>	Tempo / horas	Volume total / mL
Autoclave	A30	30,0	2	15
	A10	10,0	2	15
Moinho bolas	M30	30,0	1,5	15
	M10	10,0	1,5	15

4.1.1.4 FASE IV - Associação de processos já testados para obtenção de amostras com maior estabilidade e maior grau de funcionalização

A Figura 15 apresenta o fluxograma de processo da FASE IV.

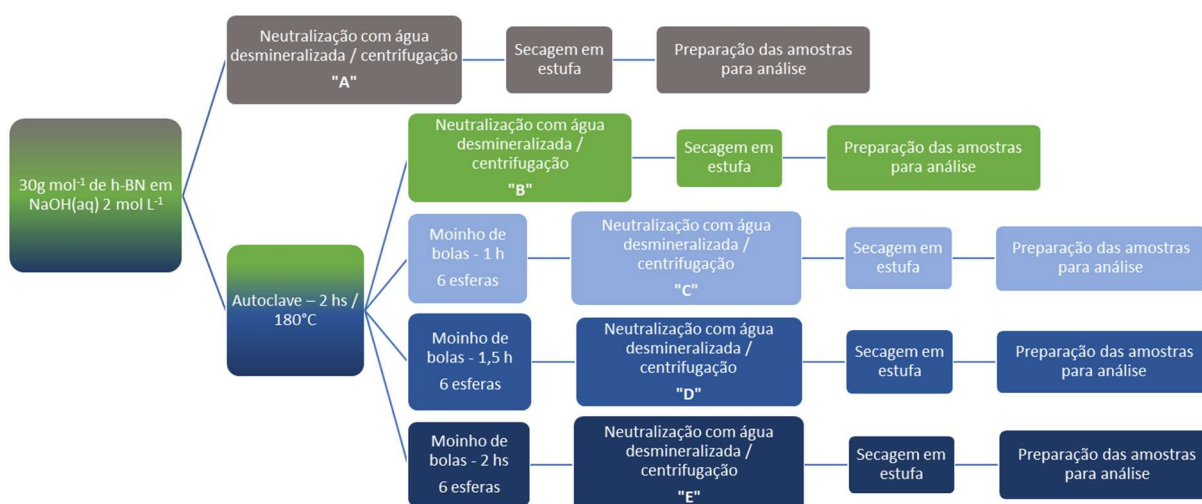


Figura 15: Fluxograma de processo da Fase IV: comparação entre h-BN comercial, h-BN funcionalizado em autoclave e funcionalização do h-BN realizada por associação dos processos de autoclave e moagem de bolas em diferentes tempos.

A FASE IV teve como objetivo determinar o processo ou a associação de processos que resultasse em uma dispersão estável e com maior grau de funcionalização. Foi utilizada nessa etapa a condição de concentração de h-BN em NaOH(aq) que gerou maior estabilidade nas etapas anteriores, como apresentado na Tabela 4.



Tabela 4: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE IV

Método	Amostra	Concentração h-BN / NaOH / g mol <sup>-1</sup>	Tempo Autoclave / horas	Tempo Moinho / horas
<b>h-BN comercial</b>	A	30,0	-	-
<b>Autoclave</b>	B	30,0	2	-
<b>Autoclave</b>	C	30,0	2	1
<b>+</b>	D	30,0	2	1,5
<b>Moinho</b>	E	30,0	2	2

Todas as amostras foram preparadas adicionando-se 0,9g de h-BN comercial em um volume de 15 mL de solução aquosa de NaOH a 2,0 mol L<sup>-1</sup>, originando misturas de 30,0 g de h-BN por mol de NaOH. A amostra B foi preparada em quadruplicata nas condições descritas na Tabela 4. Todo o volume obtido da amostra B foi misturado e homogeneizado com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos materiais de partida para a preparação das amostras C, D e E.

Para o processo de moagem foram utilizadas, nesta FASE IV, as 6 esferas de aço inox: 4 com ¼ in de diâmetro (as menores, já utilizadas na FASE III) e 2 com ½ in de diâmetro (não utilizadas anteriormente). A introdução das duas esferas de maior diâmetro teve como objetivo avaliar se seria possível aumentar o grau de esfoliação do h-BN no processo de moagem ou se sua introdução, ao contrário, introduziria defeitos ao material e geraria h-BNNS-OH com menor dimensão lateral. Após preparação das 5 amostras descritas na Tabela 4, todas foram neutralizadas em centrífuga, seguindo o mesmo procedimento descrito nas etapas anteriores. Parte das amostras foi acondicionada, em pó, em placas de Petri tampadas, em estufa a 70°C. Parte das amostras foi dispersa em IPA(aq), com concentrações de 100 ppm e 200 ppm, acondicionadas em frascos de 50 mL de vidro, tampadas e armazenadas em repouso, fora da incidência da luz.

#### 4.1.1.5 FASE V - Variação da ordem dos processos moagem e autoclave a partir da amostra ótima da Fase IV, e associação à sonicação

A Figura 16 apresenta o fluxograma de processo da FASE V.



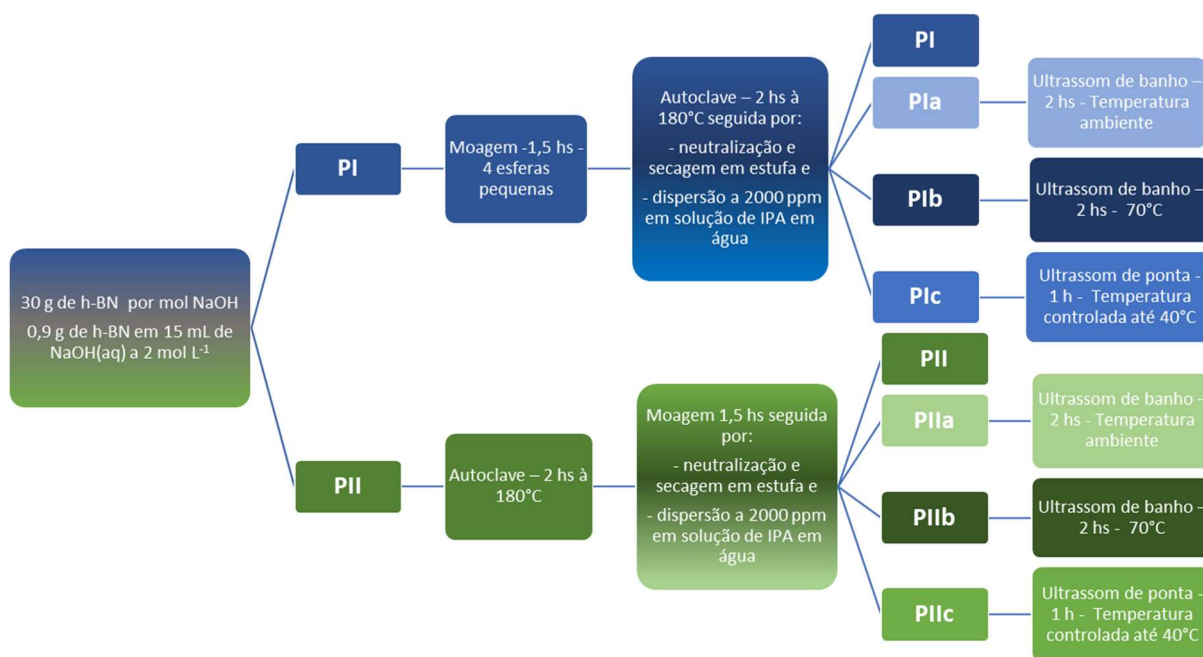


Figura 16: Fluxograma de processo da FASE V: oito amostras de h-BN funcionalizadas e esfoliadas (h-BNNS-OH) a partir de diferentes associações dos processos de autoclave, moagem de bolas e sonicação. Amostras são chamadas PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb, PIIc.

A última FASE do presente estudo teve como objetivo determinar, por meio do conhecimento gerado nas outras etapas, a condição de associação dos processos de funcionalização e esfoliação, utilizados anteriormente, que gerasse o produto com melhor grau de funcionalização, com rendimento razoável e cuja dispersão fosse mais estável.

Foram preparadas amostras com concentração de 30 g mol<sup>-1</sup> (0,9g h-BN em 15mL NaOH(aq) 2,0 mol L<sup>-1</sup>), em quantidades suficientes para execução de: 1º: amostras em triplicata no moinho de bolas seguidas por autoclave (amostras PI) e 2º: amostras em triplicata em autoclave seguidas por moinho (amostras PII). A moagem foi ajustada para 1,5 horas e o kit utilizado para o moinho de bolas foi o de aço inox 8007, com anel de vedação de teflon e 4 esferas de ¼ in de diâmetro (menores). Apesar de não ter sido evidenciada a quebra das nanofolhas pela utilização das duas esferas maiores na etapa anterior, optou-se por um processo mais ameno na moagem, com ação mecânica suavizada pelo número e tamanho menor de esferas, uma vez que, nessa etapa, a sonicação pôde contribuir com a esfoliação química do material. As condições de aquecimento das amostras em autoclave de inox com copo de teflon foram mantidas em 2 horas a 180°C. As combinações de processo acima mencionadas foram denominadas: Processo I, consistindo em moagem seguida por autoclave, resultando nas amostras PI e Processo II, consistindo em processamento em

autoclave, seguido por moagem, resultando nas amostras PII. Após cada combinação de processos (I e II), as amostras resultantes passaram por neutralização e secagem, conforme descrito nas etapas anteriores. Em algumas condições, foi acrescentada à PI e à PII, uma etapa de sonicação: a) em ultrassom de banho, por duas horas, à temperatura ambiente ou b) em ultrassom de banho, por duas horas, a 70°C ou c) com ultrassom de ponta, por uma hora, controlando-se a temperatura por meio de banho maria em gelo, até 40°C. Para as etapas de sonicação, foram utilizadas dispersões das amostras PI e PII – sólidas – em solução aquosa 25% V V<sup>-1</sup> de álcool isopropílico, preparadas a 2.000 ppm. Para cada condição – a, b ou c, foi utilizado um volume de 200mL de dispersão. As amostras resultantes dessas etapas de sonicação foram as PIa, PIb, PIc, PIIa, PIIb e PIIc. O Ultrassom de ponta utilizado foi um Sonics Vibra Cell de modelo VCX1500 com frequência 20 kHz e corrente de 15 A. O número de série desse ultrassom de ponta é 64479E e opera com 1500 Watts de potência. A Tabela 5 mostra as amostras preparadas na FASE V:

Tabela 5: Condições de preparo e processamento das amostras na FASE V.

<b>Amostra</b>	<b>Etapas</b>	<b>Tempo moinho / horas</b>	<b>Condições autoclave: tempo / temperatura / horas / °C</b>	<b>Tipo sonicação</b>	<b>Tempo sonicação / horas</b>	<b>Temperatura sonicação / °C</b>
<b>PI</b>	Moinho + Autoclave	1,5	2 / 180	-	-	-
<b>PIa</b>	Moinho + Autoclave	1,5	2 / 180	Ultrassom de Banho	2	< 40
<b>PIb</b>	Moinho + Autoclave	1,5	2 / 180	Ultrassom de Banho	2	70
<b>PIc</b>	Moinho + Autoclave	1,5	2 / 180	Ultrassom de Ponta	1	< 40
<b>PII</b>	Autoclave + Moinho	1,5	2 / 180	-	-	-
<b>PIIa</b>	Autoclave + Moinho	1,5	2 / 180	Ultrassom de Banho	2	< 40
<b>PIIb</b>	Autoclave + Moinho	1,5	2 / 180	Ultrassom de Banho	2	70
<b>PIIc</b>	Autoclave + Moinho	1,5	2 / 180	Ultrassom de Ponta	1	< 40

Foram obtidas 8 amostras (PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc), dispersas em solução aquosa de álcool isopropílico a 25% V V<sup>-1</sup> a 2.000ppm, mantidas em frascos de vidro de 40mL, tampadas e armazenadas protegidas da incidência da luz, e duas amostras sólidas (PI e PII), mantidas em placas de Petri, tampadas, em estufa.

O rendimento dos processos de funcionalização e esfoliação foram calculados para a amostra PIIc. As massas determinadas em cada etapa foram utilizadas para determinação do rendimento total do processo.

Para o processo II (etapas de funcionalização em autoclave seguida por moagem) foi calculado o rendimento R<sub>PII</sub>:

$$R_{PII} = \frac{m_{PII}}{m_{h-BN\ inicial}} * 100\% \quad (5)$$

Onde:

- $m_{PII}$  corresponde à massa medida após neutralização e secagem do material produzido em autoclave seguido por moagem;
- $m_{h - BN\ inicial}$  corresponde à massa do h-BN comercial utilizado como material de partida para o processo II, medida antes da mistura com NaOH;
- R<sub>PII</sub> corresponde ao rendimento da etapa de funcionalização em autoclave seguida por moagem.

O rendimento do processo de esfoliação em ultrassom (R<sub>UP</sub>) foi também calculado, utilizando-se a razão entre a massa calculada do sobrenadante esfoliado após ultrassom  $m_{UP}$  e a massa resultante de  $m_{PII}$ . A  $m_{UP}$  foi obtida pela subtração entre  $m_{PII}$  e a massa do corpo de fundo medida após processo de ultrassom, centrifugada e seca  $m_{CF}$ .

$$R_{UP} = \frac{m_{UP}}{m_{PII}} * 100\% \quad (6)$$

Onde:

- $m_{PII}$  corresponde à massa medida após neutralização e secagem do material produzido em autoclave seguido por moagem;
- $m_{UP}$  corresponde à massa do material sobrenadante calculada pela diferença entre  $m_{PII}$  e  $m_{CF}$ , sendo essa medida após centrifugação e secagem do material de fundo proveniente da etapa de ultrassom de ponta;
- R<sub>UP</sub> corresponde ao rendimento da etapa de ultrassom acrescida ao processo II de autoclave e moagem.

O rendimento total do processo de produção da amostra PIIc foi calculado pela razão entre  $m_{UP}$  e  $m_{h-BN\text{ inicial}}$ .

$$R_{\text{total}} = \frac{(m_{UP})}{(m_{h-BN\text{ inicial}})} * 100\% \quad (7)$$

Onde:

- $m_{UP}$  corresponde à massa do material sobrenadante calculada pela diferença entre  $m_{PII}$  e  $m_{CF}$ , sendo essa medida após centrifugação e secagem do material de fundo proveniente da etapa de ultrassom de ponta;
- $m_{h-BN\text{ inicial}}$  corresponde à massa do h-BN comercial utilizado como material de partida para o processo II, medida antes da mistura com NaOH;
- $R_{\text{total}}$  corresponde ao rendimento total do processo de produção da amostra PIIc.

#### 4.1.2 Caracterização

Em todas as 5 etapas do presente trabalho o material produzido foi caracterizado quanto ao grau de funcionalização, às características químicas e estruturais, à morfologia e à topografia, ao comportamento coloidal das dispersões e à estabilidade macroscópica dessas dispersões. Para as caracterizações, foram utilizadas as amostras em pó, secas em estufa e as amostras dispersas em solução aquosa de isopropanol a 25% V V<sup>-1</sup>.

O grau de funcionalização foi avaliado nas amostras sólidas de h-BN comercial, h-BN-OH e h-BNNS-OH pela técnica de Termogravimetria (TG). A TG foi realizada no analisador termogravimétrico TGA Q5000 – TA Instruments, com razão de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de ar sintético em um fluxo de 25 ml min<sup>-1</sup>. A faixa de temperatura foi de 20°C até 900°C e a massa de amostra utilizada foi de, aproximadamente, 10 mg. Outro equipamento utilizado para as medidas foi o TGA-Perkin Elmer STA 8000. Nesse caso, a razão de aquecimento foi de 10°C min<sup>-1</sup> e o equipamento trabalhou entre temperatura de 20°C e 1500°C. Todas as outras condições de análise foram as mesmas.

O grau de funcionalização das amostras sólidas de h-BN-OH e h-BNNS-OH foi também avaliado qualitativamente em Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM), pela análise de espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS). Para a análise de EDS, utilizaram-se amostras sólidas aplicadas em uma fita condutora de carbono, fixada em um STUB e recoberta com uma camada de 15 µm de carbono. As imagens de EDS foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Feixe Duplo FEI QUANTA 3D. Foram feitas imagens de três pontos da amostra.

A avaliação dos grupos funcionais presentes na superfície do h-BN-OH e do h-BNNS-OH foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nas amostras sólidas. As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer, utilizando-se uma faixa de trabalho do espectrômetro de 700-4000  $\text{cm}^{-1}$  por método de reflexão atenuada total (ATR). As condições da medida foram: temperatura de 20°C, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 varreduras e 115N de força sobre a amostra.

As características estruturais das amostras sólidas funcionalizadas, h-BN-OH e h-BNNS-OH foram avaliadas por difratometria de raio X (XRD). XRD foi executada em um difratômetro de raios-X SHIMADZU, modelo XRD-7000 com tubo de cobre e radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ .

A técnica de espectroscopia Raman também foi utilizada para caracterização química e estrutural do h-BN, h-BH-OH e h-BNNS-OH das amostras sólidas. Os espectros Raman foram registrados em um WiTec Alpha300, linha de laser de 457nm (linha de laser mais energética, que faz com que as medidas sejam mais rápidas e, ao mesmo tempo, os espectros tenham melhor resolução, isto é, com maior razão sinal / ruído), faixa de potência de 1 – 3 mW, 5 pontos por amostra em temperatura de 20°C.

A morfologia das amostras dispersas do material funcionalizado e esfoliado (h-BNNS-OH) foi avaliada por imagens geradas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Para essas técnicas, as amostras foram dispersas em IPA(aq) em uma concentração de 100 ppm. As dispersões, após sonicação de banho por 10 min, foram gotejadas sobre filme de carbono, em grade hexagonal de cobre 400 mesh. As imagens de TEM foram geradas em um Tecnai G2-20-FEI Super Twin 200kV. As imagens de SEM foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Feixe Duplo FEI QUANTA 3D. As imagens são representativas de todo o material. Uma análise estatística dos dados dimensionais obtidos a partir das imagens geradas pelas duas técnicas de microscopia foi realizada. As medidas de diâmetro maior e diâmetro menor das partículas de h-BNNS obtidas na última etapa do trabalho (FASE 5) foram feitas utilizando-se o Software Image-J e o tratamento estatístico desses dados foi feito no Origin.

A topografia das amostras dispersas do material funcionalizado e esfoliado (h-BNNS-OH) foi avaliada por imagens geradas pela técnica de e Microscopia de Força Atômica (AFM). Para essa técnica, as amostras foram dispersas em IPA(aq) em uma concentração de 100 ppm. As dispersões, após sonicação de banho por 10 min, foram gotejadas sobre mica. As imagens de AFM foram capturadas em um Cypher ES Asylum Research AFM ou em um MFP-3D-AS Asylum Research. Da mesma forma que realizado para as técnicas de MEV e MET, foi feito

o tratamento estatístico das medidas de espessura e dimensão lateral, obtidas pela técnica de AFM, das partículas de h-BNNS resultantes da FASE 5 do presente trabalho.

Para avaliar o comportamento das dispersões das amostras de h-BN, h-BN-OH e h-BNNS-OH em termos de diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersão (PDI) e potencial zeta (PZ), foram utilizadas técnicas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento de luz eletroforético (ELS). Para realizar essas caracterizações, foram preparadas, inicialmente, dispersões em diferentes concentrações, que variaram de 100 ppm a 500 ppm, mas que, no decorrer do trabalho foram fixadas em 100 ppm. Em algumas etapas, antes das análises, as amostras dispersas foram sonicadas por 10 min. Nas etapas em que objetivou-se avaliar o comportamento das dispersões em repouso ao longo do tempo, elas não foram sonicadas previamente à análise. As medições de DH e PDI foram feitas pela técnica de DLS em um analisador de partículas Litesizer 500 - Anton Paar, a temperatura de 20°C, utilizando-se cubetas de quartzo com um caminho óptico de 10 mm. As análises foram executadas em quintuplicata, com volume de 1,0 mL de amostra e tempo de estabilização de 3 min. As medições de PZ foram feitas pela técnica de ELS no mesmo equipamento sendo também realizadas em quintuplicata utilizando-se uma cubeta *Omega Potential Cell* equipada com eletrodos cobertos com liga de latão-níquel e ouro. O volume da amostra utilizado para essas medidas foi de 350 µL e o tempo de estabilização, nesse caso, foi de 30 s.

A estabilidade macroscópica das dispersões em repouso foi acompanhada por um período que variou, de acordo com a etapa do trabalho, entre 30 e 60 dias, por meio da avaliação do Efeito Tyndall. Para este acompanhamento, dispersões a 200 ppm em IPA(aq) foram preparadas e acondicionadas em frascos de vidro transparentes de 40 ou 50 mL, tampados e, na sequência, armazenados, mantidos em repouso e longe da incidência de luz.

## 4.2 OBTENÇÃO DE HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E h-BNNS

### 4.2.1 Materiais e métodos

Para obtenção do híbrido de GO e h-BNNS foi utilizado o h-BNNS-OH, produzido pelo processo que resultou na amostra PIIc, com melhores resultados de comportamento de dispersão, morfologia e topografia, disperso a 2.000 ppm em solução aquosa a 25%V V<sup>-1</sup> de álcool isopropílico e o GO produzido pelo CTNano/UFMG [97] [98], disperso em etanol P.A. a 2.000 ppm. O GO utilizado apresentou cerca de 40% em massa de grupos oxigenados, reduzido número de camadas (centrado em 3) e uma elevada dimensão lateral de ordem micrométrica (aproximadamente 5 µm).

Foram utilizadas duas metodologias diferentes para a obtenção do híbrido de h-BNNS-OH e GO: o gotejamento e o *dip coating*.

#### 4.2.1.1 Gotejamento

Uma lâmina de vidro foi limpa (imersão em acetona dentro de um béquer colocado em ultrassom de banho por 10 min) e, posteriormente, seca por meio de jateamento de N<sub>2</sub>. Foi realizado um gotejamento alternado das dispersões de PIIc e de GO sobre a lâmina de vidro, posicionada sobre uma chapa aquecedora com uma pipeta descartável de 3 mL. A chapa Gehaka foi mantida com temperatura ajustada para 65°C e foi pré-aquecida por 15 min. Foram aplicadas 7 gotas da dispersão de PIIc sobre a lâmina. A lâmina permaneceu sobre a chapa aquecida para secagem da dispersão por 15 min até que a dispersão de GO fosse gotejada, na mesma proporção. A sequência foi repetida até que 21 camadas, alternadas, estivessem depositadas sobre a lâmina, sendo PIIc a primeira e a última camada. O mesmo procedimento também foi realizado para obtenção de um filme de GO puro e um filme de PIIc puro, ambos com 21 camadas.

#### 4.2.1.2 Dip Coating

Para este experimento, assim como para o anteriormente descrito, uma lâmina de vidro foi imersa em acetona dentro de um béquer e este colocado em ultrassom de banho por 10 min, para sua limpeza, sendo, em seguida, seca por meio de jateamento com N<sub>2</sub>. Utilizou-se a máquina de ensaios de tração EMIC – DL10000 – 100 kN, ajustando-se o movimento da garra (subida e descida) para uma velocidade constante de 0,7 cm s<sup>-1</sup>. Foi acoplado à garra superior da máquina um artefato para fixação da lâmina sobre a qual a deposição das duas dispersões foi realizada. Um béquer de 50 mL foi preenchido com dispersão de GO e outro, de mesmo volume, com dispersão de PIIc. A lâmina, presa à garra, era baixada durante 9 segundos, tempo para total submersão na primeira dispersão. Imediatamente após imersão, sem pausa, ela era retirada (subindo-se a garra) em 9 segundos. Após retirada da lâmina da imersão foi realizado um jateamento de ar, durante 6 min, para secagem da primeira camada. O procedimento foi repetido, alternando-se a imersão em PIIc e GO, por 111 vezes, sendo que, novamente, a primeira e a última camadas foram de PIIc.

#### 4.2.2 Caracterização

A morfologia da sessão transversal do filme sólido do híbrido foi analisada por SEM. A estabilidade térmica do GO e do híbrido foram comparadas por meio da TG. A TG foi realizada em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup>, temperatura variando entre 30°C e

750°C, numa razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. A interação física e as características químicas do híbrido e do GO e h-BN puros foram comparadas por meio de espectroscopia Raman. Foram avaliados os deslocamentos Raman de 6 pontos em duas regiões selecionadas de cada amostra e a contribuição do h-BN na razão  $I_D/I_G$  entre as bandas D e G do GO, quando este encontra-se no híbrido [99].

A estabilidade térmica do híbrido produzido por *dip coating* foi comparada com a do GO e a do híbrido produzidos na etapa anterior, por meio de TG. A TG foi realizada em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup>, temperatura variando de T ambiente a 750°C, numa razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Espectro FTIR comparativo entre o híbrido e seus componentes foi também avaliado.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESFOLIAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL (h-BN) EM NANOFOLHAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL HIDROXILADAS (h-BNNS-OH)

#### 5.1.1 FASE I - Funcionalização e esfoliação de h-BN em h-BNNS-OH por refluxo em NaOH seguido por banho de ultrassom

O trabalho experimental foi iniciado com a tentativa de funcionalização por refluxo em NaOH. O grupo de pesquisa havia iniciado, anteriormente, alguns testes aplicando essa metodologia e se fez necessária a verificação da sua repetibilidade, do rendimento obtido naquele momento (em torno de 40%, medido após esfoliação), bem como realizar a caracterização do material produzido por essa rota. Durante o refluxo a 120°C em balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, observou-se temperatura constante, fluxo de água bem controlado no condensador e constante reação dos reagentes dentro do balão. O material obtido após o refluxo tinha o aspecto leitoso. Observaram-se algumas manchas no vidro do balão decorrentes de uma possível interação entre o NaOH e o vidro. Após funcionalização, o material foi neutralizado a pH = 7 e seco por 24 horas em estufa. A massa medida do material funcionalizado e seco (h-BN-OH) foi de m=25,0056 g. A etapa de esfoliação foi conduzida pela séria de ultrassom/centrifugação que gerou as 3 frações listadas na Tabela 6, a qual apresenta todas as massas medidas em cada uma das etapas do processo na FASE I.

Tabela 6: Massas medidas em cada etapa de sonicação de h-BN-OH em solução aquosa de álcool isopropílico 25% v/v com respectivos rendimentos calculados. (Massa de material oriundo do refluxo, h-BN-OH, inicial: 0,1026 g)

Esfoliação	Sigla	Massa do corpo de fundo / g	Sigla	Massa do sobrenadante esfoliado / g	Equação	Rendimento / %
1	C-1	0,0803	S1	0,0223	(1)	21,73
2	C-2	0,0657	S2	0,0146	(2)	18,18
3	C-3	0,0578	S3	0,0079	(3)	12,02
<b>Total</b>			ST	0,0448	<b>(4)</b>	<b>43,67</b>

As massas dos sobrenadantes, S1, S2 e S3 foram calculadas pela subtração entre a massa inicial da etapa de esfoliação (referente ao corpo de fundo da etapa de esfoliação anterior) e a massa do corpo de fundo resultante da etapa corrente, todos após secagem em estufa. Os rendimentos de cada etapa foram calculados pelas equações (1), (2), e (3) apresentadas na sessão 4.1.1.1. O rendimento total do processo, calculado pela equação (4) da sessão 4.1.1.1 do presente trabalho, foi de 43,7%, considerando-se o somatório das massas dos sobrenadantes esfoliados dividido pela massa de h-BN inicial. Esse rendimento é considerado apenas um indicativo de resultado. Podem haver erros associados aos valores das massas dos sobrenadantes esfoliados, uma vez que eles foram calculados, não tendo sido efetivamente medidos.

Referências de rendimentos de processos de esfoliação química por ultrassom em banho ou por moagem em meio básico de NaOH são encontradas na literatura com valores da ordem de 20%, sendo os rendimentos obtidos em processos de moagem, em geral, maiores. Alguns resultados divergem também pela maneira com que o cálculo é realizado [14], [20], [54], [68], [100]. Para o grafite, o grupo de pesquisa do CTNano, ao qual o trabalho de mestrado está inserido, obtém rendimentos da ordem de 55% para esfoliação em óxido de grafeno.

#### *5.1.1.1 Funcionalização*

Primeiramente, realizou-se a caracterização térmica do material comercial e daquele submetido ao refluxo. A Figura 17 mostra as curvas TG obtidas sua primeira derivada dTG para as duas amostras:

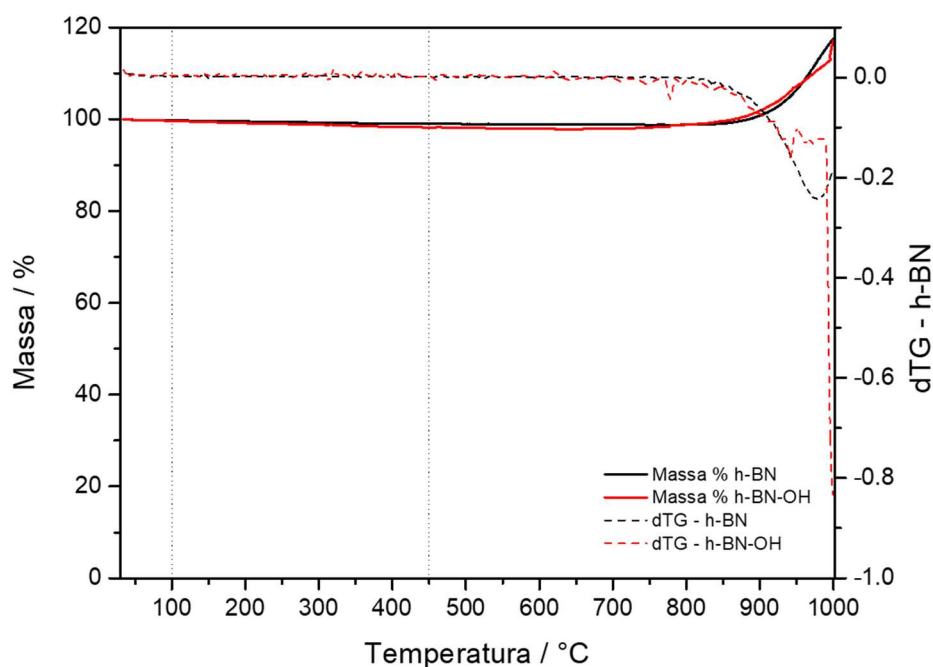
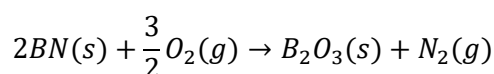


Figura 17: Curvas TG de % de perda de massa e sua respectiva primeira derivada para o h-BN comercial e o h-BN-OH produzido por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas.

Para a amostra de h-BN comercial, observou-se a perda de massa de 0,1% no intervalo de temperatura entre 100°C e 450°C. Essa perda pode estar relacionada com a variação de linha de base intrínseca do equipamento ou com grupos oxigenados ligados ao h-BN. Para a amostra de h-BN-OH, funcionalizada após 24 horas de refluxo, ocorreu uma perda de 0,5%, bastante inferior aos valores registrados em literatura para h-BN funcionalizado, que giram em torno de 5% [7], [10]. As perdas a temperaturas inferiores a 100°C podem ser atribuídas à umidade existente na amostra enquanto que, de acordo com Fu, L. et al a perda de massa entre 350°C e 430°C refere-se aos grupos OH<sup>-</sup> [7].

A partir de 1000°C, observa-se um ganho de massa de h-BN para as duas amostras. Tal fato pode ser atribuído à oxidação do BN e à posterior formação de trióxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em sua superfície. Na medida em que o pó se decompõe, o boro (B) reage com o oxigênio atmosférico e produz B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e gás nitrogênio que é liberado. Uma certa quantidade de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) também pode ser liberada. Este fenômeno já foi descrito na literatura [44] e pode ser representado pela reação:



A Figura 18 apresenta o espectro FTIR das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH e as suas bandas mais representativas são indicadas.

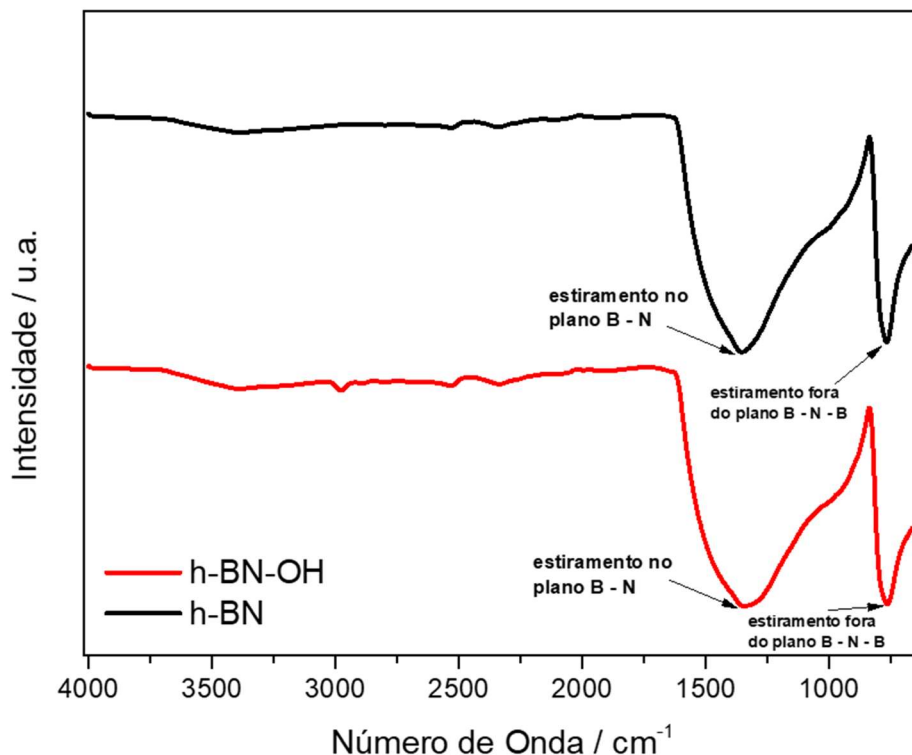


Figura 18: Espectros FTIR das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH produzido por refluxo e NaOH(aq) por 24 horas.

A banda em 1340-1350  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação B-N no plano. A banda em torno de 760  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico das ligações B-N-B, fora do plano, como descrito anteriormente na literatura [7]. Não foi observada a banda correspondente ao estiramento da ligação O-H, referente ao grupamento hidroxila introduzido por funcionalização [69] no espectro do h-BN-OH, sugerindo que o material não foi funcionalizado.

A Figura 19 apresenta o difratograma obtido por XRD das amostras de h-BN comercial e h-BN-OH.

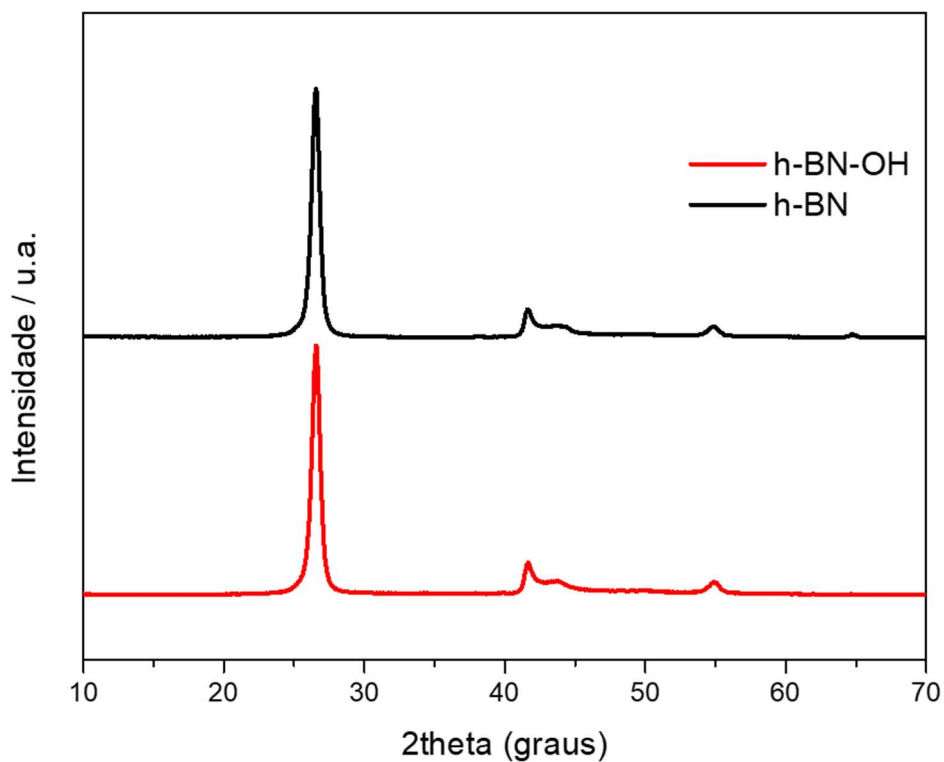


Figura 19: Difratoograma obtido por XRD das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH produzido por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas.

Os difratogramas foram normalizados e a análise dos picos de difração não permitiu verificar diferenças entre as características estruturais provenientes da funcionalização. Os picos, para ambas as amostras, são centrados em  $26.4^\circ$ ,  $41.5^\circ$  e  $55.1^\circ$ , correspondendo aos planos (002), (100) e (004), respectivamente, já observados em outras referências anteriormente [101].

A Figura 20 mostra os espectros Raman do h-BN comercial e do h-BN-OH.

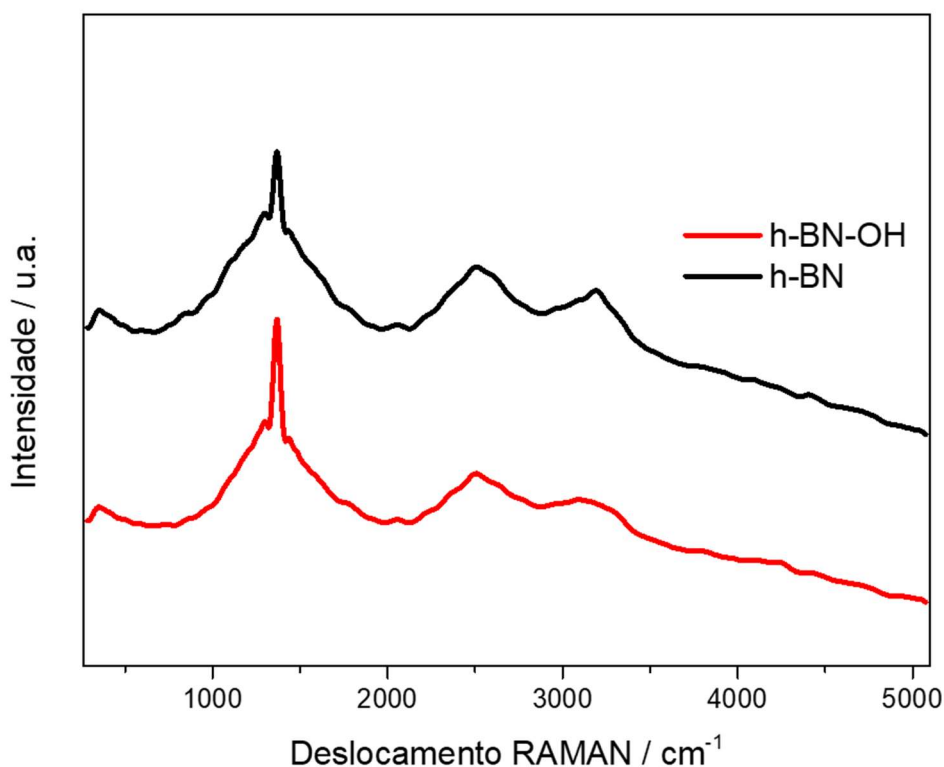


Figura 20: Espectros Raman das amostras de h-BN comercial e de h-BN-OH produzido por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas.

As características estruturais do h-BN e do h-BN-OH foram estudadas por espectroscopia Raman com bandas características entre 1000 até 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos pela média de 5 ou 4 pontos avaliados em cada uma das amostras, respectivamente, e as curvas atenuadas e normalizadas para reduzir os ruídos de análise. Os espectros exibem banda característica correspondente ao estiramento típico da ligação B-N em 1368  $\text{cm}^{-1}$ , coincidentes com resultados reportados na literatura [67].

Ambos os espectros apresentam uma banda acoplada a menores valores de deslocamento Raman. Uma análise mais aprofundada desses resultados ainda deverá ser realizada.

#### 5.1.1.2 Esfoliação

Os fenômenos de agregação e dispersão das nanofolhas de h-BN foram avaliados por medidas de DLS, assumindo-se que elas apresentam comportamento de corpos esféricos quando o laser é espalhado. Esta técnica permitiu uma avaliação da distribuição de tamanho das partículas de h-BN presentes em suspensão, e da tendência à dispersão ou agregação das nanofolhas. Os valores de diâmetro hidrodinâmico (DH) foram utilizados como referência para esta análise. As dispersões foram preparadas em uma concentração tal para garantir

que a transmitância resultasse em valores confiáveis de DH. Se a dispersão é muito diluída, a transmitância aproxima-se de 100% e a luz atravessa livremente a dispersão, sem conseguir medir as partículas. Ao contrário, para dispersões muito concentradas, a transmitância aproxima-se de 0%, significando que a luz encontra tantas “barreiras” que não consegue atravessar a amostra e alcançar o detector.

Pelo índice de polidispersão (PDI) foi possível avaliar a distribuição do tamanho de partículas na dispersão. Valores próximos a 0% determinam sistemas monodispersos (concentração de partículas em um só tamanho) enquanto valores próximos a 100% determinam sistemas altamente polidispersos. A estabilidade coloidal e a magnitude e sinal da carga superficial das amostras de h-BN foram medidas pelo potencial zeta (PZ). Espera-se que a introdução de grupos OH, realizada pela funcionalização do h-BN, resulte em uma carga negativa que ajude na separação entre as camadas esfoliadas, evitando o empacotamento e potencializando a estabilidade da dispersão [58]. Duas concentrações de dispersão foram preparadas para cada amostra e a melhor condição de concentração foi definida para ser utilizada em análises de DLS e ELS nas etapas subsequentes do presente trabalho.

A Figura 21 mostra os gráficos de valores individuais, com intervalo de confiança de 95% para a média, plotados no software de análise estatística MINITAB, para os parâmetros DH, PDI e PZ, para as amostras de h-BN-OH (F) e h-BNNS-OH S1, h-BNNS-OH S2 e h-BNNS-OH S3 (S1, S2 e S3), cada uma delas em duas concentrações de dispersões em IPA(aq).

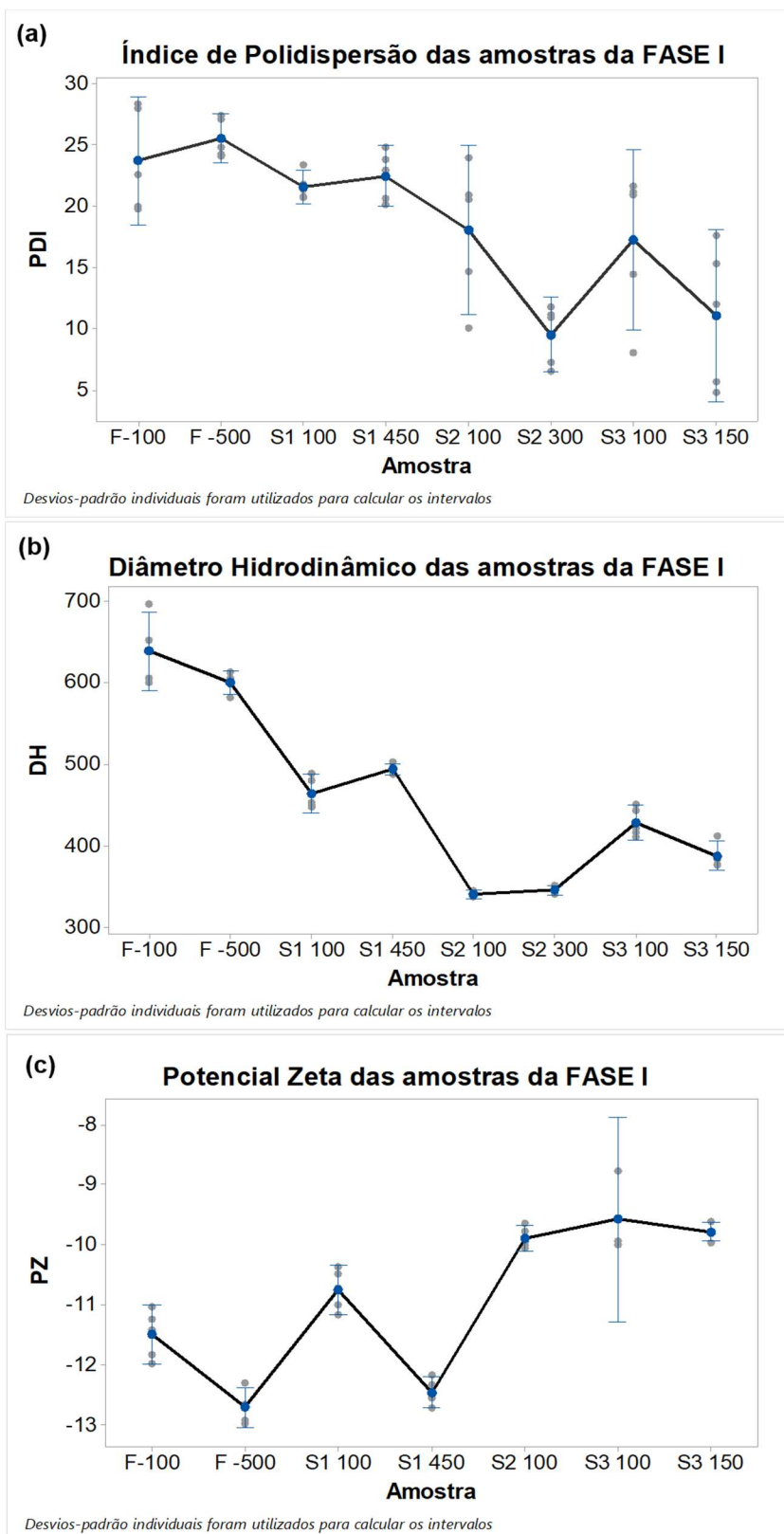


Figura 21: (a) Índice de polidispersão; (b) diâmetro hidrodinâmico e (c) potencial zeta das amostras preparadas por refluxo em NaOH(aq) – h-BN-OH (F) e em três etapas de esfoliação em ultrassom h-BNNS-OH (S1, S2 e S3), dispersas em solução aquosa de isopropanol a 100 ppm e a concentrações maiores, de acordo com a amostra.



As amostras resultantes das três etapas de esfoliação h-BNNS-OH S1, h-BNNS-OH S2 e h-BNNS-OH S3 (chamadas S1, S2 e S3 nos gráficos) foram comparadas com a amostra de h-BN-OH (chamada F nos gráficos) observaram-se valores que caracterizam sistemas monodispersos (inferiores a 25% (Figura 21.a). O DH tendeu a diminuir à medida em que o material foi esfoliado e não foi observada variação significativa no valor médio e na dispersão dos valores em função da concentração numa mesma etapa do processo (Figura 21.b). Os resultados de PZ (Figura 21.c) mostraram cargas negativas, com magnitude baixa entre -10 e -13 mV, indicando que possivelmente será difícil obter uma dispersão estável, fato este associado à pequena funcionalização com grupos OH<sup>-</sup>. A pequena diferença entre os valores mais negativos e menos negativos não apresenta significância estatística para diferenciar as condições de esfoliação quanto à estabilidade e o grau de funcionalização. A amostra S2 300 não foi apresentada no gráfico de PZ por ter sido apresentado apenas um dos cinco resultados durante a medição no equipamento (-10 mV). Como os demais resultados apresentaram erro, não é possível incluir um ponto único em um gráfico dessa natureza. Uma vez que não há uma diferença significativa entre os resultados apresentados na Figura 21 que justifique a preparação de dispersões em duas concentrações para a análise pelas técnicas de DLS e ELS e já que o manual do equipamento sugere dispersões de 100 ppm, para etapas subsequentes, a concentração de 100 ppm será utilizada para os estudos de DH, PDI e PZ.

A Figura 22 apresenta imagens obtidas por TEM da morfologia do h-BN comercial e do h-BN-OH dispersos a 100 ppm em IPA(aq).

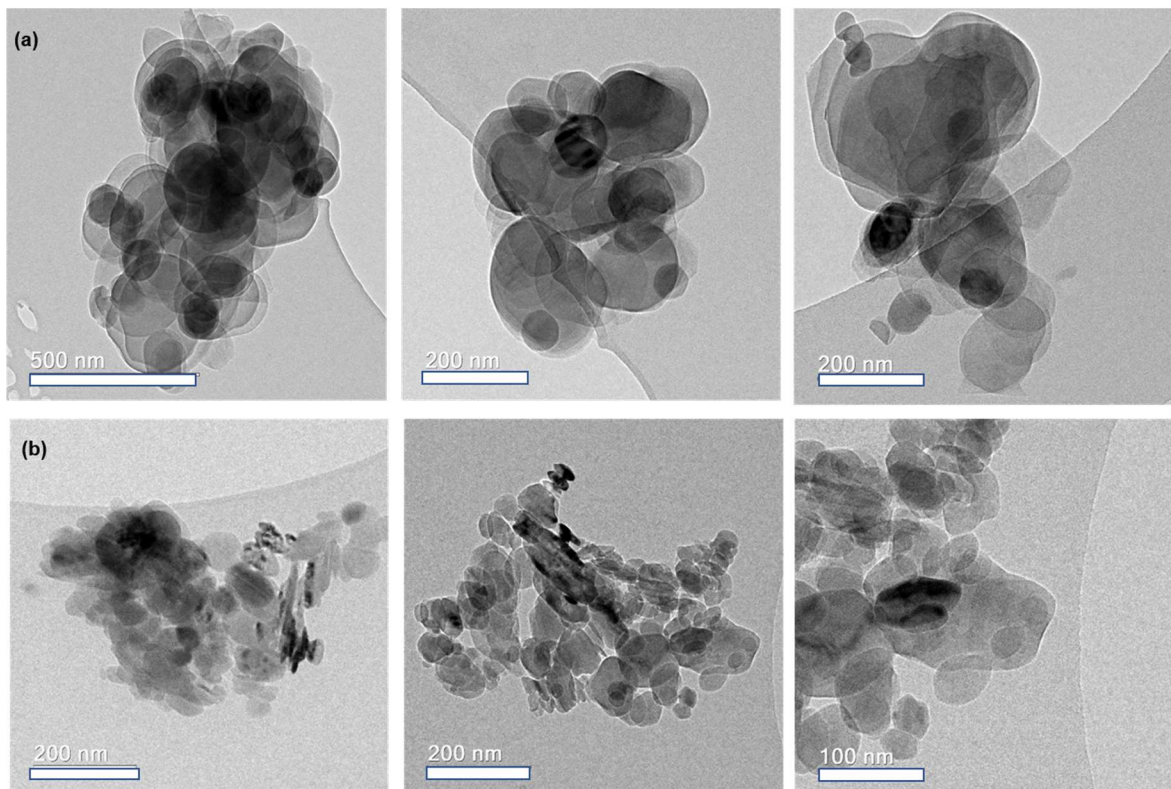


Figura 22: Imagens obtidas por TEM para amostras dispersas a 100 ppm em IPA(aq) de (a) h-BN comercial e (b) h-BN-OH funcionalizado por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas.

Foi realizada uma comparação qualitativa das dimensões laterais das folhas e do grau de empacotamento entre os materiais. As imagens do h-BN comercial apresentadas pela Figura 22.a sugerem uma variação considerável entre as dimensões laterais das folhas observadas. O h-BN-OH (Figura 22.b) também apresenta uma variação entre as dimensões laterais das folhas e não apresenta evidências de que as folhas estejam mais separadas.

A Figura 23 apresenta imagens obtidas por TEM da morfologia das amostras de h-BNNS-OH S1, h-BNNS-OH S2 e h-BNNS-OH S3, dispersas a 100ppm em IPA(aq).

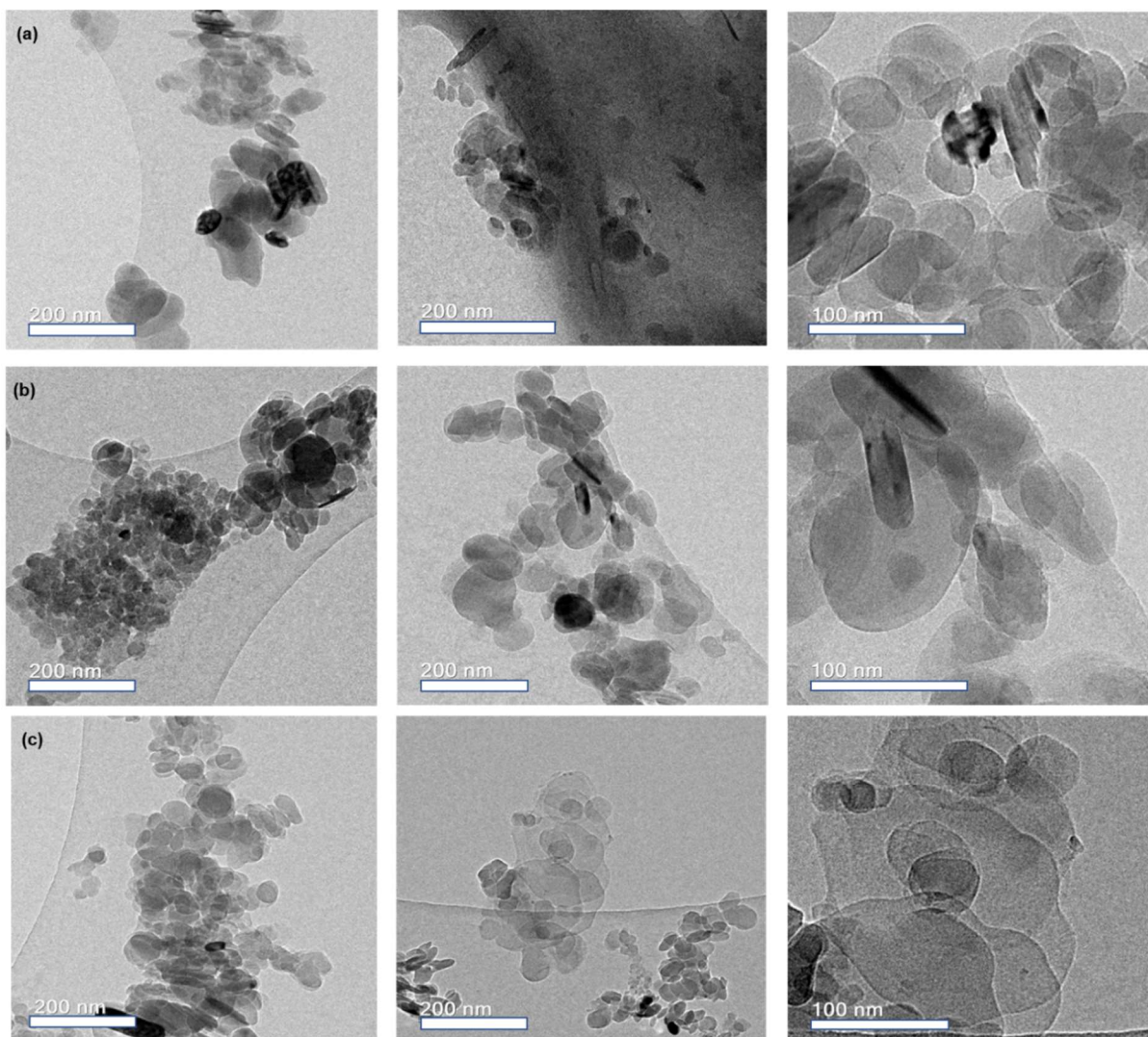


Figura 23: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da: (a) amostra h-BNNS-OH S1 resultante da primeira etapa de esfoliação do h-BN-OH; (b) amostra h-BNNS-OH S2 resultante da segunda etapa de esfoliação do h-BN-OH e (c) amostra h-BNNS-OH S3 resultante da terceira etapa de esfoliação do h-BN-OH.

Uma comparação qualitativa entre as h-BNNS-OH obtidas por esfoliação nas três etapas (S1, S2 e S3) também foi realizada. (Figuras 23). As imagens de TEM obtidas indicam que as três etapas de esfoliação, h-BNNS-OH S1, h-BNNS-OH S2 e h-BNNS-OH S3 resultaram em material com dimensão lateral das folhas da ordem de 100 nm.

A Figura 24 apresenta a imagem e o perfil topográfico das amostras esfoliadas nas três etapas de ultrassom: h-BNNS-OH S1, h-BNNS-OH S2 e h-BNNS-OH S3.

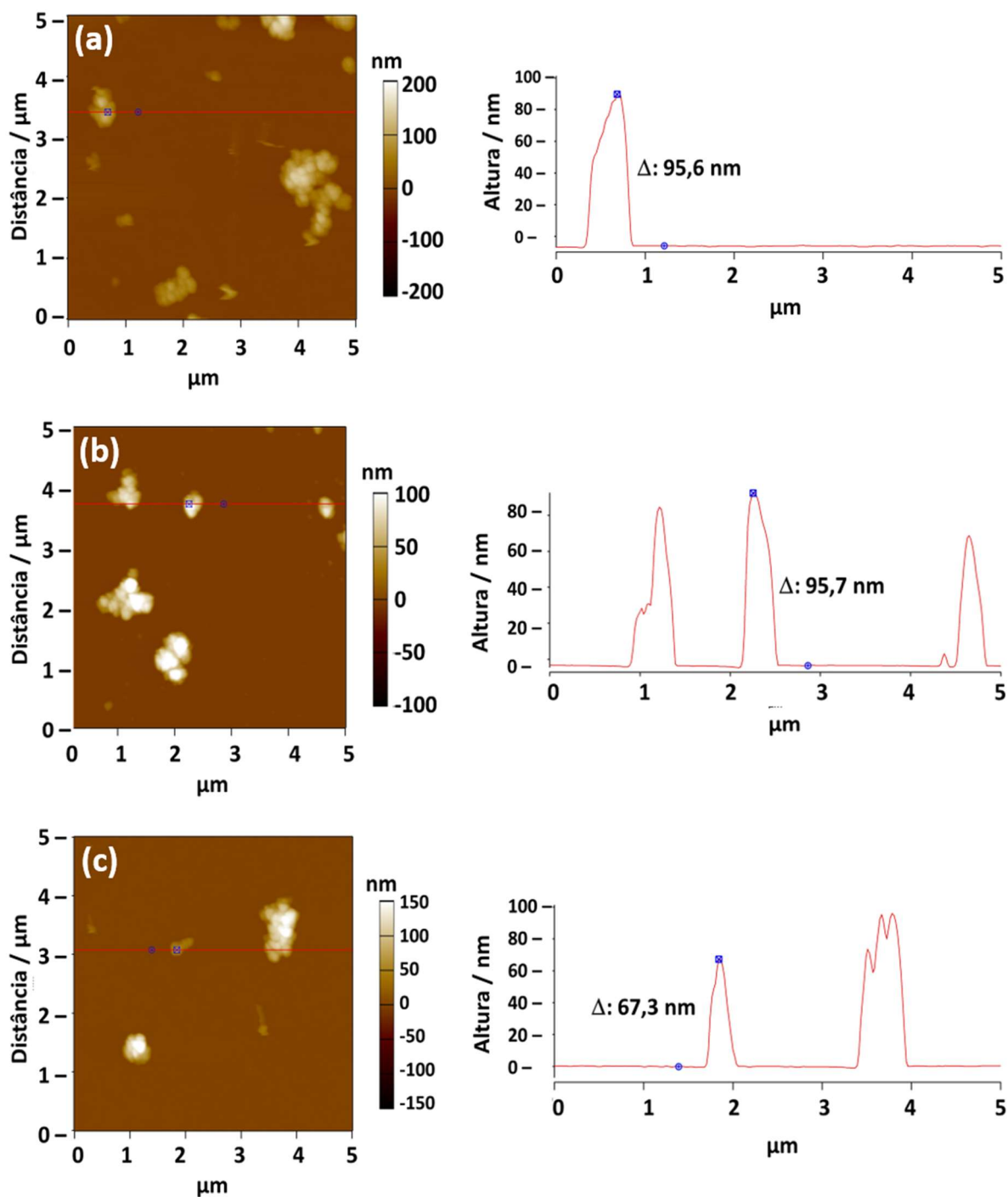


Figura 24: Imagens e perfis topográficos das amostras de h-BNNS-OH após cada etapa de esfoliação em banho de ultrassom, dispersas em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica (a) h-BNNS-OH S1; (b) h-BNNS-OH S2 e (c) h-BNNS-OH S3.

O perfil topográfico das amostras das três etapas de esfoliação foi obtido por AFM. Foi possível estimar o número de camadas com base na distância entre amostra e substrato e no espaçamento interplanar, de 0,333 – 0,334 nm, como reportado anteriormente na literatura [102], [103]. A Figura 24 traz as imagens e os respectivos perfis topográficos das amostras,

permitindo que se tenha uma estimativa das dimensões laterais das partículas obtidas, bem como do número de camadas obtidas na estrutura esfoliada. A Figura 24.a traz as imagens e as topografias da amostra h-BNNS-OH (S1) – referentes à primeira etapa de esfoliação mostram partículas com dimensões laterais da ordem de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  e com aproximadamente 280 camadas. Na segunda etapa de esfoliação (S2), apresentada na Figura 24.b, é observado um padrão da dimensão lateral das partículas da ordem de 0,5  $\mu\text{m}$  e número de camadas em torno de 280. Na última etapa de esfoliação (S3), um padrão similar de dimensões laterais é apresentado, com uma espessura menor, correspondendo a 200 camadas, aproximadamente (Figura 24.c).

Com base na caracterização de todo material produzido nessa fase, constatou-se a obtenção de um h-BNNS-OH com uma funcionalização inexpressiva, obtida pelo processo de 24 horas de refluxo em solução aquosa de NaOH a 2,0 mol L<sup>-1</sup>. A esfoliação do material realizada em três etapas em banho de ultrassom aumentou o rendimento do processo, mas, aparentemente, não trouxe ganhos em relação à morfologia e à topografia do material, resultando na obtenção de folhas espessas, com mais de 100 camadas. A estabilidade do material disperso não é satisfatória, o que é observado pelos resultados de cargas pequenas obtidos através do potencial Zeta, e as análises termogravimétrica, espectroscopia Raman e FTIR confirmam que este comportamento deve ocorrer em virtude da sua baixa ou ausente funcionalização. Outros trabalhos reportados na literatura apresentam resultados de funcionalização e esfoliação mais eficientes em condições semelhantes de processo em meio básico [7], [31], [104]. Portanto, considerando que este é um processo que envolve longos tempos e que não levou a amostras promissoras, na FASE II, foram testados novos processos de funcionalização, objetivando o aumento da funcionalização do h-BN.

### **5.1.2 FASE II – Comparação de processos de funcionalização de h-BN com grupos OH-: Autoclave x Moinho de bolas**

Processos que envolvem pressões e temperaturas mais elevadas (autoclave) e mecânico-química (moagem de alta energia em presença de solução básica) foram utilizados em busca de ampliar o grau de funcionalização e esfoliação do h-BN. Durante o processo de moagem, para os tempos de 1,0 horas e 1,5 horas, foi observado um vazamento do material pelo anel de vedação de *corprene* [105] e por este motivo, o kit de carbeto de tungstênio com anel de *corprene* não foi utilizado em nenhuma fase subsequente. A autoclave utilizada foi concebida para receber o sistema com NaOH e trabalhar na temperatura de 180°C. Como descrito na

parte experimental foram produzidas oito amostras funcionalizadas: quatro em moinho de bolas e quatro em autoclave (Tabela 2).

A Figura 25 apresenta as curvas obtidas em TG referentes às quatro amostras produzidas em moinho de bolas, em quatro diferentes tempos de moagem (M1, M2, M3 e M4). A imagem foi ampliada no intervalo de temperatura entre 100°C e 450°C e é mostrada no detalhe da Figura 25.

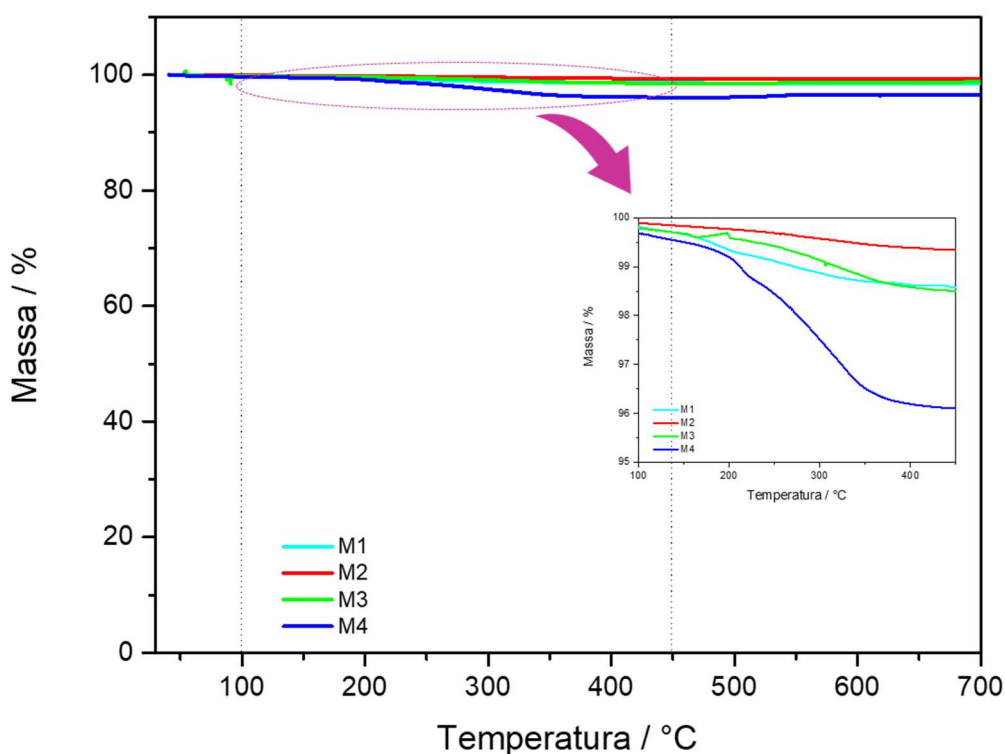


Figura 25: Curvas TG de perda de massa % para as 4 amostras preparadas no moinho de bolas nos tempos de 15 minutos (M1), 30 minutos (M2), 1 hora (M3) e 1,5 horas (M4), respectivamente.

A Figura 26 apresenta as curvas de TG referentes ao h-BN comercial e às quatro amostras funcionalizadas em autoclave, cada uma preparada em uma concentração diferente de h-BN e NaOH(aq) (A1, A2, A3 e A4). A imagem foi ampliada no intervalo de temperatura entre 100°C e 450°C e é mostrada no detalhe da Figura 26.



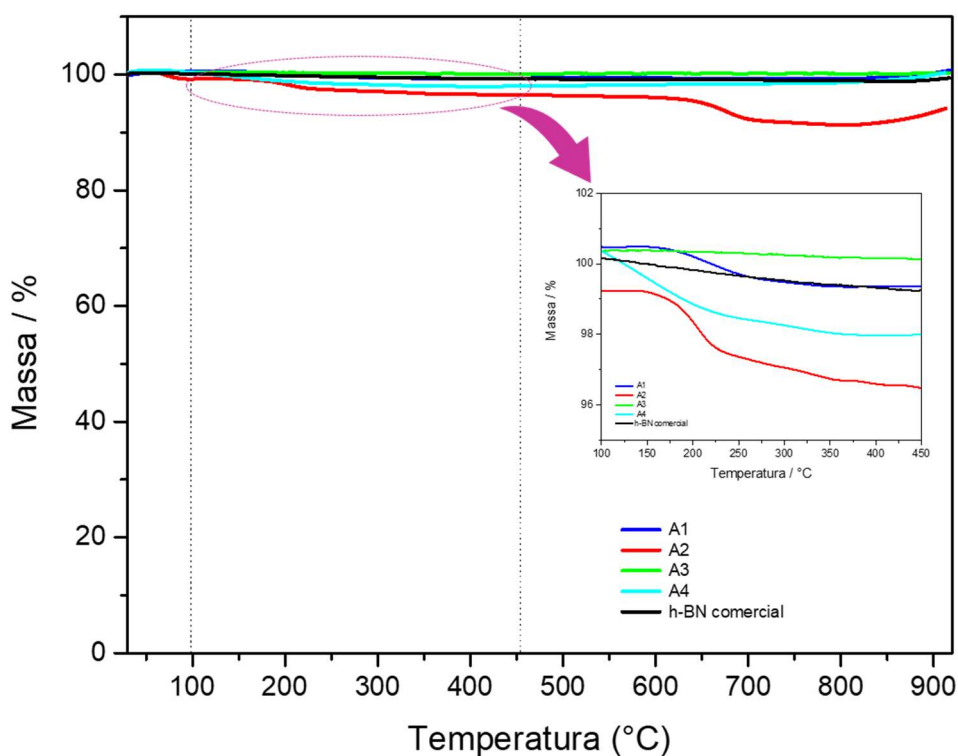


Figura 26: Curvas TG de perda de massa % para as 4 amostras preparadas em autoclave nas concentrações de  $62,5 \text{ g mol}^{-1}$  (A1),  $30,0 \text{ g mol}^{-1}$  (A2),  $10,0 \text{ g mol}^{-1}$  (A3) e  $3,3 \text{ g mol}^{-1}$  (A4), respectivamente.

A caracterização térmica das oito amostras funcionalizadas foi conduzida pela técnica de TG para avaliar o grau de funcionalização, como realizado na FASE I. As perdas de massa % foram calculadas entre  $100^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ . Até  $100^\circ\text{C}$  considera-se que as perdas de massa referem-se à umidade presente na amostra [106], [107]. As perdas de grupos oxigenados ocorrem até  $500^\circ\text{C}$ , aproximadamente, como já descrito na literatura [58], [60], [108]. A degradação do h-BN ocorre em temperaturas bem mais altas: entre  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  [44].

Na amostra de concentração de  $30,0 \text{ g mol}^{-1}$ , produzida em autoclave, observou-se uma segunda perda de massa até  $800^\circ\text{C}$ . Essa degradação sugere um h-BN não funcionalizado, mas com ligações fragilizadas pela funcionalização. Entretanto, como a análise TG utiliza uma pequena massa de amostra, é preciso considerar com cuidado resultados atípicos, pois podem não corresponder ao comportamento geral da amostra. Para tal é preciso realizar replicatas complementares a fim de confirmar o que foi observado.

A Tabela 7 sumariza as perdas de massa % medidas entre  $100^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , para as oito amostras funcionalizadas. O h-BN comercial foi também testado e observa-se uma perda de massa de 1,0% nessa faixa de temperatura. Essa perda pode estar relacionada com a

variação de linha de base intrínseca do equipamento ou com grupos oxigenados ligados ao h-BN.

Tabela 7: Perda de massa % entre 100°C e 450°C registrada pela TGA para o h-BN comercial e para as 8 amostras produzidas em moinho de bolas e autoclave.

Método	Amostra	Concentração h-BN / NaOH / g mol <sup>-1</sup>	Tempo / horas	Perda de massa entre 100°C e 450°C – TGA / %
<b>h-BN</b>	<b>Comercial</b>	-	-	<b>1,0</b>
<b>Moinho bolas</b>	M1	62,5	0,25	1,2
	M2	62,5	0,5	0,6
	M3	62,5	1,0	1,3
	<b>M4</b>	<b>62,5</b>	<b>1,5</b>	<b>3,6</b>
<b>Autoclave</b>	A1	62,5	2,0	1,3
	<b>A2</b>	<b>30,0</b>	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
	A3	10,0	2,0	0,4
	A4	3,33	2,0	2,8

Observou-se uma perda de massa maior para as amostras M4 e A2, entre 100°C e 450°C, sugerindo uma maior funcionalização em amostras processadas durante 1,5 horas no moinho de bolas e com concentração de 30 g mol<sup>-1</sup> em solução de NaOH(aq) na autoclave, seguidas pela amostra A4, com perda de massa de 2,8% na faixa de temperatura avaliada. As demais amostras apresentam resultados baixos que podem estar relacionados com a variação de



linha de base intrínseca do equipamento. A amostra A3, correspondente à concentração de  $10 \text{ g mol}^{-1}$ , apresentou um resultado de funcionalização bem menor que o esperado, uma vez que o h-BN é exposto a uma quantidade maior de NaOH. Esta condição foi repetida na fase seguinte, juntamente com as que apresentaram os melhores resultados – M4 e A2 – com o objetivo de se confirmar essas condições de funcionalização do h-BN.

Foram, ainda, realizadas medidas pela técnica de EDS, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, as quais permitiram uma avaliação qualitativa dos elementos presentes em cada uma das 8 amostras.

A Figura 27 apresenta os quatro espectros gerados por EDS para as amostras funcionalizadas em moinho de bolas (M1, M2, M3 e M4).

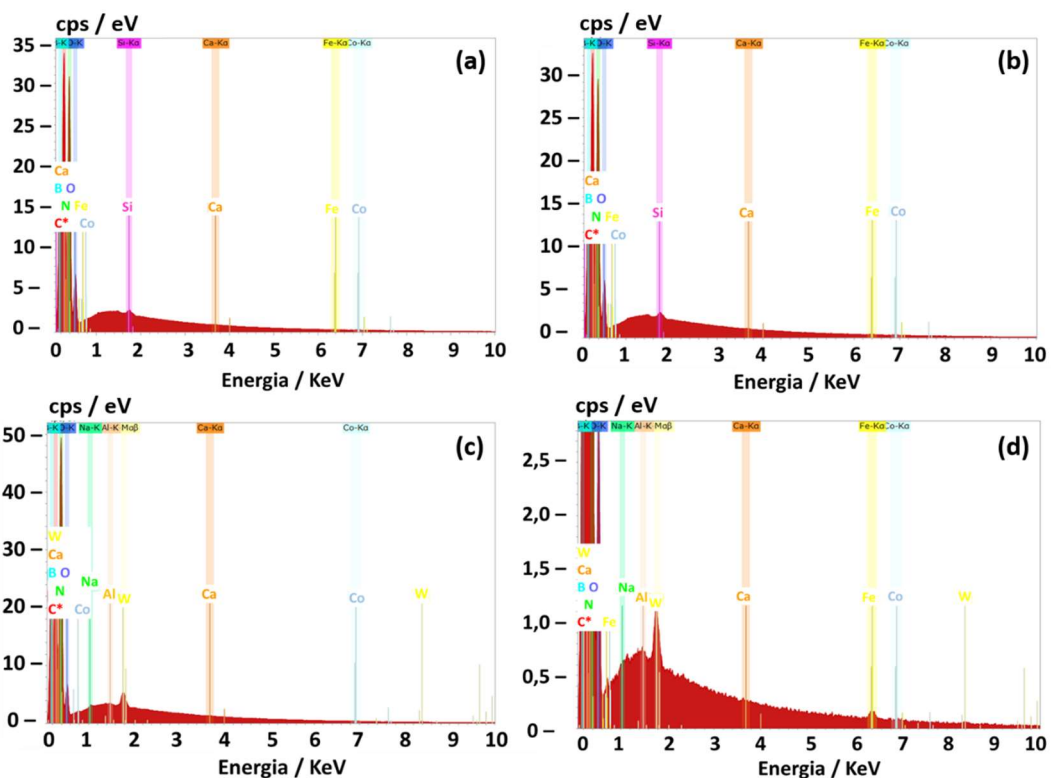


Figura 27: Espectros EDS (representativo de toda a amostra) das amostras produzidas em moinho de bolas nos tempos de (a) 15 minutos (M1), (b) 30 minutos (M2), (c) 1 hora (M3) e (d) 1,5 horas (M4), respectivamente.

Observou-se, em todas as amostras produzidas em moinho de bolas, a presença de oxigênio, indicando uma possível funcionalização ou oxidação da amostra, além do B e N, conforme esperado. Outros elementos também foram detectados: C refere-se à metalização realizada na amostra; Si refere-se ao detector do equipamento. Os demais elementos detectados, como traços de Fe, Ca e Co podem representar alguma contaminação presente no microscópio

[109]. Nas amostras M3 e M4, especificamente, surgiram contaminações com Al e W e Na. Al está presente no microscópio e pode ser detectado pelo EDS. O W, presente no kit em que as amostras foram processadas, pode ter se desprendido pelo atrito entre as esferas e o recipiente, sob a ação da NaOH. Nas etapas seguintes do estudo, kit de aço inoxidável foi utilizado com anel de vedação de teflon, materiais esses que são inertes ao sistema h-BN / NaOH [20].

A Figura 28 apresenta os quatro espectros gerados por EDS para as amostras funcionalizadas em autoclave (A1, A2, A3 e A4).

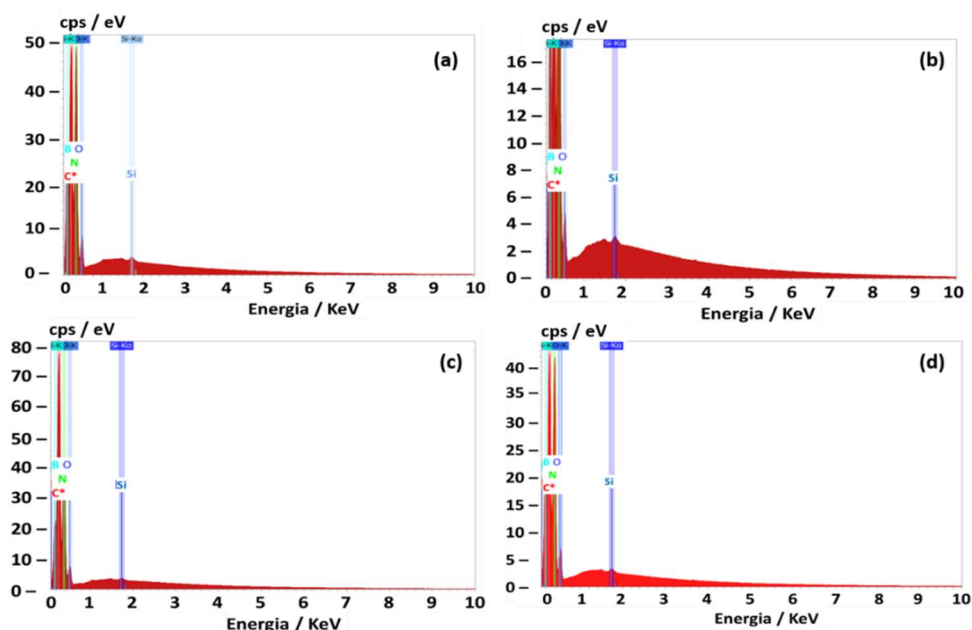


Figura 28: Espectros EDS (representativo de toda a amostra) das amostras produzidas em autoclave nas concentrações de (a) 62,5 g mol<sup>-1</sup> (A1), (b) 30,0 g mol<sup>-1</sup> (A2), (c) 10,0 g mol<sup>-1</sup> (A3) e (d) 3,3 g mol<sup>-1</sup> (A4), respectivamente.

Assim como para as amostras produzidas em moinho, observou-se, em todas as amostras funcionalizadas em autoclave, a presença de O, B e N, conforme esperado. C oriundo da metalização e Si, constituinte do detector do equipamento, foram, mais uma vez, detectados. As amostras produzidas em autoclave não mostram, entretanto, pela análise em EDS, uma contaminação por outros elementos, conforme observado nas amostras produzidas em moinho de bolas. Dessa forma, confirmou-se a necessidade de utilização, no moinho de bolas, de um kit (recipiente, esferas e anel de vedação) feito com material não reativo com meio básico, conforme descrito anteriormente.

As micrografias das oito amostras foram obtidas por SEM. A morfologia das oito é bem similar. Algumas medidas de dimensão lateral de partículas foram realizadas, em torno de 40

medidas, e mostraram variações entre 100 e 200 nm. Para todas as amostras, há porções que apresentaram aglomeração e outras com folhas mais dispersas. As Figuras 29 e 30 mostram as imagens mais representativas dos materiais.

A Figura 29 apresenta as micrografias das quatro amostras funcionalizadas em moinho de bolas (M1, M2, M3 e M4), adquiridas por SEM.

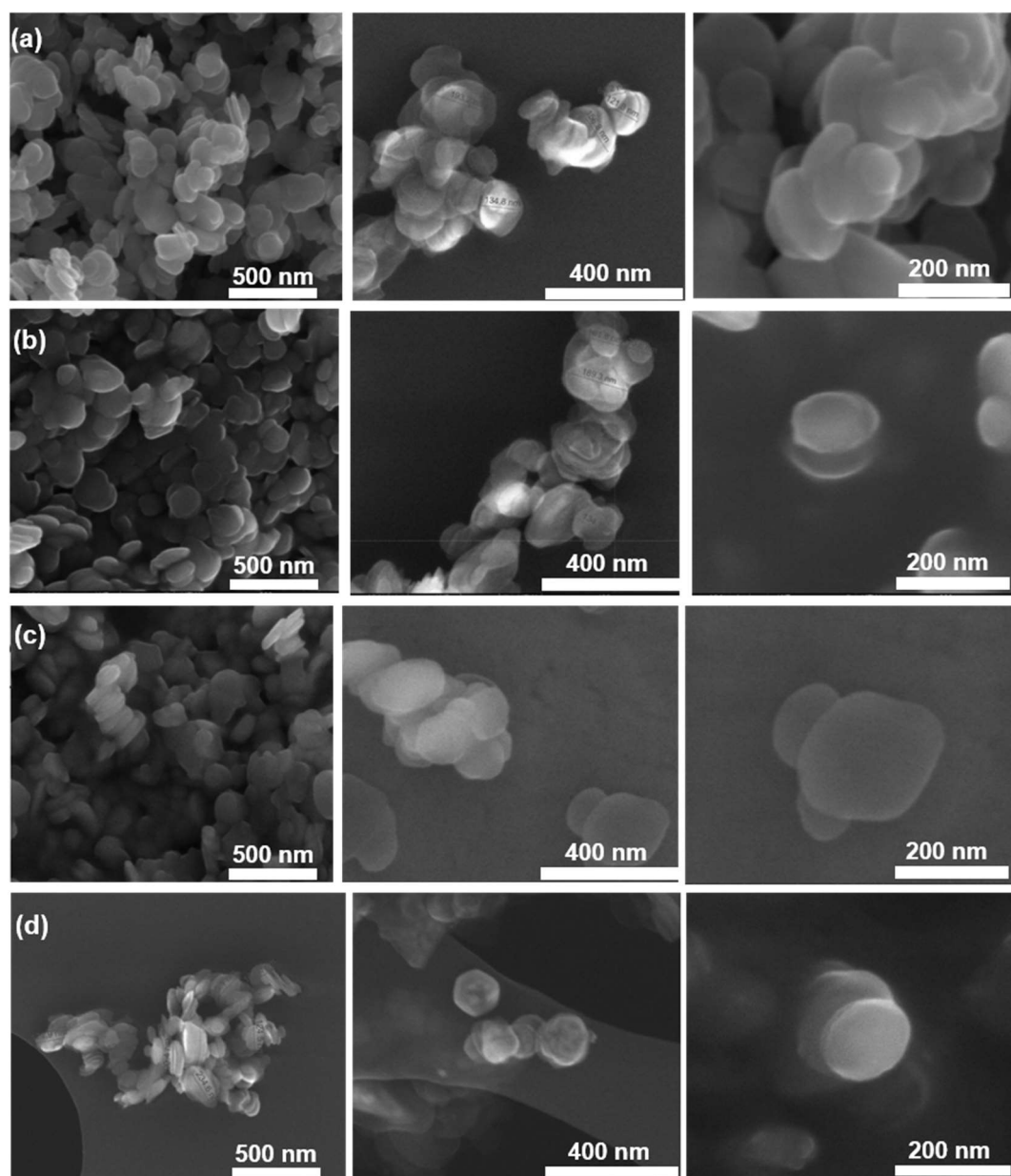


Figura 29: Micrografias das quatro amostras produzidas em moinho de bolas nos tempos de (a) 15 minutos (M1), (b) 30 minutos (M2), (c) 1 hora (M3) e (d) 1,5 horas (M4), respectivamente, adquiridas por SEM.

A Figura 30 apresenta as micrografias das quatro amostras funcionalizadas em autoclave (A1, A2, A3 e A4), adquiridas por SEM.

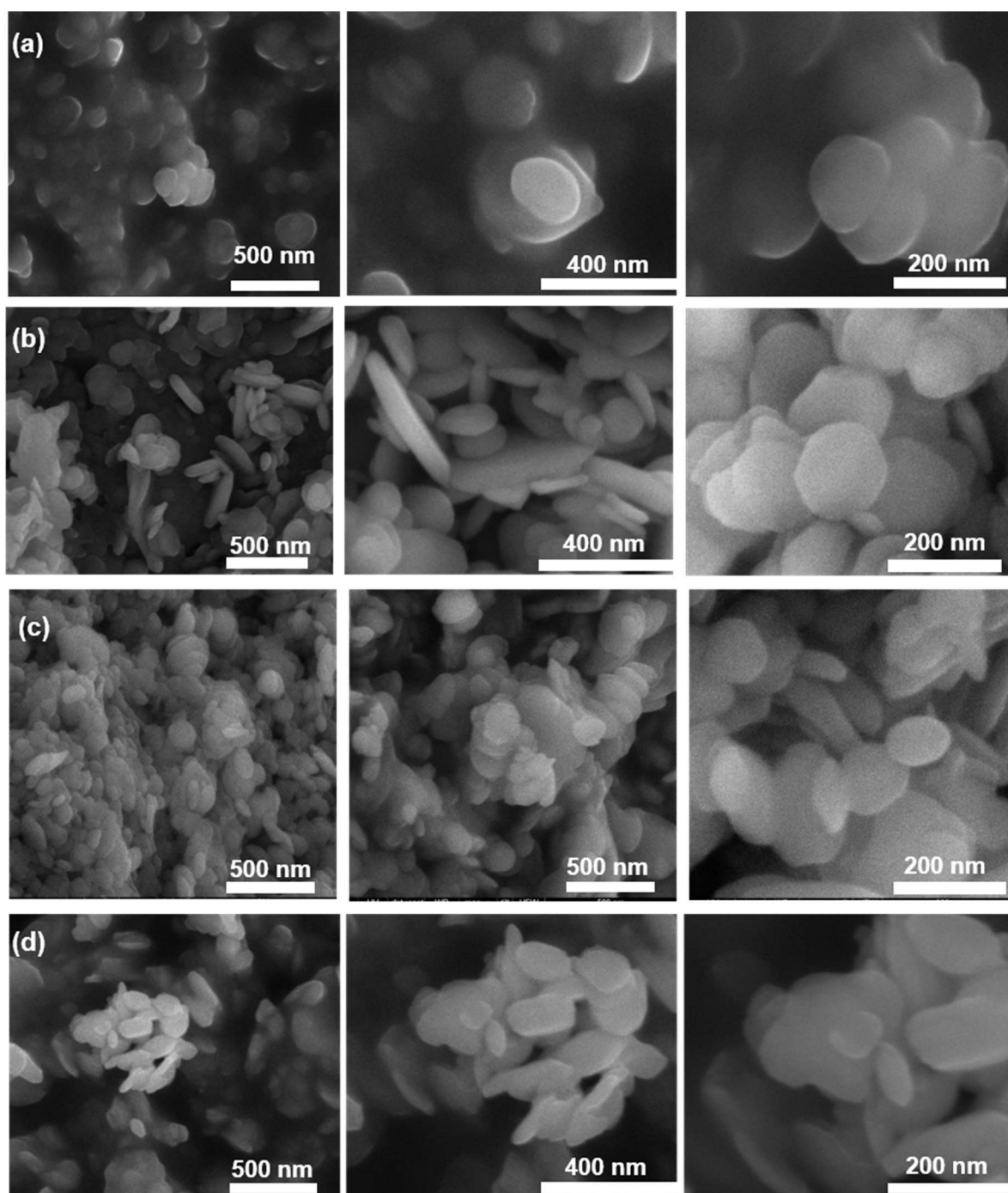


Figura 30: Micrografias das quatro amostras produzidas em autoclave nas concentrações de (a) 62,5 g mol<sup>-1</sup> (A1), (b) 30,0 g mol<sup>-1</sup> (A2), (c) 10,0 g mol<sup>-1</sup> (A3) e (d) 3,3 g mol<sup>-1</sup> (A4), respectivamente, adquiridas por SEM.

Como estratégia para FASE III, foram produzidas novamente as condições de amostras com melhor desempenho na análise térmica da presente etapa, considerando-se os dois métodos

testados, moinho e autoclave, sendo elas M4 e A2. Portanto, foi objetivo da FASE III verificar a reprodutibilidade dos métodos. Além disso, foi avaliada a condição na qual foram observados os resultados atípicos, a saber, A3. O foco na FASE III, já que os resultados de funcionalização não se mostraram satisfatórios, foi a estabilidade da dispersão em solução aquosa de álcool isopropílico.

### **5.1.3 FASE III – Comparação das condições ótimas de processo de Moagem e Autoclave -estabilidade da dispersão**

Nessa fase, conforme descrito anteriormente, a moagem foi ajustada para 1,5 horas e foi utilizado kit de aço inox, com quatro esferas de  $\frac{1}{4}$  in de diâmetro (pequenas) e anel de teflon. O processo em autoclave teve o forno ajustado a  $180^{\circ}\text{C}$ , durante 2 horas, como na fase anterior. Para cada um dos processos, moagem e autoclave, foram preparadas amostras em duas concentrações: 30 g de h-BN por mol de NaOH e 10 g de h-BN por mol de NaOH, totalizando quatro amostras: A30, A10, M30 e M10. Após secagem em estufa do material obtido por ambos os processos, foram preparadas as dispersões em solução aquosa de IPA a  $25\% \text{ V V}^{-1}$ , em diferentes concentrações, por meio de agitação. Para cada caracterização, as dispersões eram colocadas previamente, durante 10 min, em banho de ultrassom para completa homogeneização das amostras.

O grau de funcionalização das 4 amostras foi comparado pela técnica de TG. A Figura 31 apresenta as curvas de TG referentes às quatro amostras A30, A10, M30 e M10 preparadas na FASE III. A imagem foi ampliada no intervalo de temperatura entre  $100^{\circ}\text{C}$  e  $450^{\circ}\text{C}$  e é mostrada no detalhe da Figura 31.

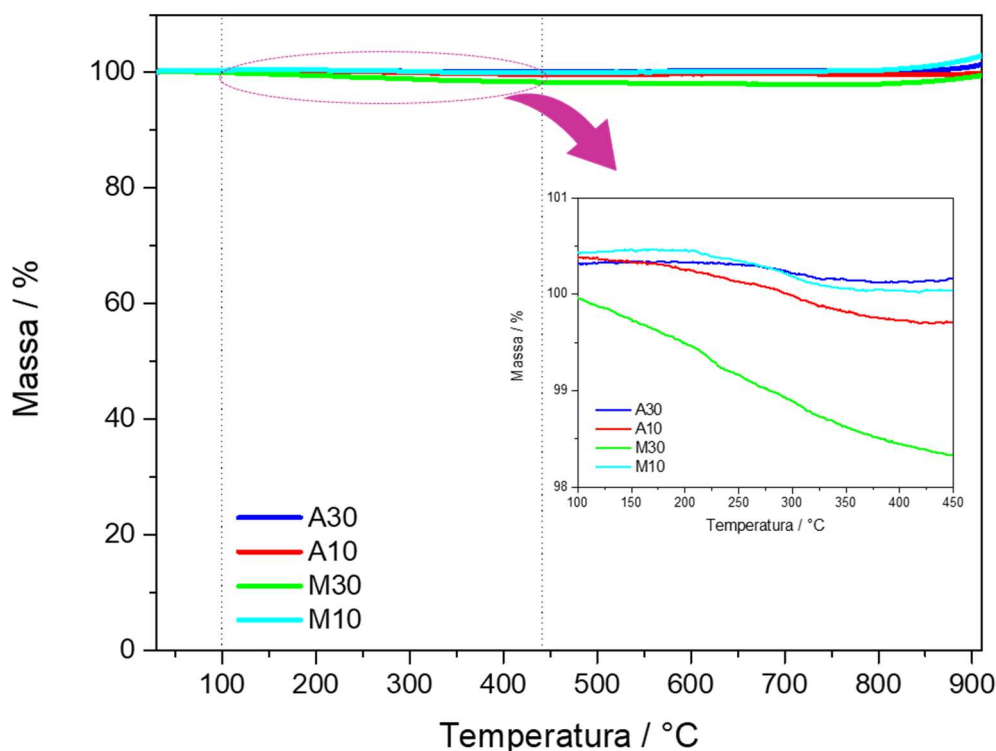


Figura 31: Curvas TG de perda de massa % para as 4 amostras preparadas em autoclave e em moinho: A30, A10, M30 e M10.

O melhor resultado de funcionalização foi obtido para a amostra produzida em moinho, na concentração de  $30,0 \text{ g mol}^{-1}$  (Amostra M30). Os resultados das amostras produzidas na FASE III apresentaram uma perda de massa % inferior para todas as condições em relação às observadas na FASE II. No entanto, uma tendência similar foi observada, ou seja, a funcionalização permaneceu bastante discreta nas 4 amostras, tendo sido mais expressiva na condição esperada, M30. As perdas de massa inferiores a 1,0% podem estar relacionadas com a variação de linha de base intrínseca do equipamento ou com grupos oxigenados ligados ao h-BN.

A Tabela 8 sumariza as perdas de massa % medidas entre  $100^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , para as quatro amostras funcionalizadas.

Tabela 8: Perda de massa % entre 100°C e 450°C registrada pela TGA para as 4 amostras produzidas em moinho de bolas e autoclave.

Método	Amostra	Concentração h-BN / NaOH / g mol <sup>-1</sup>	Tempo / horas	Perda de massa entre 100°C e 450°C – TGA / %
Autoclave	A30	30	2,0	0,3
	A10	10	2,0	0,8
Moinho	<b>M30</b>	<b>30</b>	<b>1,5</b>	<b>1,7</b>
	M10	10	1,5	0,5

A Figura 32 mostra os espectros FTIR comparativos entre as 4 amostras produzidas nessa fase e o h-BN comercial e o funcionalizado por refluxo da FASE I.

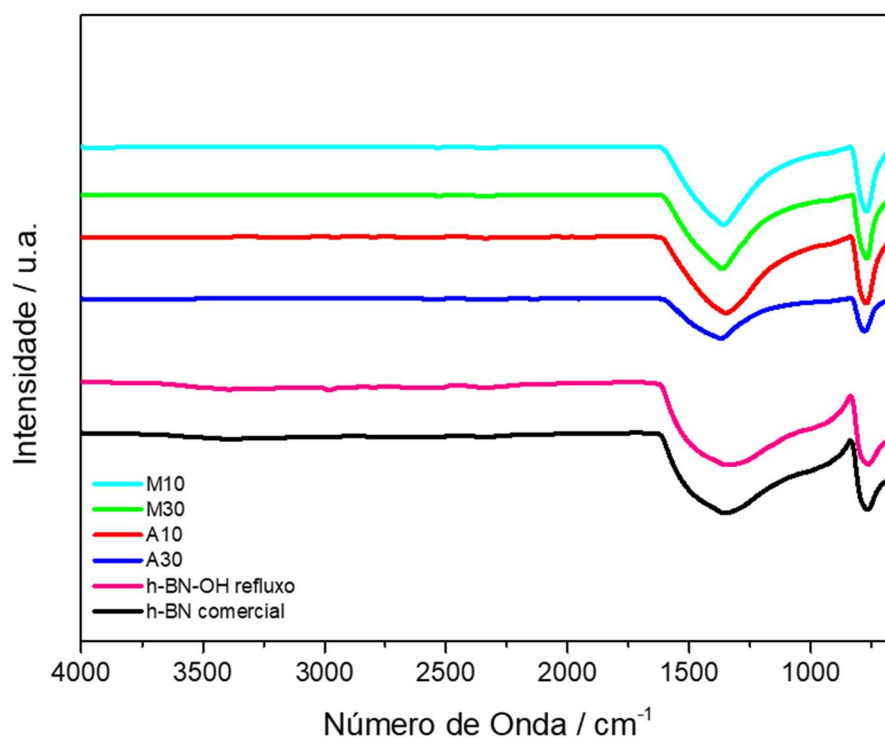


Figura 32: Espectros FTIR comparativos entre as amostras preparadas na FASE III (M30, M10, A30 e A10) e as amostras de h-BN comercial e h-BN-OH preparada na FASE I por refluxo em NaOH(aq) por 24 horas.

Observaram-se as mesmas bandas fortes de absorção: em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração e estiramento do B-N no plano da ligação  $sp^2$  e em  $790\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de flexão fora do plano da ligação B-N-B. A vibração de estiramento correspondente às ligações O-H, em  $3380\text{ cm}^{-1}$ , bem como a banda relacionada ao estiramento simétrico B-O, em  $1120\text{ cm}^{-1}$ , não foram observados nos espectros referentes às amostras analisadas.

A Figura 33 apresenta as imagens e os espectros sobrepostos de EDS obtidos por MEV das quatro amostras preparadas na FASE III (A10, A30, M10 e M30).



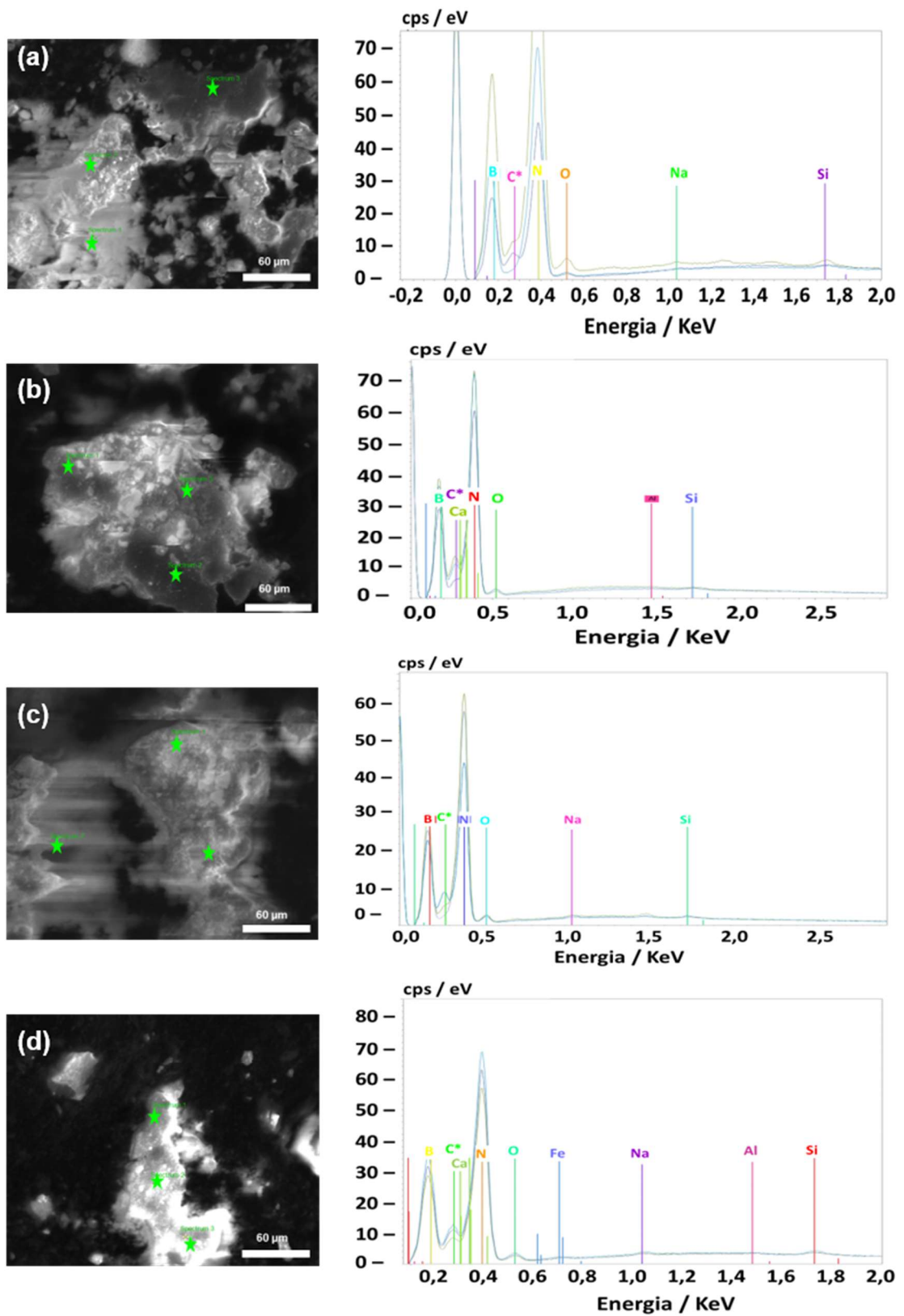


Figura 33: Espectros EDS (soma de 3 pontos) das amostras produzidas em autoclave e moinho de bolas, nas concentrações de 30 g de h-BN por mol de NaOH e 10 g de h-BN por mol de NaOH (a) A30; (b) A10; (c) M30 e (d) M10.

O EDS permitiu uma avaliação qualitativa dos elementos presentes nas 4 amostras. Os espectros foram colhidos em 3 pontos diferentes de cada amostra e, em seguida, sobrepostos. As curvas mostraram uma homogeneidade satisfatória entre as 3 regiões avaliadas. Na amostra produzida por autoclave a  $30 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra A30), foram observados traços de Na, como pode ser observado na Figura 33.a. A Figura 33.b apresenta o espectro da amostra produzida por autoclave a  $10 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra A10) e observam-se traços de Al e Ca. Para a amostra produzida por moagem a  $30 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra M30), são notados traços de Na, conforme apresentado na Figura 33.c e, finalmente, na Figura 33.d, referente à amostra produzida em moinho de bolas a  $10 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra M10) são observados traços de Na, Al, Fe e Ca. A presença dos traços pode indicar algum contaminante no equipamento, assim como o Na pode ser proveniente da NaOH. A presença de oxigênio em todas as amostras pode estar relacionada com alguma funcionalização ou com a oxidação da amostra.

A Figura 34 mostra os gráficos de valores individuais, com intervalo de confiança de 95% para a média, plotados no software de análise estatística MINITAB, para os parâmetros DH, PDI e PZ, para as amostras A10, A30, M10 e M30, cada uma delas dispersas a 100 ppm em IPA(aq).

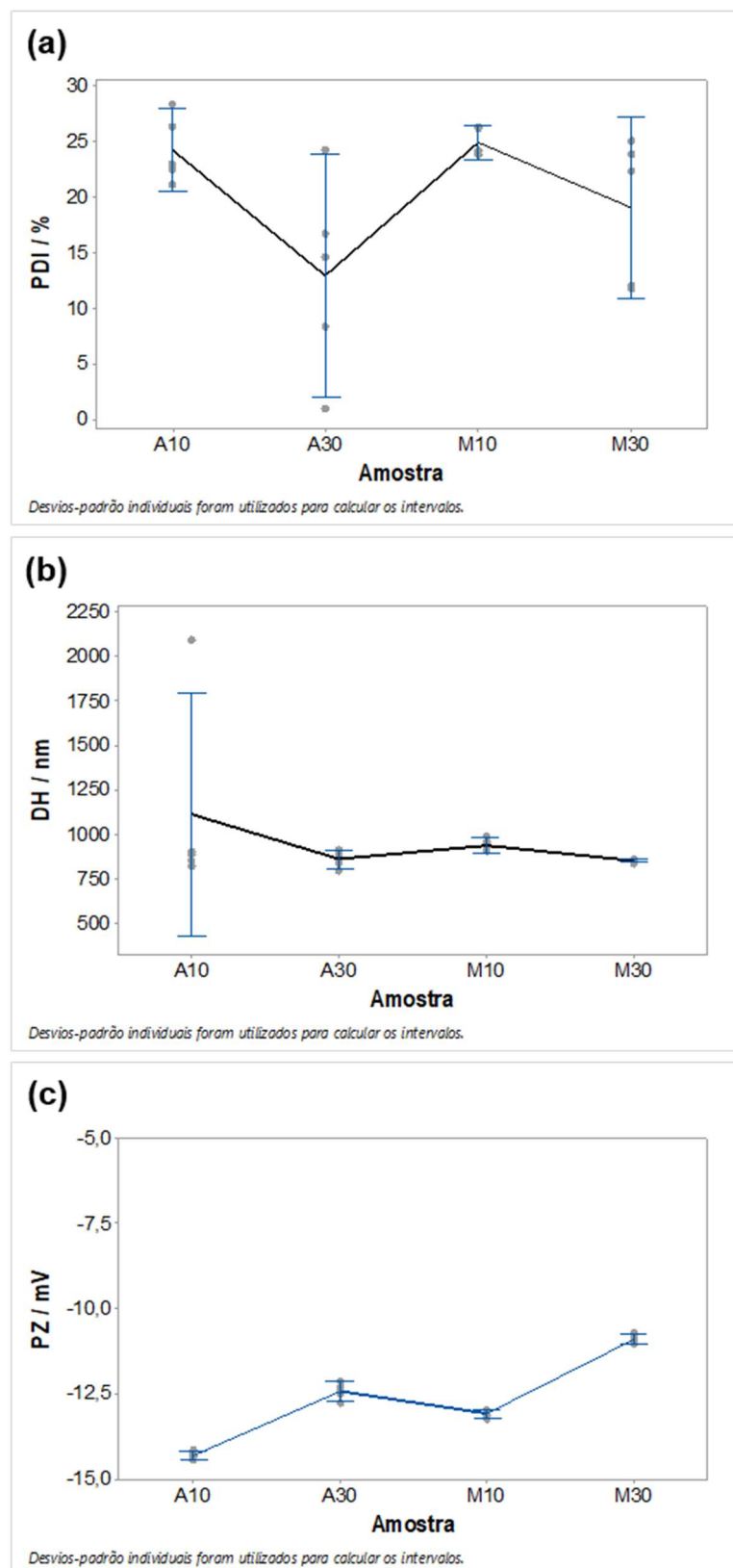


Figura 34: (a) Índice de polidispersão; (b) diâmetro hidrodinâmico e (c) potencial zeta das amostras preparadas em autoclave e em moinho de bolas, nas concentrações de 30 g de h-BN por mol de NaOH e 10 g de h-BN por mol de NaOH (A10, A30, M10 e M30), dispersas em IPA(aq) a 100 ppm.

Todas as análises foram realizadas após preparação de cada uma das 4 condições e as amostras foram colocadas por 10 min em ultrassom de banho antes das análises. Os resultados foram plotados em um gráfico de valores individuais, com intervalo de confiança de 95% para a média. A Figura 34.a traz resultados de PDI e observa-se que a polidispersão de todas as amostras avaliadas apresenta valores menores que 25%, em média, com variabilidade maior para as amostras produzidas e autoclave, considerando a mesma concentração h-BN x NaOH. A Figura 34.b mostra os DH das 4 amostras e observa-se que a amostra preparada em autoclave a  $10 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra A10) apresentou maior variabilidade e maior média nas medições de DH que as demais. As amostras preparadas em moinho apresentam uma menor variação no comportamento do DH, com valores em torno de 800 nm e pequena variabilidade em torno da média, com destaque para a amostra preparada a  $30 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra M30). Na Figura 34.c observa-se que os PZ de todas as condições apresentam valores absolutos baixos, variando entre -11 e -15 mV, o que confirma a baixa ou ausente funcionalização observada pelas outras técnicas. Em geral, as amostras que apresentam carga mais negativas de PZ, menor variabilidade de DH e de PDI, indicam uma potencial estabilidade maior de dispersão [110]. A amostra preparada em moinho a  $30 \text{ g mol}^{-1}$  (amostra M30) apresenta, portanto, maior potencial de estabilidade. Esta hipótese pode ser confirmada pelo estudo de estabilidade macroscópica da dispersão em repouso, apresentado a seguir.

As dispersões preparadas em IPA(aq) a 200 ppm foram armazenadas em frascos de vidro e esses acondicionados, em repouso, longe da incidência da luz. O comportamento das dispersões foi avaliado por 60 dias para as amostras A30, A10, M30 e M10. A Figura 35 apresenta o estudo de estabilidade macroscópica das dispersões em repouso para as amostras A30, A10, M30 e M10. O efeito Tyndall no 28° dia (Figura 35.a) e no 60° dia (Figura 35.b) de repouso das dispersões foi avaliado.

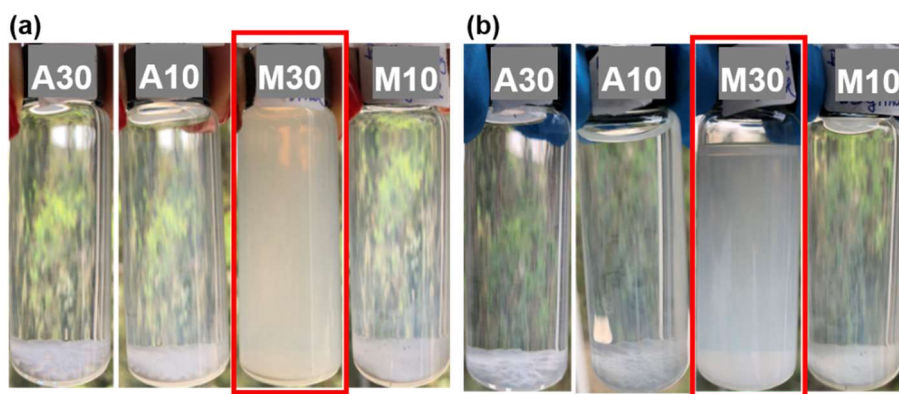


Figura 35: Estudo de estabilidade macroscópica das dispersões a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A30, A10, M30 e M10 no (a) 28° dia de repouso e no (b) 60° dia de repouso.

Para ambos os dias, 28° e 40° dia, a amostra produzida em moinho a 30 g mol<sup>-1</sup> apresenta suspensão mais estável que as demais, havendo deposição de material no fundo do frasco apenas após 60 dias de observação em repouso.

A Figura 36 apresenta as micrografias das amostras A10, A30, M10 e M30, obtidas por SEM.

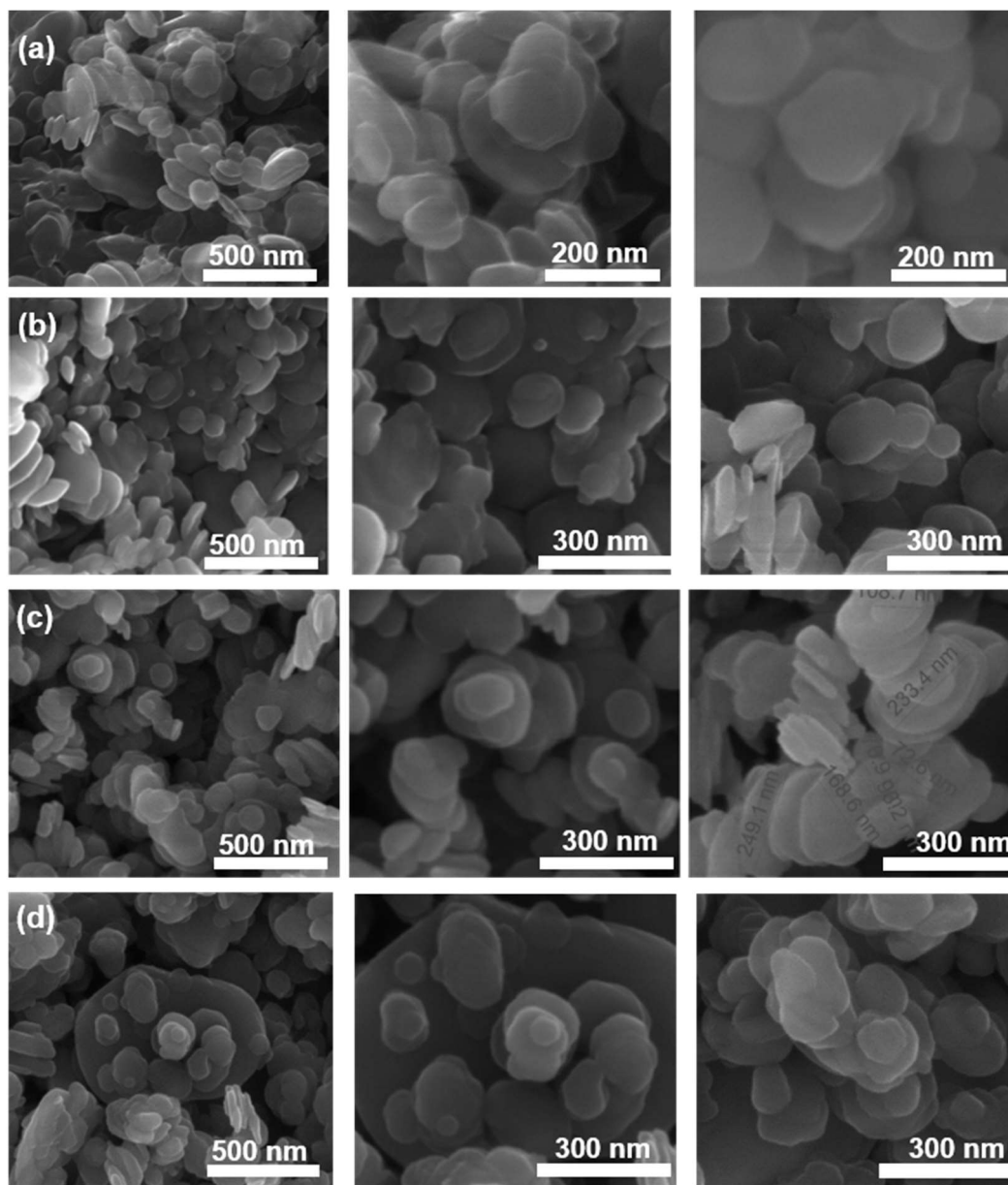


Figura 36: Micrografias obtidas por SEM das amostras preparadas (a) em autoclave a 30 g de h-BN por mol de NaOH (A30); (b) em autoclave a 10 g de h-BN por mol de NaOH (A10); (c) em moinho a 30 g de h-BN por mol de NaOH (M30) e (d) em moinho a 10 g de h-BN por mol de NaOH (A10), dispersas em IPA(aq) a 100 ppm.

As imagens obtidas por SEM mostraram a morfologia das 4 amostras produzidas. As imagens mostram padrões semelhantes entre as amostras, com dimensão lateral variando em torno de 100 a 250 nm.

Na FASE IV, foram associados os processos já testados na FASE III para obtenção de amostras com maior estabilidade e na tentativa de um maior grau de funcionalização.

#### **5.1.4 FASE IV - Associação de processos já testados para obtenção de amostras com maior estabilidade e maior grau de funcionalização**

Nessa fase, conforme descrito anteriormente, buscou-se comparar a estabilidade da dispersão em IPA(aq) das amostras: h-BN comercial (pristina) (amostra A), h-BN-OH, funcionalizado apenas em autoclave (amostra B) e associação da funcionalização em autoclave com a mecânico-química obtida no processo de moagem de bolas em três tempos diferentes. Foram utilizados 3 tempos de moagem: 1 hora (amostra C), 1,5 horas (amostra D) e 2 horas (amostra E). Para o processo de moagem, foram utilizadas 6 esferas: 2 de ½ in de diâmetro (maiores) e 4 de ¼ in de diâmetro (menores).

Não foram realizadas caracterizações químicas e morfológicas dos materiais obtidos nessa etapa do trabalho, uma vez que foram obtidos utilizando-se as mesmas metodologias da FASE III e o objetivo nessa etapa, conforme mencionado, foi comparar as estabilidades desses materiais, quando dispersos em IPA(aq).

Dispersões a 100 ppm das 5 amostras foram utilizadas para o estudo de estabilidade ao longo do tempo. As amostras foram mantidas em repouso em frascos de vidro tampados, protegidos da incidência da luz e análises de DH, PDI e PZ foram realizadas semanalmente, durante 4 semanas. Os resultados dessas análises foram plotados em gráficos de valores individuais, com intervalo de confiança de 95% para a média, no software de análise estatística MINITAB.

A Figura 37 apresenta o acompanhamento semanal dos resultados de DH para as amostras A, B, C, D e E.

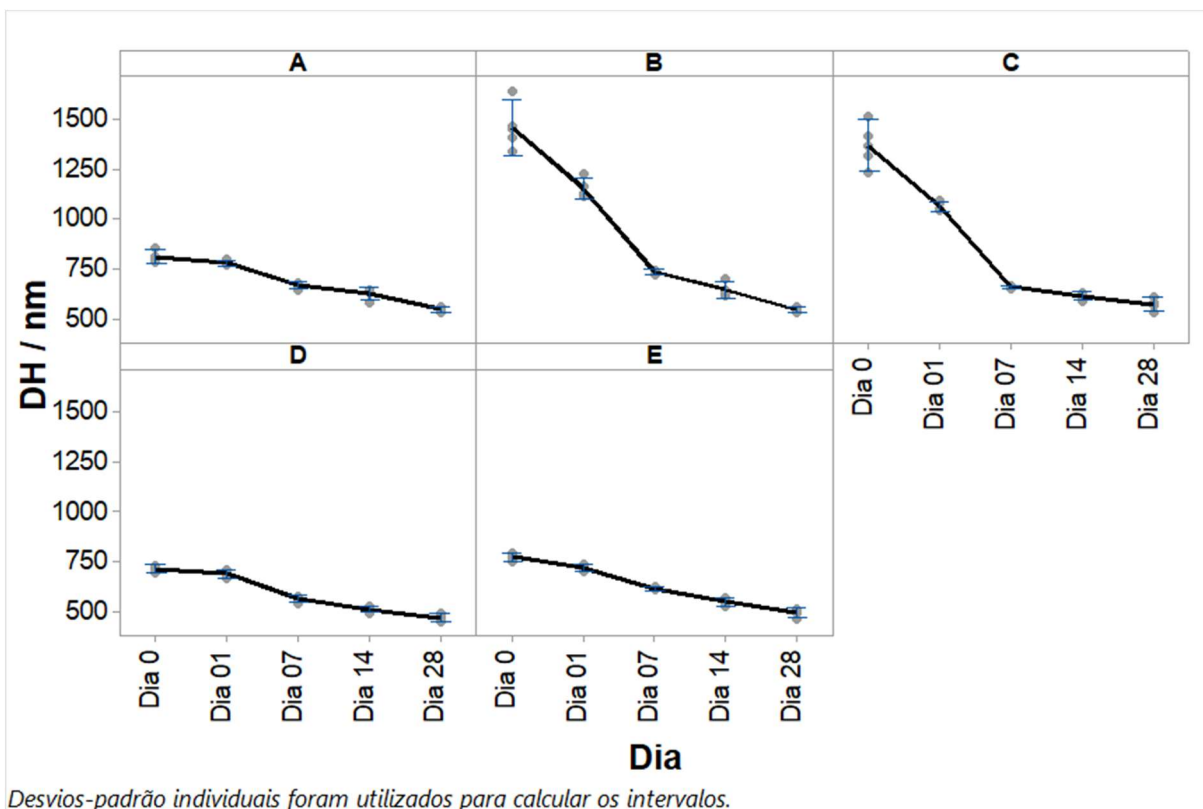


Figura 37: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E, quanto ao seu DH.

Observou-se que a associação dos processos autoclave e moinho (D e E) apresentaram, desde os primeiros dias, DH inferior a 750 nm e, ao final de um mês, inferiores a 550 nm. As amostras B e C apresentaram uma grande variabilidade nos primeiros dias, com um valor médio alto de DH, sugerindo uma instabilidade desses materiais em termos de seu comportamento coloidal.

A Figura 38 apresenta o acompanhamento semanal dos resultados de PDI para as amostras A, B, C, D e E.

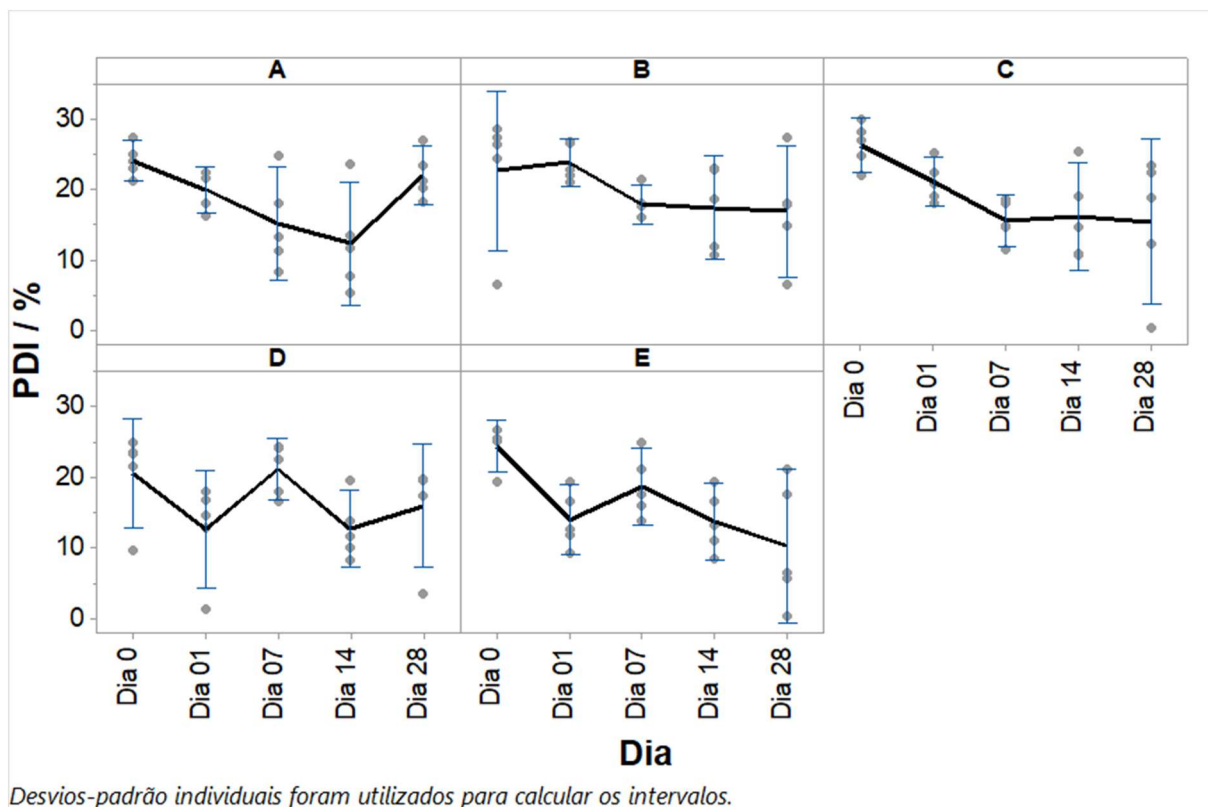


Figura 38: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E, quanto ao seu PDI.

Os valores de PDI são, para todas as amostras, inferiores a 25%, em média, com uma variabilidade em torno de 10%, sugerindo, como nas outras etapas do trabalho, amostras monodispersas.

A Figura 39 apresenta o acompanhamento semanal dos resultados de PZ para as amostras A, B, C, D e E.



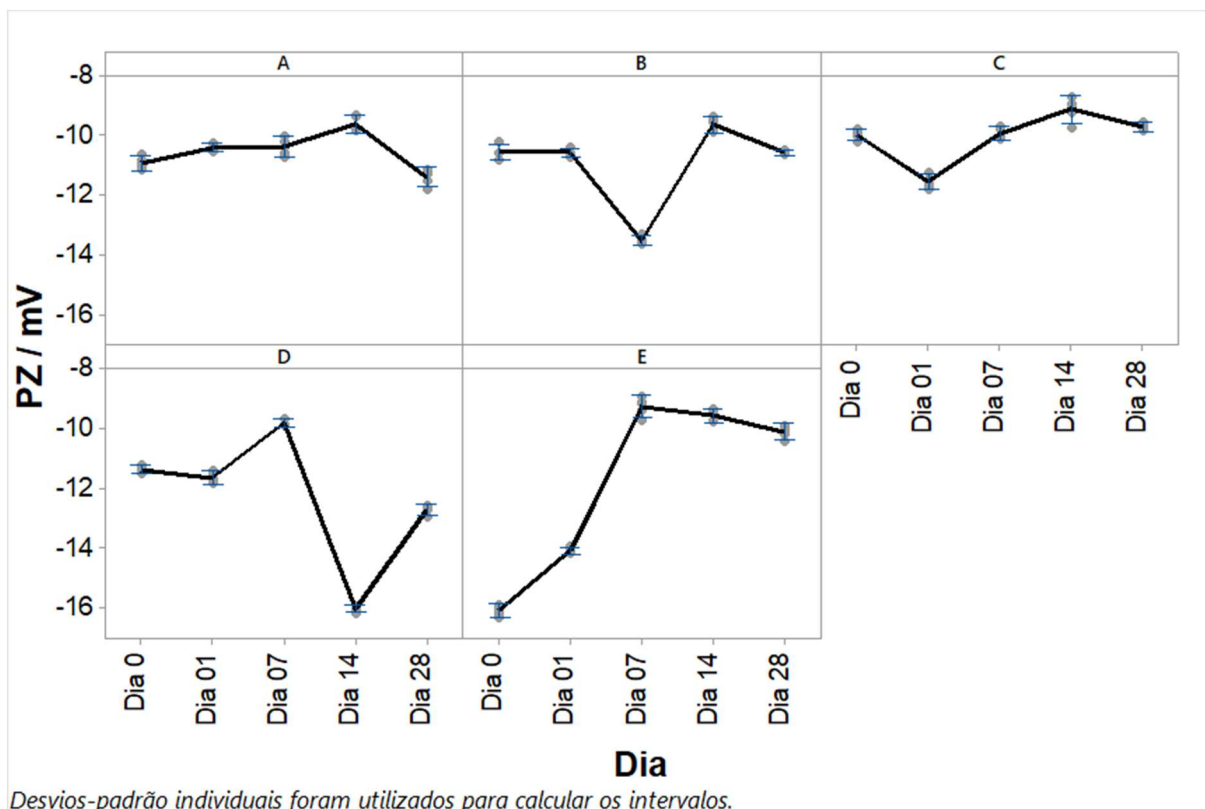


Figura 39: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E, quanto ao seu PZ.

A amostra D apresentou os valores de PZ mais negativos após 14 dias de observação em repouso, indicando uma maior estabilidade desse processo e uma possível maior funcionalização, resultado confirmado pelo estudo de estabilidade da dispersão em repouso, apresentado a seguir.

Para o estudo de estabilidade macroscópica das dispersões em repouso, foram preparadas dispersões a 200 ppm das amostras A, B, C, D e E e estas foram acondicionadas em frascos de vidro tampados, que foram mantidos em repouso, protegidos da incidência da luz. O efeito Tyndall foi monitorado, concomitantemente às análises de DLS e ELS, nos 28 primeiros dias e, em seguida, no 60º dia de repouso.

A Figura 40 apresenta as imagens dos frascos em repouso das dispersões das amostras A, B, C, D referindo-se, respectivamente, ao 28º ao 60º dia de repouso das amostras.

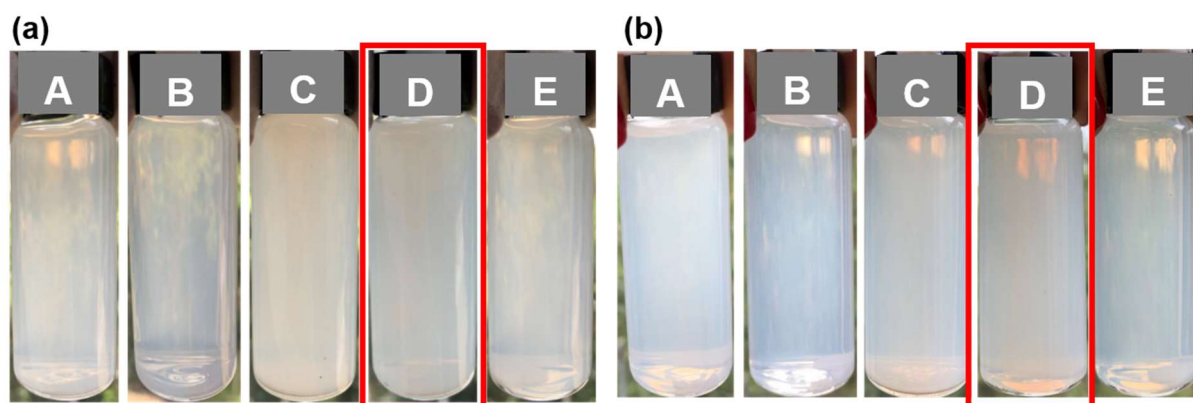


Figura 40: Estudo de estabilidade macroscópica das dispersões a 100 ppm em IPA(aq) das amostras A, B, C, D e E no (a) 28° dia de repouso e no (b) 60° dia de repouso.

Confirmando os resultados de DLS e ELS, observou-se que a amostra D apresenta melhor estabilidade, mesmo após 60 dias, mantendo suas partículas em dispersão estável, sem deposição de material no fundo do frasco. A amostra D corresponde ao processo de autoclave associado à moagem feita em 1,5 horas com seis esferas (duas de  $\frac{1}{2}$  in de diâmetro e 4 de  $\frac{1}{4}$  in de diâmetro). A concentração da amostra é de 30g de h-BN por mol de NaOH.

#### 5.1.5 FASE V – Variação da ordem dos processos Moinho e Autoclave a partir da amostra ótima da FASE IV e associação à sonicação

Para a última etapa do presente estudo, a FASE V, utilizou-se a condição ótima de concentração de h-BN em NaOH(aq) (30 g de h-BN por mol de NaOH) para ambos os processos: moinho e autoclave. O tempo de moagem foi ajustado para 1,5 horas e foram utilizadas as 4 esferas de  $\frac{1}{4}$  in de diâmetro (menores). Alternou-se a ordem dos processos de autoclave e moagem, para que avaliássemos o possível efeito desta ordem no grau de funcionalização das amostras, na estabilidade das dispersões e nas dimensões das nanofolhas.

Com base nas fases anteriores, observou-se que o tratamento químico com aquecimento em autoclave não altera o tamanho das folhas de h-BN. Já na moagem, a esfoliação dessas folhas pelo processo mecânico-químico é iniciada. Para avaliar se a quebra das folhas antes ou após da sua funcionalização em autoclave interfere nas características citadas do material, foram propostas essas associações dos processos, resultando nas amostras PI e PII. Após associação desses processos, foram acrescentadas etapas de sonicação, em ultrassom de banho ou ultrassom de ponta, objetivando a otimização das dispersões e do grau de esfoliação [14], [53], [58], [59], [111]. A amostra D produzida na FASE IV, correspondente à amostra PII

apresentou DH entre 750 nm e 500 nm. Como propôs-se acrescentar uma etapa de esfoliação por sonicação nesse trabalho exploratório, decidiu-se utilizar 4 esferas menores ao invés das 6 esferas utilizadas na fase anterior, para que não se obtivesse partículas com DH ou dimensão lateral muito reduzidos (partículas “quebradas”). Oito amostras foram geradas para análise: duas sólidas (PI e PII) e todas preparadas em dispersões (PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb, PIIc,). Vale ressaltar que a amostra com melhor resultado na FASE IV (D) foi preparada mantendo-se os parâmetros da amostra PII, diferindo apenas no número / tamanho de esferas utilizadas na moagem.

O grau de funcionalização das duas combinações de processo (amostras PI e PII) foi avaliado pela técnica de TG. A Figura 41 apresenta as curvas de TG referentes às duas amostras sólidas PI e PII. A imagem foi ampliada no intervalo de temperatura entre 100°C e 450°C e é mostrada no detalhe da Figura 41.

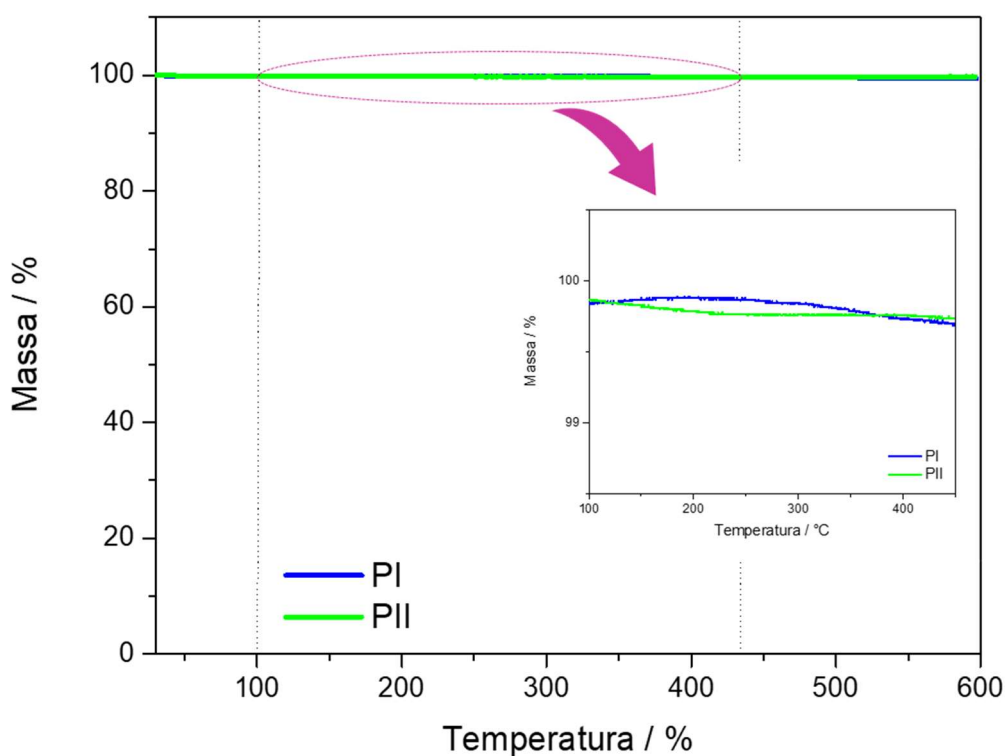


Figura 41: Curvas TG de perda de massa % para as duas amostras preparadas pelos processos I (moinho + autoclave) e II (autoclave + moinho): PI e PII

A perda de massa observada entre 100° e 450°C para PI foi de 0,15% e para PII foi de 0,13%, muito abaixo dos resultados observados para a amostra D, sua réplica na FASE IV. Como já discutido anteriormente, as perdas de massa inferiores a 1,0% podem estar relacionadas com

a variação de linha de base intrínseca do equipamento ou com grupos oxigenados ligados ao h-BN. Desta forma, pode-se afirmar que, para essas amostras, os processos utilizados não evidenciaram uma inserção significativa de grupos oxigenados que resultaria em uma funcionalização significativa. Processos similares reportados anteriormente na literatura apresentam perdas de massa em torno de 5% [7].

A Figura 42 apresenta as características químicas de PI e PII mostradas nos espectros obtidos por FTIR.

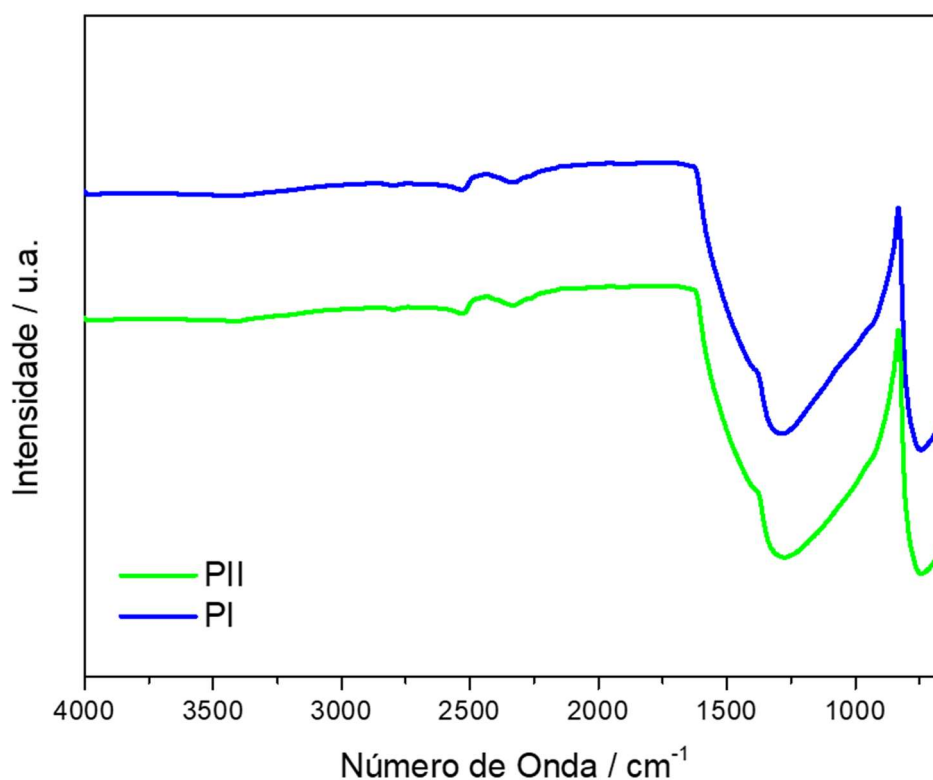


Figura 42: Espectros FTIR das duas amostras preparadas pelos processos I (moinho + autoclave) e II (autoclave + moinho): PI e PII.

Observou-se uma banda de baixa intensidade em torno de  $2500\text{ cm}^{-1}$  (também verificada em outras fontes da literatura [112][113]), sendo consistente com estiramento C-O proveniente do  $\text{CO}_2$  do ar contaminante presente no equipamento, que entra em contato com as amostras durante a medida. Observaram-se também bandas em torno de  $1280$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  (estiramento no plano B-N) e  $740\text{ cm}^{-1}$  (flexão fora do plano B-N-B) [66][72], como para amostras anteriores. Entretanto, não foram observadas as bandas características de estiramentos correspondentes a grupamentos OH na superfície do h-BN na região de  $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$  [64] como esperado.

Foi realizado ainda um esforço complementar para validar os resultados de grau de funcionalização das h-BNNS obtidos pelas técnicas de FTIR, TG e EDS, por meio da técnica de titulação potenciométrica para as amostras PI e PII. Uma alíquota da amostra sólida obtida em cada um desses processos foi solubilizada em HCl(aq) e NaCl e contratitulada com NaOH(aq), ambos com concentração conhecida e padronizada. A concentração de OH<sup>-</sup> presente nas amostras de PI e PII obtida pela titulação foi bem próximo a zero, confirmando os resultados das demais técnicas, sugerindo um grau de funcionalização inexpressivo resultante dos processos de moagem e autoclave em meio básico de NaOH(aq).

A Figura 43 apresenta as características estruturais de PI e PII, analisadas por espectroscopia Raman.

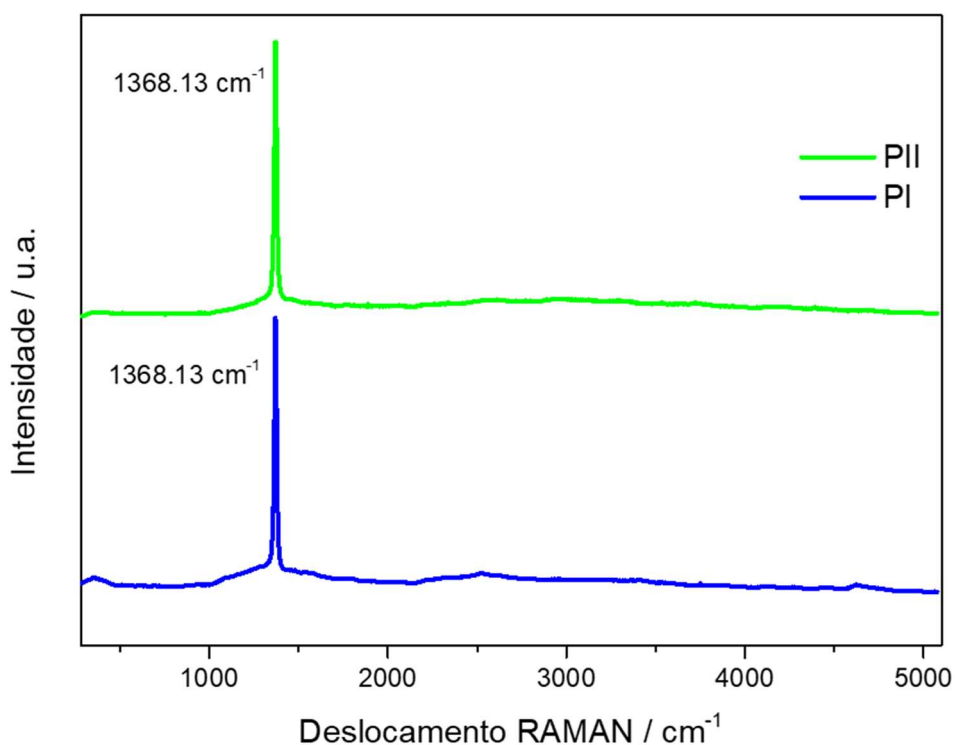


Figura 43: Espectros Raman das duas amostras preparadas pelos processos I (moinho + autoclave) e II (autoclave + moinho): PI e PII.

Observa-se, para as duas amostras, a banda característica do h-BN em 1368 cm<sup>-1</sup>, similar à apresentada por diversos autores como, por exemplo Ismach, A. et al [114], mas não são apresentadas as bandas de menor intensidade relativas aos grupos B-OH, nos deslocamentos Raman entre 460 e 1060 cm<sup>-1</sup>, como sugerido por Sainsbury, T. et al. [60].

A Figura 44 apresenta uma análise qualitativa dos elementos químicos presentes nas amostras PI e PII em espectros de três pontos adquiridos pela técnica de EDS (SEM).

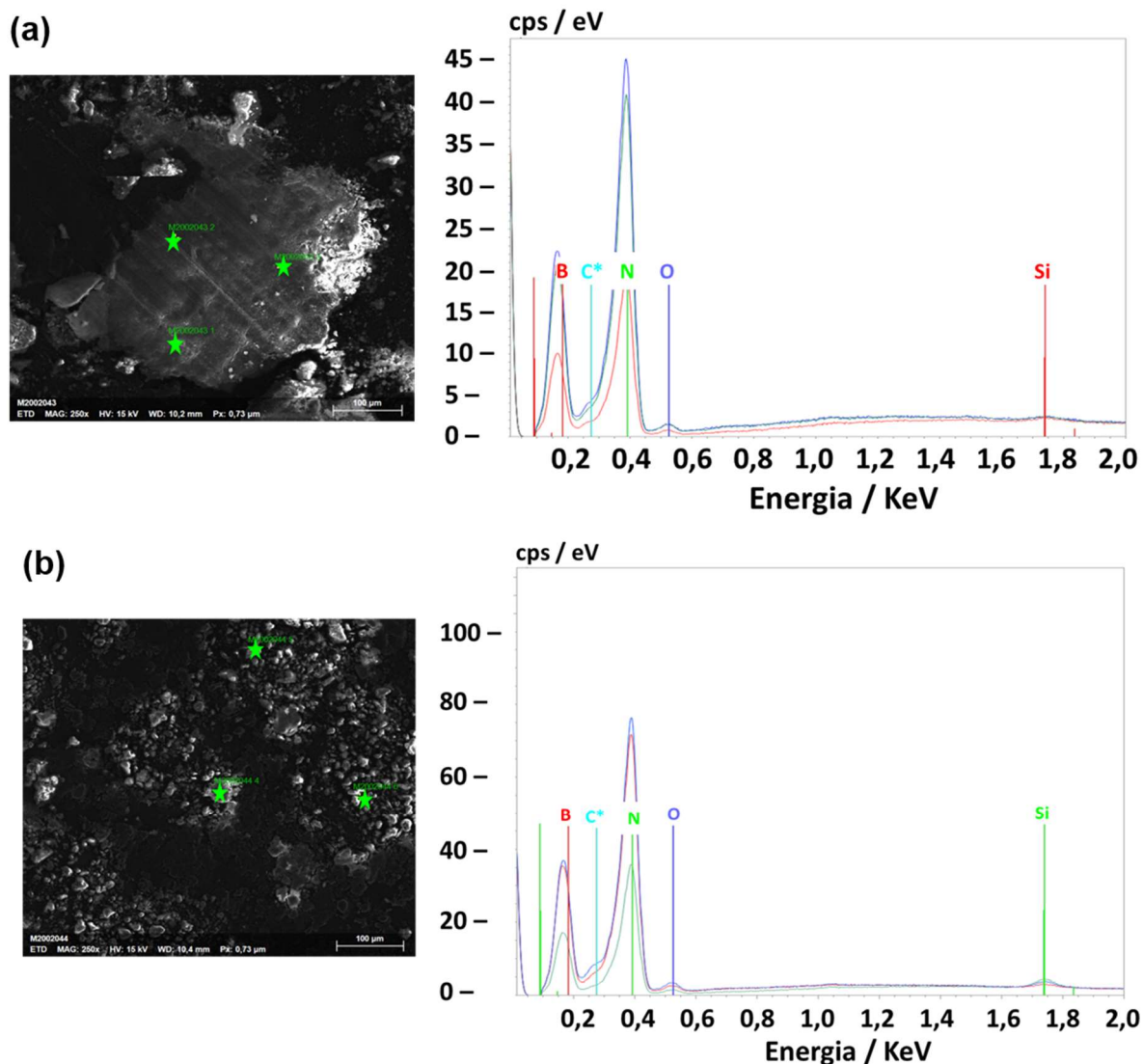


Figura 44: Espectros EDS (soma de 3 pontos) das duas amostras preparadas pelos processos (a) I (moinho + autoclave) e (b) II (autoclave + moinho): PI e PII.

Foi possível identificar a presença de B e N. O oxigênio (O) presente sugere a presença de algum grupo oxigenado proveniente de alguma oxidação, C relativo à metalização das amostras e Si, presente no detector do equipamento. Não foram observados outros contaminantes.

O comportamento das dispersões preparadas para as 8 amostras (PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc) foi avaliado durante 4 semanas, como na FASE IV. As dispersões a 100 ppm foram mantidas em frascos, e estes mantidos em repouso e protegidos da luz durante o

período de avaliação. As análises de DH, PDI e PZ foram realizadas e os resultados foram plotados em gráficos de valores individuais, com intervalo de confiança de 95% para a média, no software de análise estatística MINITAB.

A Figura 45 apresenta o acompanhamento semanal dos resultados de DH para as amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc. Os resultados são apresentados em dois gráficos: o primeiro utilizando a mesma escala em Y e o segundo utilizando escalas diferentes em Y.

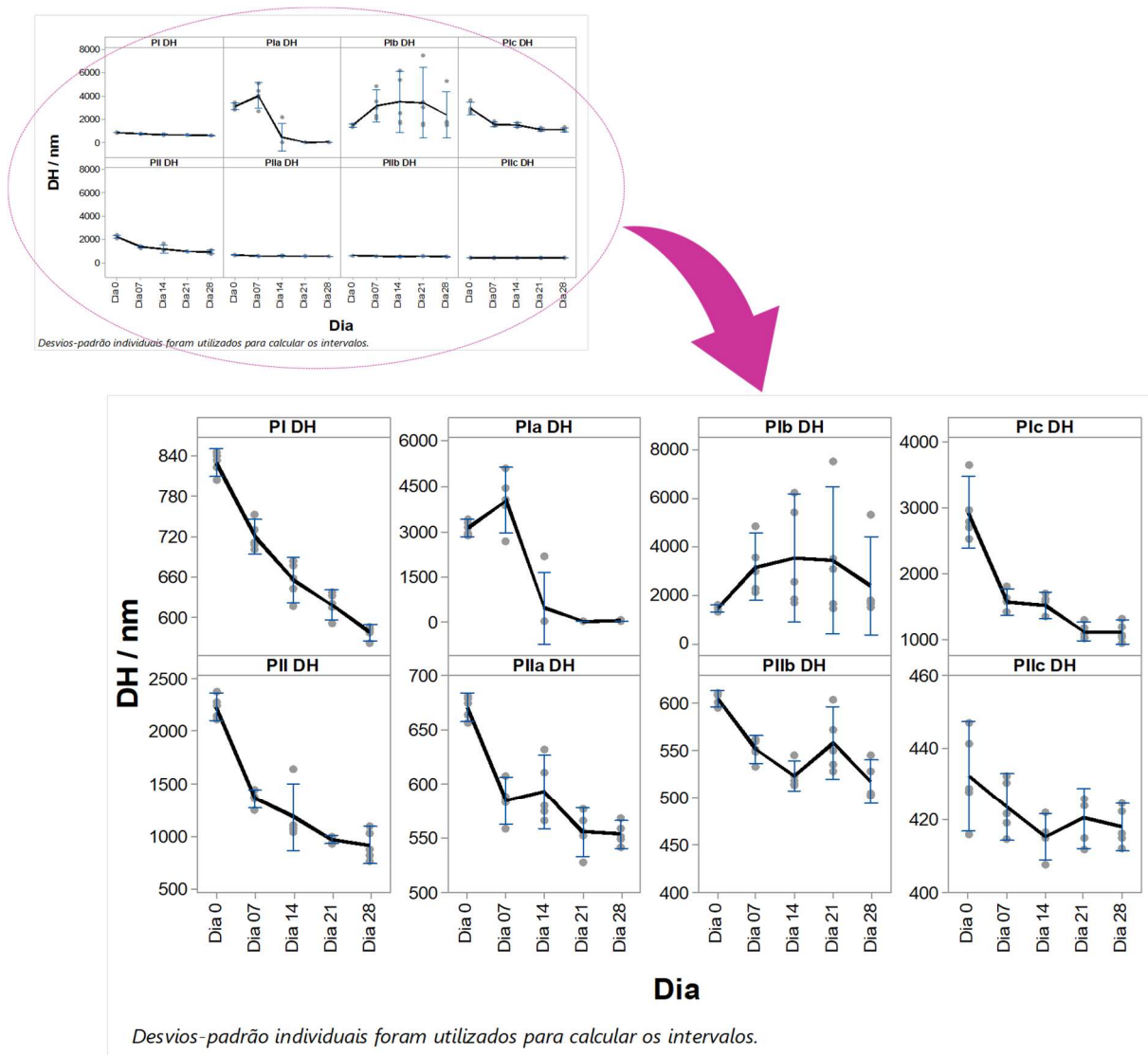


Figura 45: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc, quanto ao seu DH. O gráfico superior é apresentado com uma única escala em Y e o gráfico inferior é apresentado em escalas de Y diferentes.

Os resultados de DH são apresentados em escalas diferentes de Y para evidenciar a diferença entre os processos. Fica bem clara a diferença de comportamento entre os processos PI e



PII. As amostras PIIa, PIIb e PIIc apresentam uma variabilidade muito menor para o DH, bem como valores médios menores, desde os primeiros dias. Destaque para amostra PIIc, que apresentou os menores DH, desde o início. Vale ressaltar que todas as amostras apresentam uma diminuição do diâmetro hidrodinâmico ao longo dos 28 dias [115]. Uma hipótese explica essa tendência: o espalhamento do laser do equipamento prioriza as partículas maiores. Estas se sedimentam com o tempo e o equipamento passa a detectar as partículas menores em suspensão.

A Figura 46 apresenta o acompanhamento semanal dos resultados de PDI para as amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc. Os resultados são apresentados em dois gráficos: o primeiro utilizando a mesma escala em Y e o segundo utilizando escalas diferentes em Y.

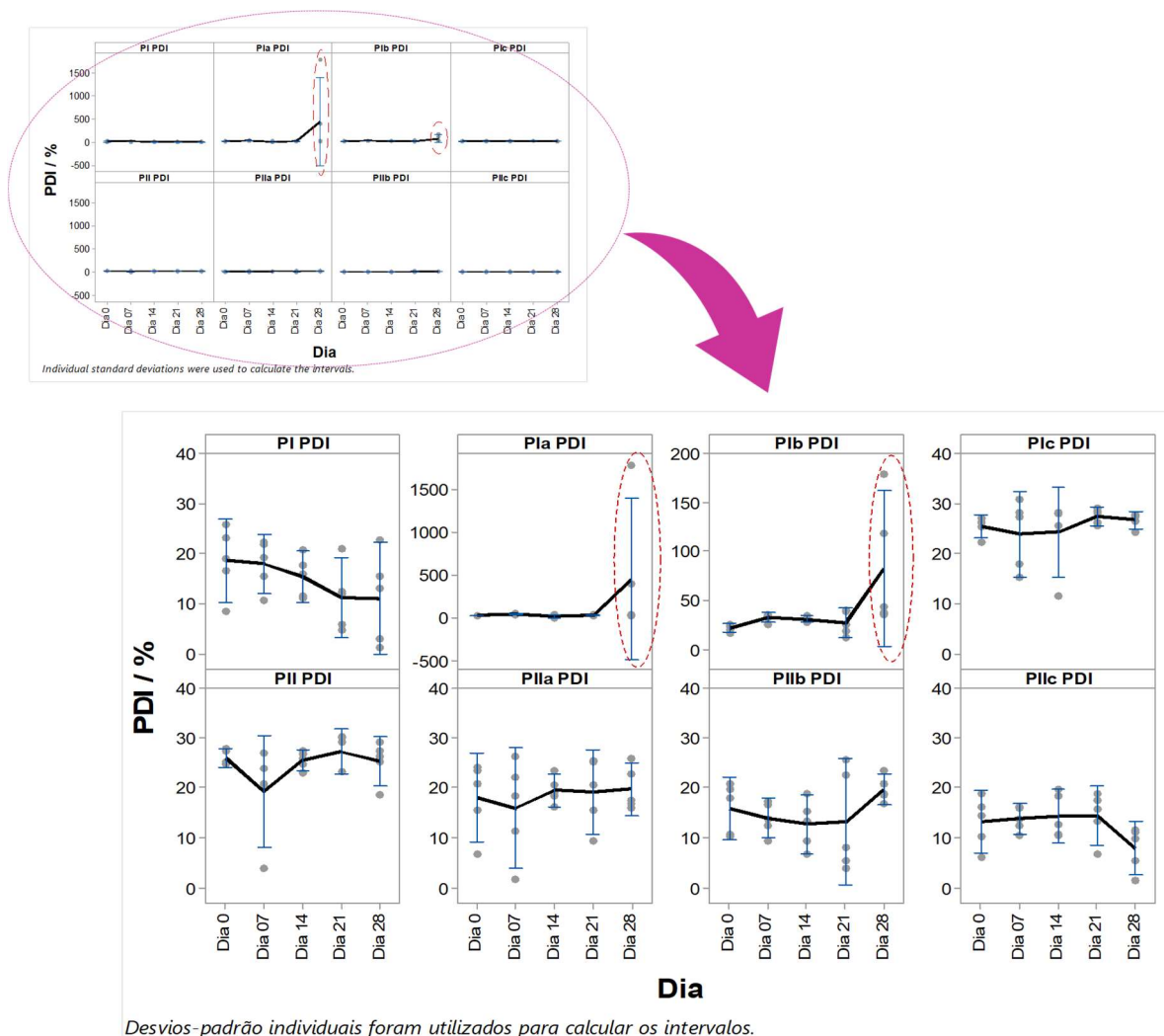


Figura 46: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc, quanto ao seu PDI. O gráfico superior é apresentado com uma única escala em Y e o gráfico inferior é apresentado em escalas de Y diferentes.



Os resultados de PDI são apresentados em escalas de Y diferentes para evidenciar a diferença entre os processos. Observou-se uma grande variabilidade nos resultados de PDI para as amostras oriundas do processo I (amostras PI, PIa, PIb e PIc), sugerindo materiais polidispersos. Para todas as amostras oriundas do processo II (amostras PII, PIIa, PIIb e PIIc), o PDI apresentou valores de média menores que 25% ao longo de todos os dias, com desvio menor que 10%. A amostra PIIc apresentou todo tempo a menor variabilidade em termos de PDI.

A Figura 47 apresenta o acompanhamento semanal dos resultados de PZ para as amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc. Os resultados são apresentados em dois gráficos: o primeiro utilizando a mesma escala em Y e o segundo utilizando escalas diferentes em Y.

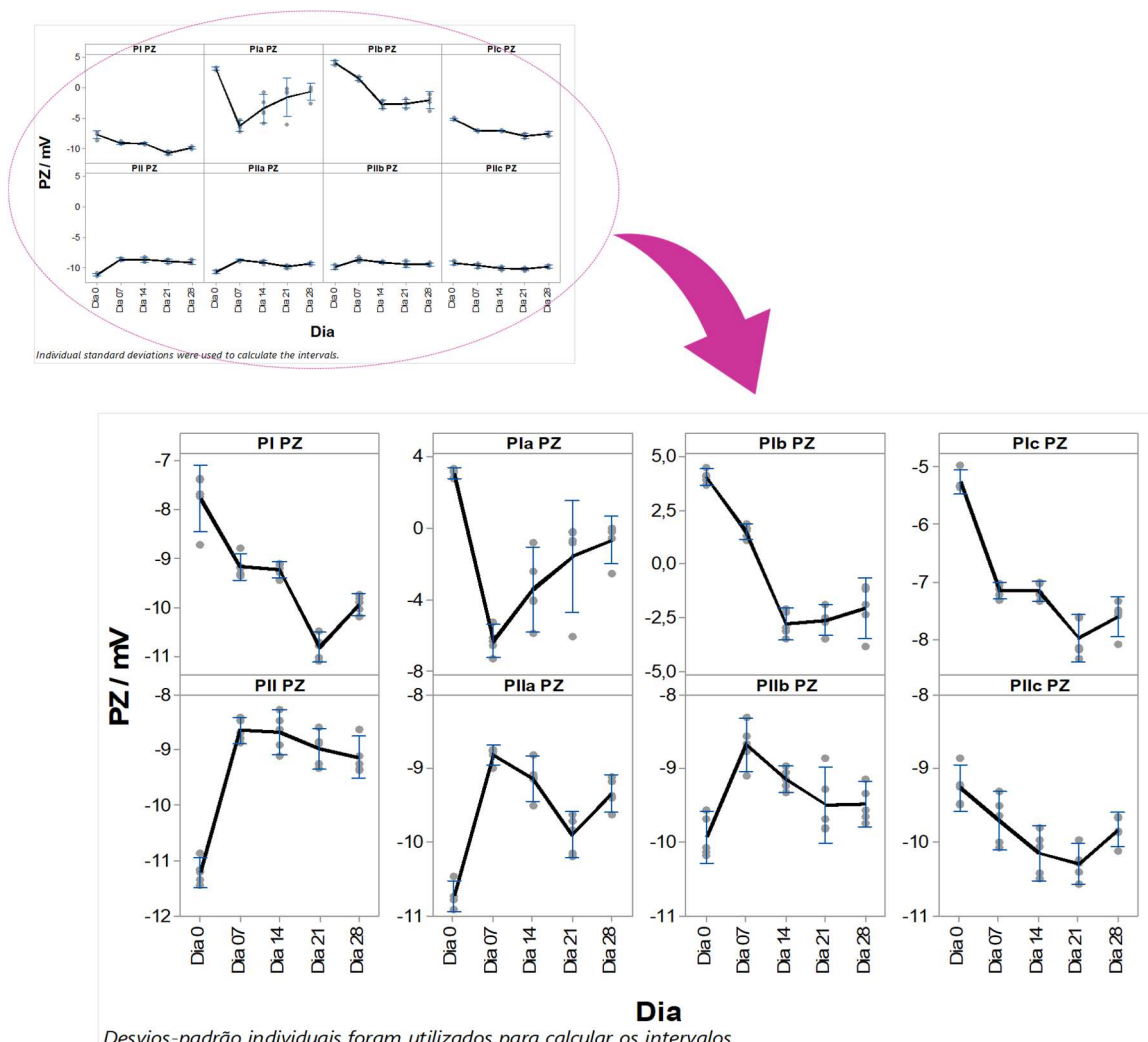


Figura 47: Acompanhamento semanal, durante 28 dias, do comportamento das dispersões em repouso, preparadas a 100 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc, quanto ao seu PZ. O gráfico superior é apresentado com uma única escala em Y e o gráfico inferior é apresentado em escalas de Y diferentes.

O PZ diferencia, mais uma vez, os processos I e II. São apresentados gráficos com escalas de Y diferentes para evidenciar essa diferença entre as amostras. As amostras PIa e PIb apresentaram ausência de carga e a amostra PIc apresentou valores de carga menores que os das demais amostras, o que explica a instabilidade da dispersão nas análises apresentadas anteriormente. O processo de sonicação, contrariamente ao esperado, desestabilizou as dispersões. As amostras PIIa, PIIb e PIIc mostraram cargas negativas, com destaque para a amostra PIIc, que mostrou tendência em aumentar o valor absoluto da carga ao longo do tempo. Apesar de a funcionalização, durante todo o presente estudo, ter sido bastante discreta ou ausente, esses resultados mostram uma evidente diferença entre os processos. Os resultados de DH, PDI e PZ sugerem, portanto, uma maior estabilidade coloidal da amostra PIIc.

O estudo da estabilidade macroscópica das dispersões em repouso foi realizado concomitantemente às análises de DLS e ELS. Foram preparadas dispersões a 200 ppm em IPA(aq) das 8 amostras (PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc) e estas acondicionadas em frascos de vidro tampados e mantidos em repouso e protegidos da luz.

A Figura 48 apresenta as imagens feitas no 28° e no 48° dia de repouso das dispersões das 8 amostras.

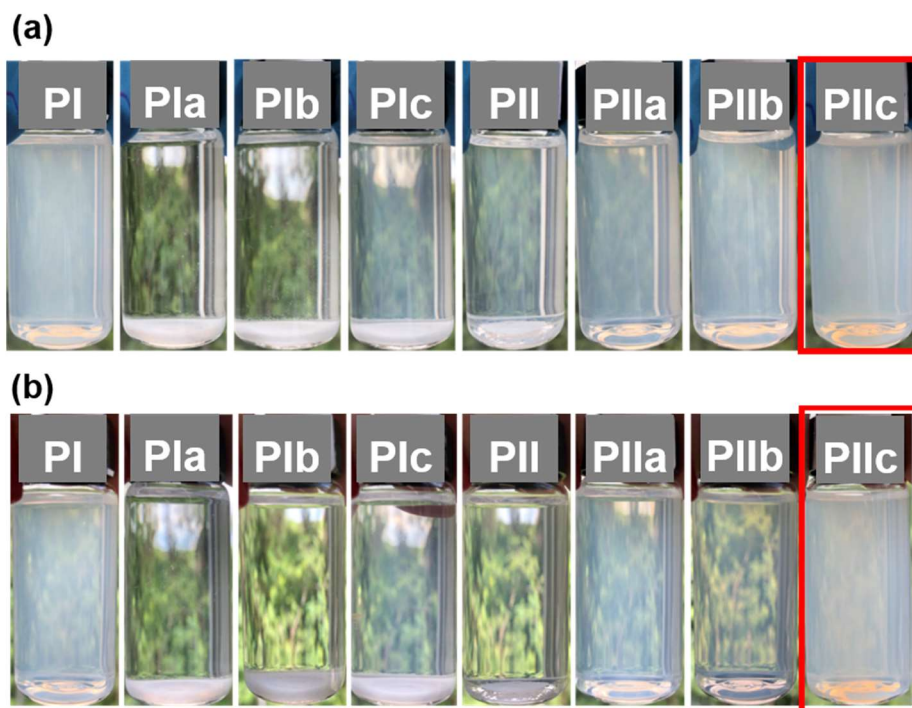


Figura 48: Estudo de estabilidade macroscópica das dispersões a 200 ppm em IPA(aq) das amostras PI, PIa, PIb, PIc, PII, PIIa, PIIb e PIIc no (a) 28° dia de repouso e no (b) 48° dia de repouso.

Observa-se que a amostra PIIc apresentou comportamento coloidal de dispersão mais estável desde o início do acompanhamento. Mesmo após 48 dias o efeito Tyndall estava presente e a dispersão encontrava-se estável, sem que houvesse material depositado no fundo do frasco. As amostras PIIa e PIIb também apresentaram resultados satisfatórios. A avaliação do efeito Tyndall confirmou a estabilidade coloidal da amostra PIIc, já observada nas análises de DLS e ELS. Essa rota de tratamento químico com NaOH(aq) e esfoliação do h-BN foi estabelecida como a melhor, dentre todas as avaliadas durante o presente trabalho.

A morfologia e a topografia das cinco melhores amostras elencadas pela estabilidade das dispersões (PI, PII, PIIa, PIIb, PIIc) foram analisadas por SEM, TEM e AFM. Para tanto, foram preparadas dispersões a 100 ppm em IPA(aq) das referidas amostras.

A Figura 49 apresenta as micrografias obtidas por SEM das amostras PI, PII, PIIa, PIIb e PIIc.

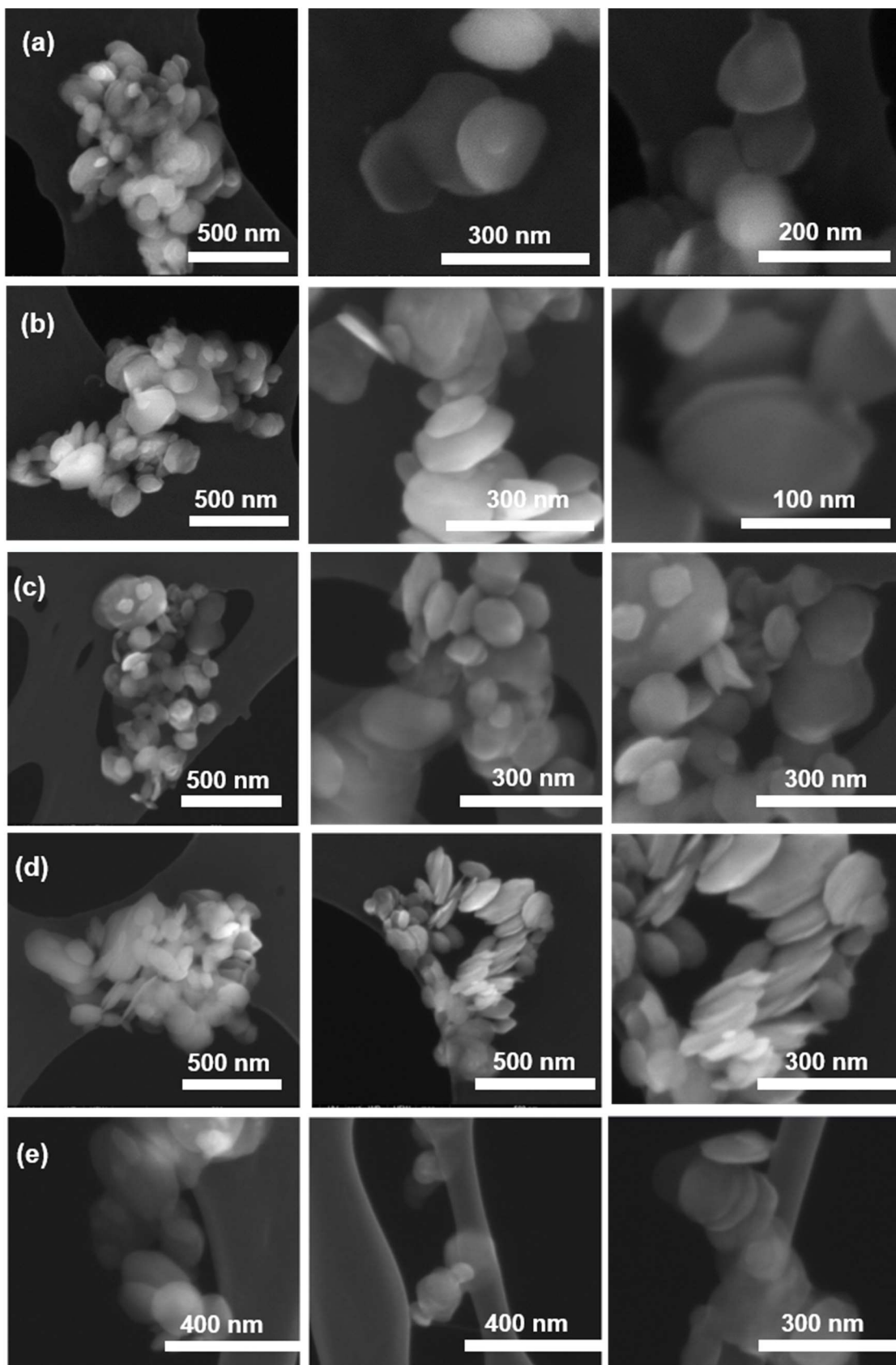


Figura 49: Micrografias obtidas por SEM das amostras (a) PI, (b) PII, (c) PIIa, (d) PIIb e (e) PIIc, dispersas em IPA(aq) a 100 ppm.

As dimensões laterais das folhas variam entre 100 e 300 nm. A morfologia da amostra PIIc sugere uma maior esfoliação da mesma em relação às outras amostras, com folhas menos aglomeradas.

Uma análise estatística das dimensões das nanofolhas observadas nas imagens obtidas por SEM foi realizada para cerca de 80 partículas para cada uma das amostras PIIa, PIIb e PIIc. Primeiramente, foram medidos, por meio do Software Image-J, o diâmetro maior, o diâmetro menor (perpendicular ao primeiro) de cada partícula. Foi calculado, então, o diâmetro médio para cada partícula, por meio da média aritmética entre diâmetros maior e menor. Esse valor de diâmetro médio só pode ser calculado caso a partícula seja considerada um esferoide. No caso das h-BNNS, como já observado, as partículas, no entanto, não apresentam caráter esferoide, sendo encontradas na forma de lamelar (alongadas), com dimensões de diâmetro maior, diâmetro menor e espessura bem definidos e diferentes entre si. Dimensões essas que resultam em características relevantes para as aplicações das h-BNNS. Como são alongadas, um número menor de partículas é necessário para que se tenha uma percolação entre as h-BNNS de forma eficiente [116] [117].

Dessa forma, foi realizada para a amostra PIIa a estatística dessas três dimensões – diâmetro médio, diâmetro maior e diâmetro menor – mas para as amostras PIIb e PIIc foi considerado apenas o diâmetro maior para a avaliação estatística dos dados por ter, essa dimensão, um significado físico-químico mais relevante. Além disso, foram desconsiderados valores de diâmetro maior muito altos, considerando-se somente a primeira população de dados, mais representativas do conjunto de amostras analisadas. Os gráficos e resultados dessa análise estatística são apresentados nas Figura 50 (PIIa), Figura 51 (PIIb) e Figura 52 (PIIc).

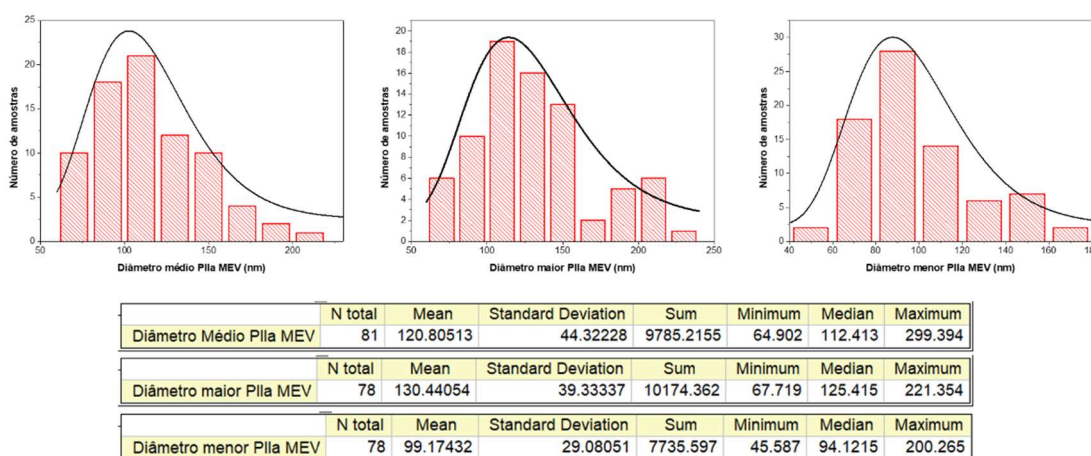
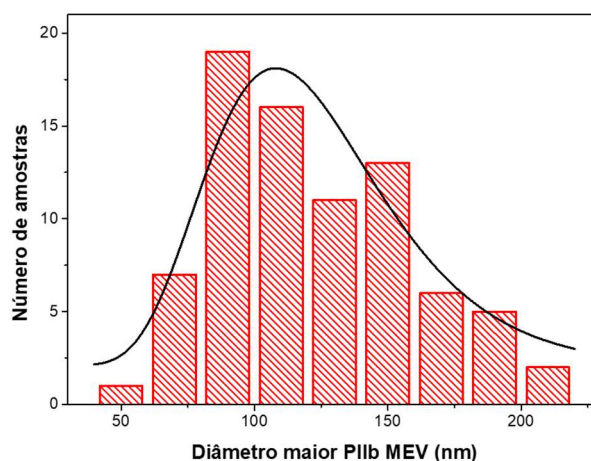
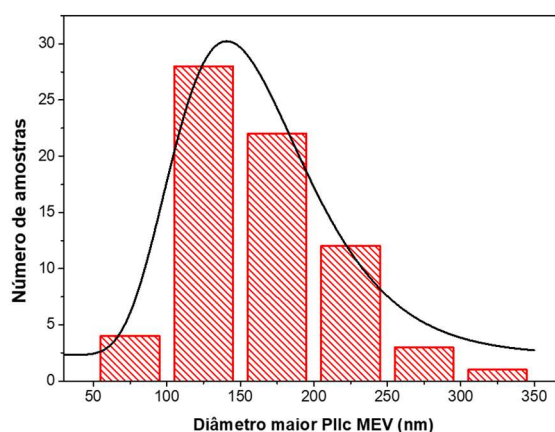


Figura 50: Análise estatística das dimensões: diâmetro médio, diâmetro maior e diâmetro menor realizada a partir das imagens de cerca de 80 partículas da amostra PIIa obtidas por SEM.



	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Diâmetro maior PIIb MEV	80	123.11836	36.43064	9849.469	58.62	115.311	205.178

Figura 51: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 80 partículas da amostra PIIb obtidas por SEM.



	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Diâmetro Maior PIIc MEV	70	162.88803	50.63711	11402.162	52.261	156.008	310.109

Figura 52: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 80 partículas da amostra PIIc obtidas por SEM.

A média dos diâmetros maiores das imagens obtidas por SEM revelam dimensões que variam entre 123 nm e 160 nm. Como os desvios padrão obtidos variam entre 36 nm e 50 nm, os diâmetros maiores dessas três amostras, PIIa, PIIb e PIIc, são considerados estatisticamente iguais.

As imagens obtidas por TEM dessas 5 amostras estão nas Figuras 53 a 57. Pelas imagens, foi possível observar e quantificar o número de camadas presentes, com base na distância



interlamelar de 0,33 nm, característica do h-BN, já reportada anteriormente na literatura [14], [24].

A Figura 53 apresenta as imagens correspondentes à amostra PI, obtidas por TEM.

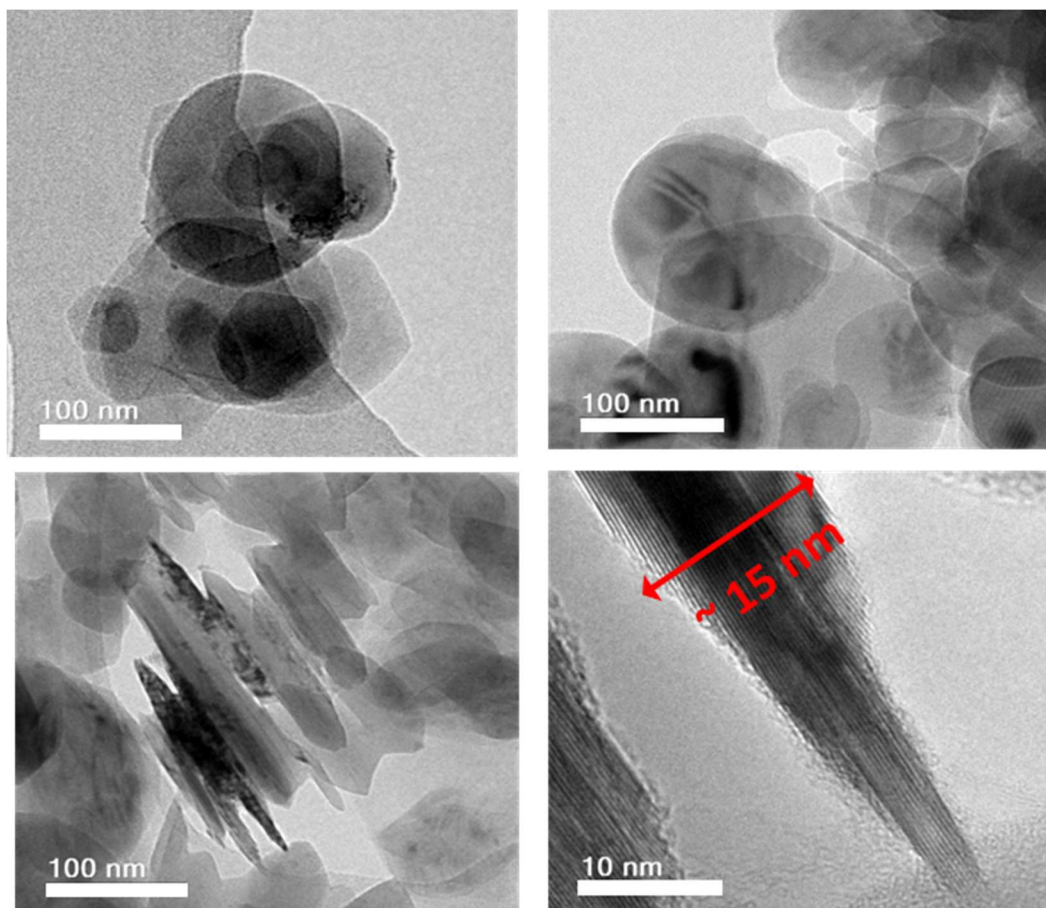


Figura 53: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PI.

Observa-se nas imagens referentes à amostra PI, partículas com espessura de em torno de 15 nm (~ 45 camadas).

A Figura 54 apresenta as imagens correspondentes à amostra PII, obtidas por TEM.

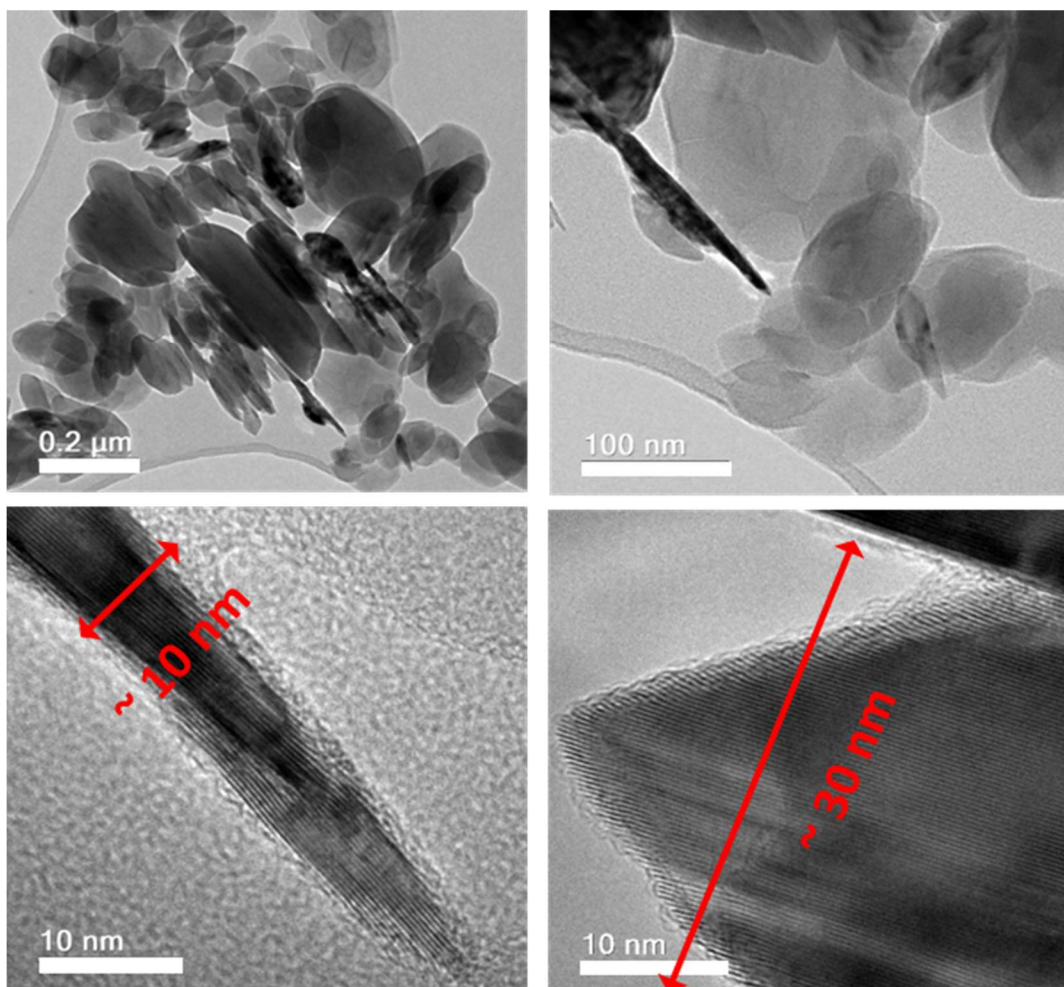


Figura 54: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PII.

É possível identificar h-BNNS-OH com espessuras diversas para a amostra PII, variando entre 10 nm (~ 30 camadas) e 30 nm (~ 90 camadas).

A Figura 55 apresenta as imagens correspondentes à amostra PIIa, obtidas por TEM.



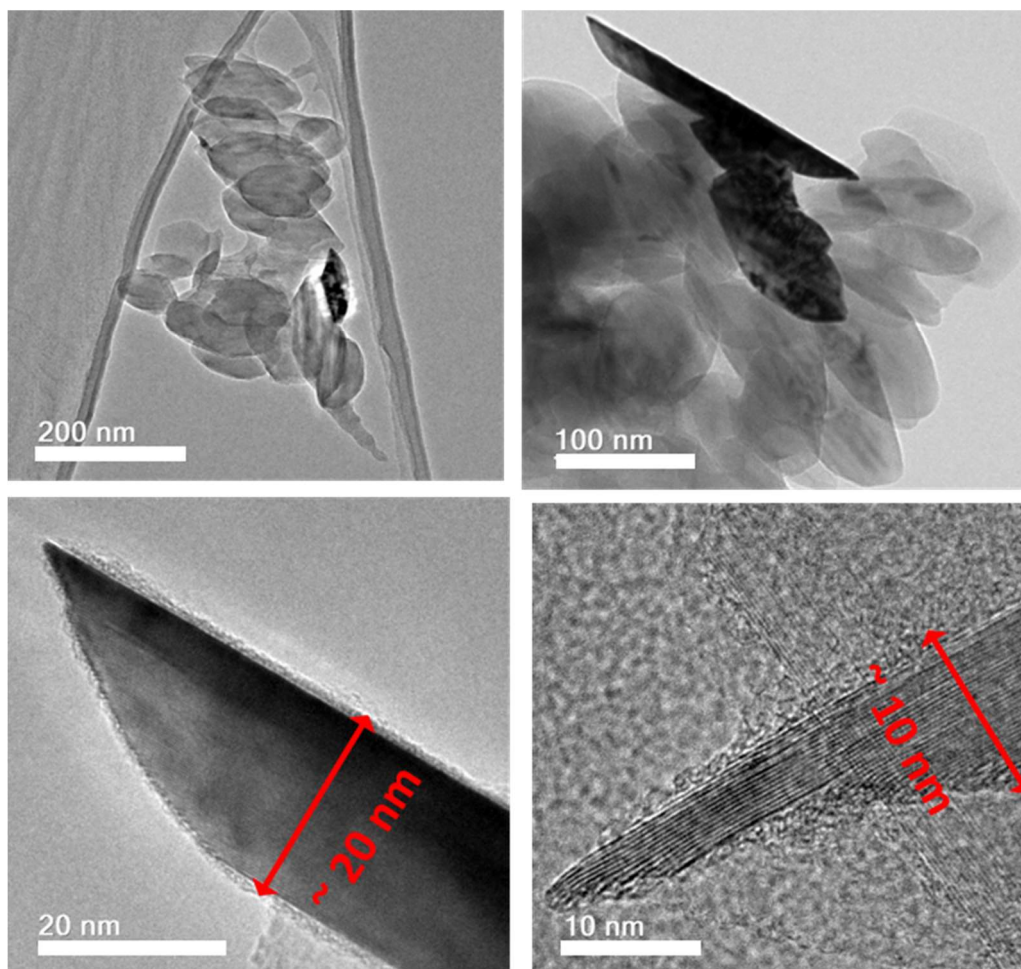


Figura 55: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PIIa.

Na Figura 55, referente à amostra PIIa, observam-se partículas de espessuras diversas, variando entre 10 nm e 20 nm (~ 30 a 60 camadas).

A Figura 56 apresenta as imagens correspondentes à amostra PIIb, obtidas por TEM.

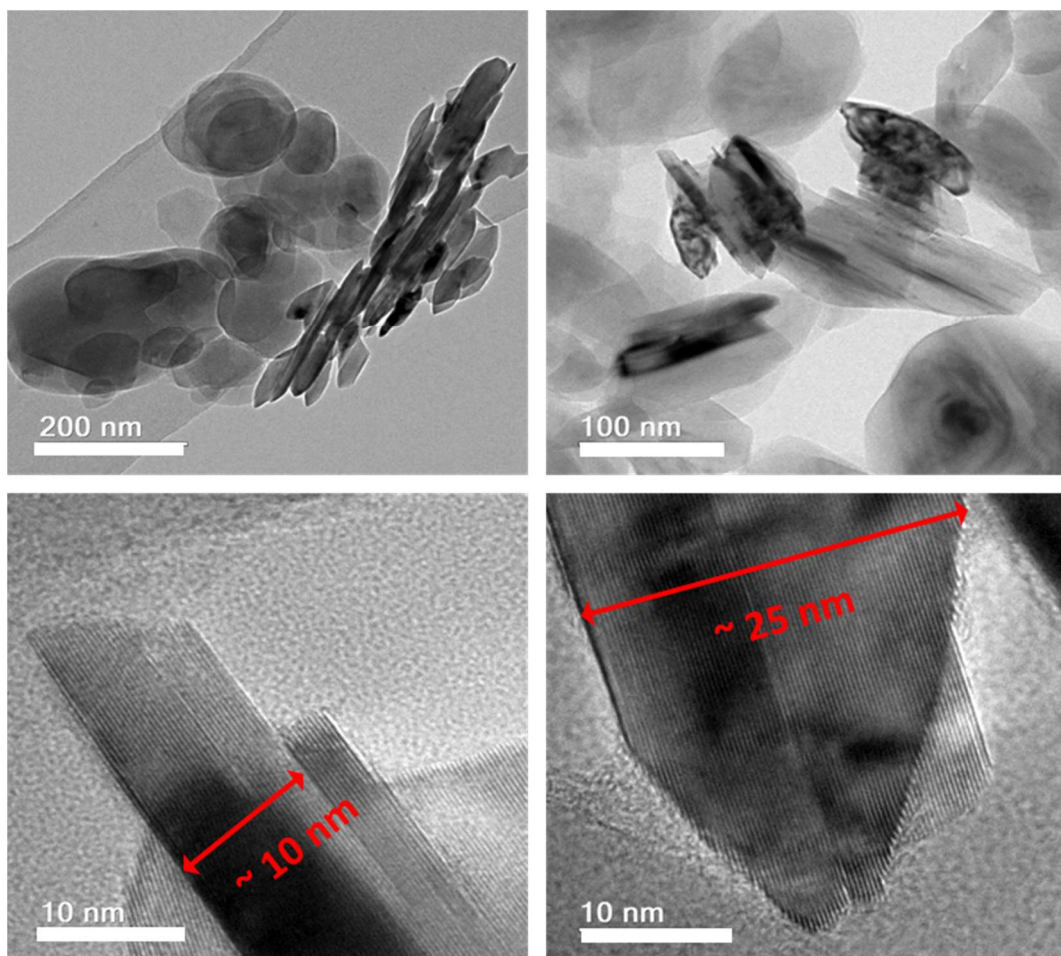


Figura 56: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PIIb.

Nas imagens referentes à amostra PIIb observam-se partículas com espessuras que variam entre 10 e 25 nm (~33 a 75 camadas).

A Figura 57 apresenta as imagens correspondentes à amostra PIIC, obtidas por TEM.

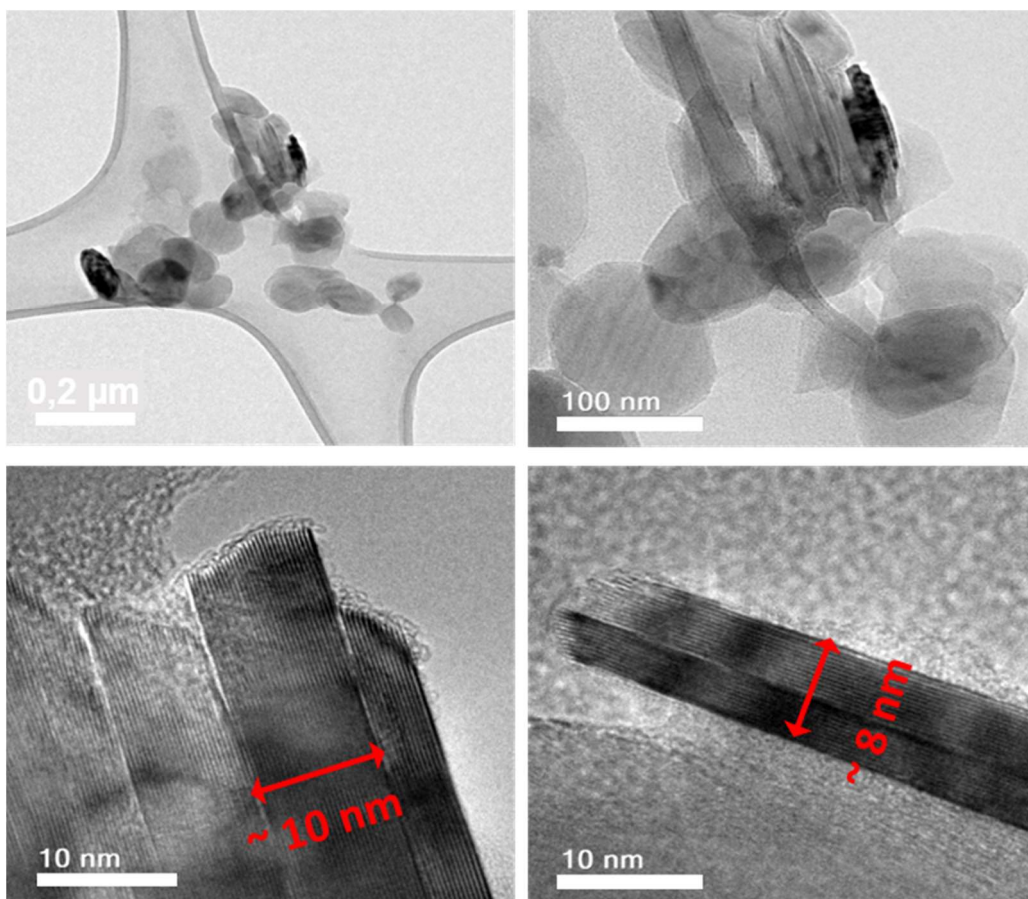
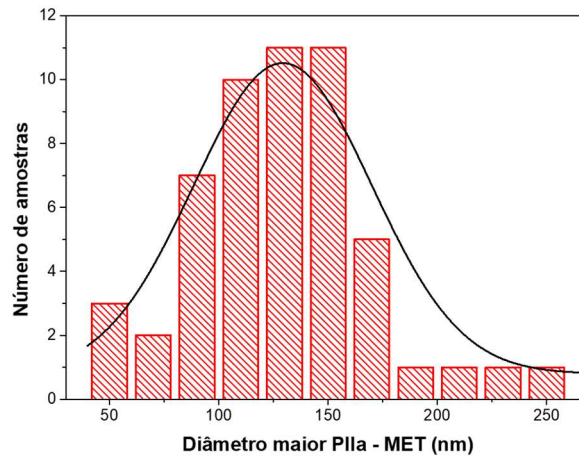


Figura 57: Imagens obtidas por TEM para uma dispersão a 100 ppm da amostra PIlc.

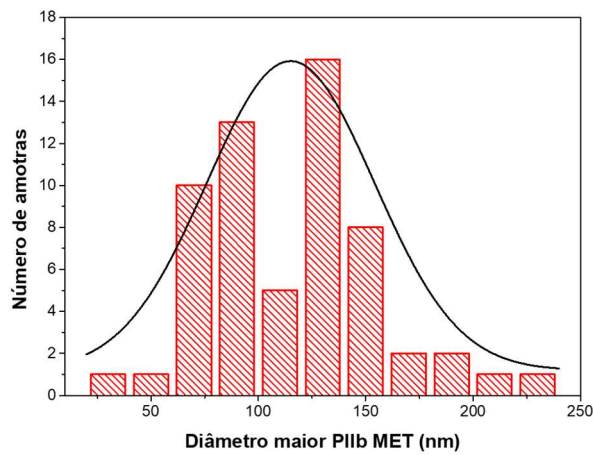
As imagens correspondentes à amostra PIlc mostram partículas com 8 a 10 nm de espessura, o que corresponde a, aproximadamente, 25 a 34 camadas. Esses resultados indicam qualitativamente que a condição de processo que originou a amostra PIlc gerou maior grau de esfoliação, resultando em partículas com menor número de camadas.

Da mesma forma que realizado para as imagens obtidas por SEM, uma análise estatística da dimensão diâmetro maior das nanofolhas observadas nas imagens obtidas por TEM foi realizada para cerca de 50 a 60 partículas para cada uma das amostras PIla, PIlb e PIlc. Foram desconsiderados os valores de diâmetro maior muito altos, considerando-se somente a primeira população de dados, mais representativa do conjunto de amostras analisadas. Os gráficos e resultados dessa análise estatística são apresentados nas Figura 58, Figura 59 e Figura 60.



	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Diâmetro maior PIIa MET	53	129.24313	40.72995	6849.886	48.563	130.567	259.953

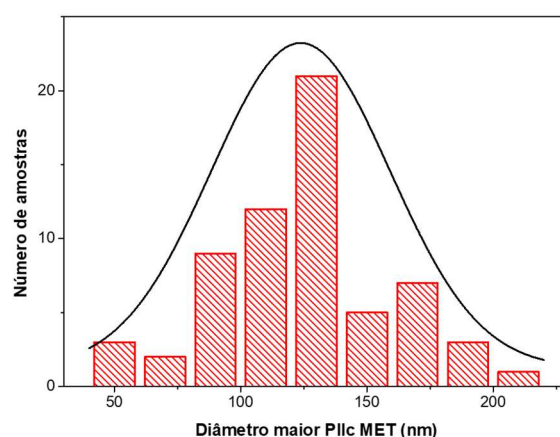
Figura 58: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 50 partículas da amostra PIIa obtidas por TEM.



	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Diâmetro Maior PIIb MET	60	115.00345	39.02656	6900.207	39.032	119.051	228.838

Figura 59: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 60 partículas da amostra PIIb obtidas por TEM.





	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Diâmetro maior PIIc MET	63	123.73549	35.39069	7795.336	42.359	125.733	200.391

Figura 60: Análise estatística da dimensão diâmetro maior realizada a partir das imagens de cerca de 60 partículas da amostra PIIc obtidas por TEM.

A média dos diâmetros maiores das imagens obtidas por TEM revelam dimensões que variam entre 115 nm e 130 nm, aproximadamente. Como os desvios padrão obtidos variam entre 35 nm e 40 nm, os diâmetros maiores dessas três amostras, PIIa, PIIb e PIIc, são considerados estatisticamente iguais.

Imagens obtidas por AFM para as 5 amostras (PI, PII, PIIa, PIIb e PIIc) são apresentadas nas Figuras 61 a 65.

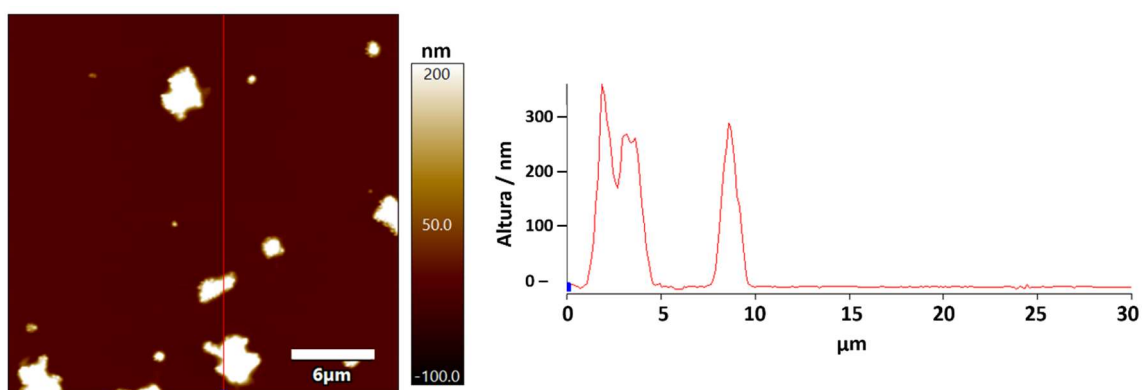


Figura 61: Imagem e perfil topográfico da amostra PI, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.

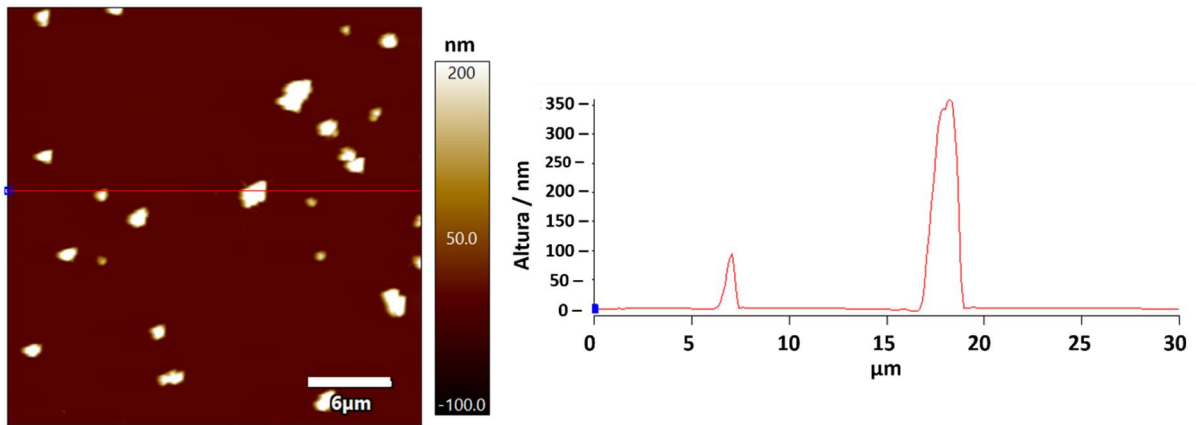


Figura 62: Imagem e perfil topográfico da amostra PII, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.

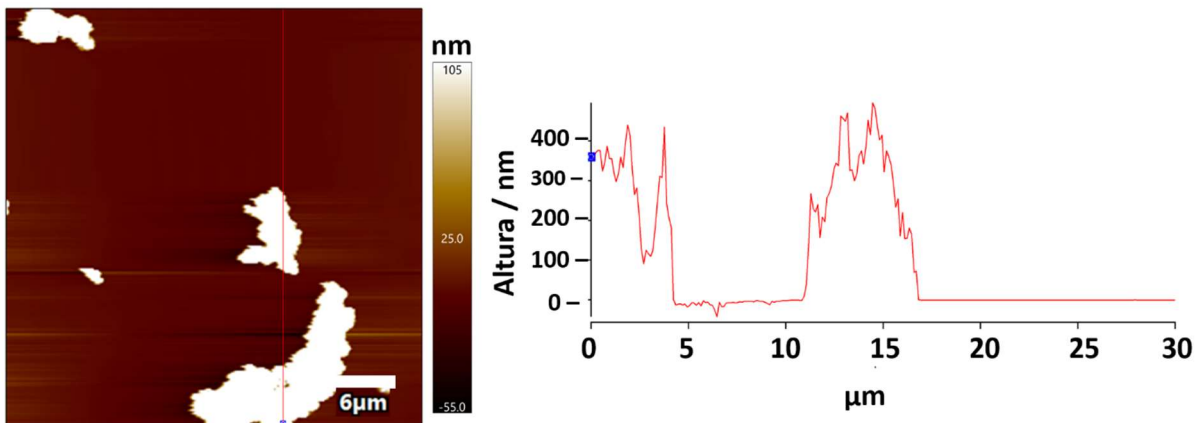


Figura 63: Imagem e perfil topográfico da amostra PIIa, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.

A morfologia das partículas correspondentes à amostra PIIa, apresentada na Figura 63, não condiz com as demais obtidas para as outras 4 condições analisadas de h-BN-OH e h-BNNS-OH, mas correspondem a algumas imagens já reportadas na literatura [25]. Uma hipótese que poderia explicar esse padrão topográfico diferente é a preparação das amostras que pode ter gerado uma aglomeração das partículas.

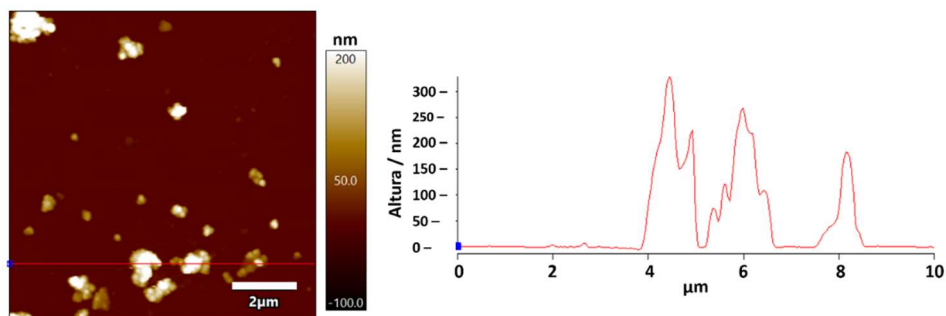


Figura 64: Imagem e perfil topográfico da amostra PIIb, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.

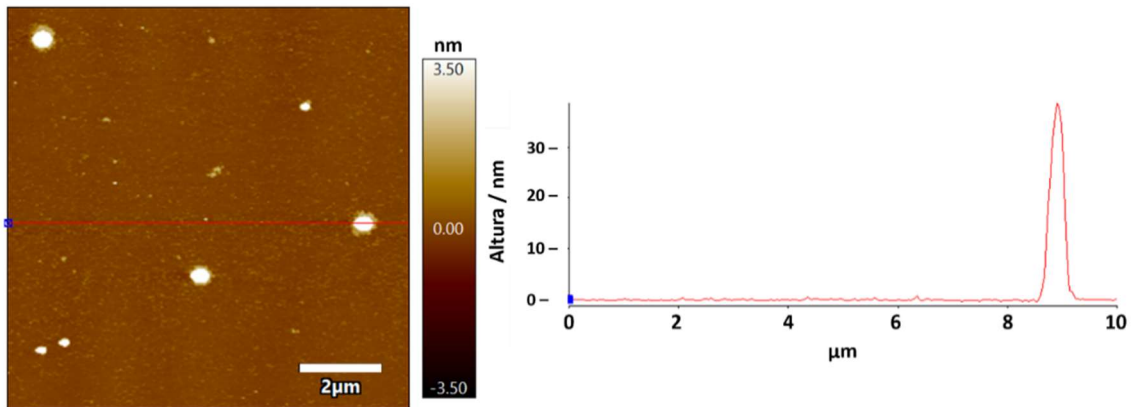


Figura 65: Imagem e perfil topográfico da amostra PIIc, dispersa em IPA(aq) a 100 ppm sobre mica.

Mais uma vez, uma análise estatística das dimensões das nanofolhas obtidas foi realizada para as imagens e topografias obtidas por AFM. Dessa vez, foi avaliada a espessura e a dimensão lateral de poucas (2 a 34) partículas para cada uma das amostras PIIa, PIIb e PIIc. Os resultados dessa análise estatística são apresentados na Figura 66.

(a)	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Espessura PIIa	2	402.88459	89.5546	805.76917	339.55992	402.88459	466.20925
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Dimensão Lateral PIIa	2	5092.5225	1262.91463	10185.045	4199.507	5092.5225	5985.538
(b)	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Espessura PII	34	777.01427	670.31525	26418.48517	28.11	626.2495	3166.667
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Dimensão Lateral PIIb	34	352.13914	768.89803	11972.73061	14.128	151.3645	4104.848
(c)	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Espessura PIIc	5	31.845	12.80965	159.225	11.741	38.528	42.086
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
Dimensão Lateral PIIc	5	786.516	228.58812	3932.58	531.461	726.257	1145.234

Figura 66: Análise estatística da espessura e dimensão lateral realizada a partir das imagens e topografias de 2 partículas da amostra PIIa (a); 34 partículas da amostra PIIb (b); e 5 partículas da amostra PIIc (c) partículas da amostra PIIc obtidas por AFM.

Todas as imagens e perfis topográficos mostram partículas com espessura de cerca de 300 – 700 nm e dimensão lateral variando entre 350 nm e 7  $\mu$ m. A amostra PIIc, no entanto, mostrada na Figura 65, apresenta partículas bem mais finas (25 a 30 nm), com dimensão lateral entre 500 nm e 1  $\mu$ m. Estas são dimensões completamente diferentes das médias

observadas para as demais amostras, confirmando que a amostra PIIc claramente está mais esfoliada e menos aglomerada que as demais. Os resultados qualitativos são confirmados pela análise estatística realizada.

Os resultados de espessura medidos pela técnica de TEM são sistematicamente menores do que os encontrados pela técnica de AFM. Há duas hipóteses que podem explicar essa diferença: as imagens são capturadas de formas diferentes pelas duas técnicas, gerando resultados diferentes e, possivelmente, as partículas podem sofrer um empacotamento em virtude da preparação para análise por AFM, resultando em partículas aparentemente maiores.

Com base em todas as análises apresentadas na FASE V do trabalho, a condição de processo que resultou na amostra PIIc foi a que apresentou melhor estabilidade de dispersão ao longo do tempo, com folhas íntegras, sendo considerado como processo ótimo de obtenção das h-BNNS. Não foi evidenciada uma funcionalização significativa com íons hidroxila, mas o tratamento com NaOH(aq) na associação dos processos de autoclave e moagem proporcionou uma maior estabilidade para as dispersões do material e, possivelmente, facilitou a sua esfoliação. Para esse processo foi então calculado o rendimento.

O cálculo do rendimento do processo de obtenção material PIIc foi realizado conforme descrito na sessão 4.1.2, com base nas equações (5), (6) e (7) e é apresentado na Tabela 10. As massas medidas e calculadas em cada etapa e utilizadas para os cálculos de rendimentos são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Massas medidas e calculadas em cada etapa do processo de obtenção de PIIc.

<b>Massa</b>	<b>Resultado / g</b>
$m_{h-BN\ inicial}$	0,9000
$m_{PII}$	0,6688
$m_{CF}$	0,3384
$m_{UP}$	0,3304



Tabela 10: Rendimentos dos processos de obtenção da amostra PIIc.

Rendimento	Equação	Processo	Amostra	Resultado / %
$R_{PII}$	(5)	Tratamento em NaOH(aq) (autoclave + moinho)	PII	74,3
$R_{UP}$	(6)	Esfoliação (ultrassom de ponta)	PIIc	49,4
$R_{TOT}$	(7)	<b>Tratamento em NaOH(aq) + Esfoliação</b>	<b>PIIc</b>	<b>36,7</b>

O rendimento obtido supera todos os encontrados na literatura para processos de esfoliação e funcionalização em meio de NaOH [14], [20], [54], [68], [100] e por este motivo, pode-se considerar, então, que o rendimento do processo de produção de PIIc foi muito satisfatório.

A expectativa de que as amostras levadas ao processo de sonicação tivessem a dispersão melhoradas em termos de estabilidade de suspensão das partículas, tamanho e qualidade das nanofolhas e rendimento de processo foi alcançada.

## 5.2 OBTENÇÃO DE HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E h-BNNS

### 5.2.1 Gotejamento

O filme híbrido foi obtido, como já descrito na sessão 4.2.1.1, pelo gotejamento de 21 camadas, alternadas, de PIIc (disperso em IPA(aq)) e GO (disperso em etanol) sobre lâmina de vidro aquecida a 65°C. O filme híbrido foi montado sobre suporte, após corte criogênico, e a morfologia da sessão transversal avaliada em SEM.

A Figura 67 apresenta as micrografias obtidas por SEM.

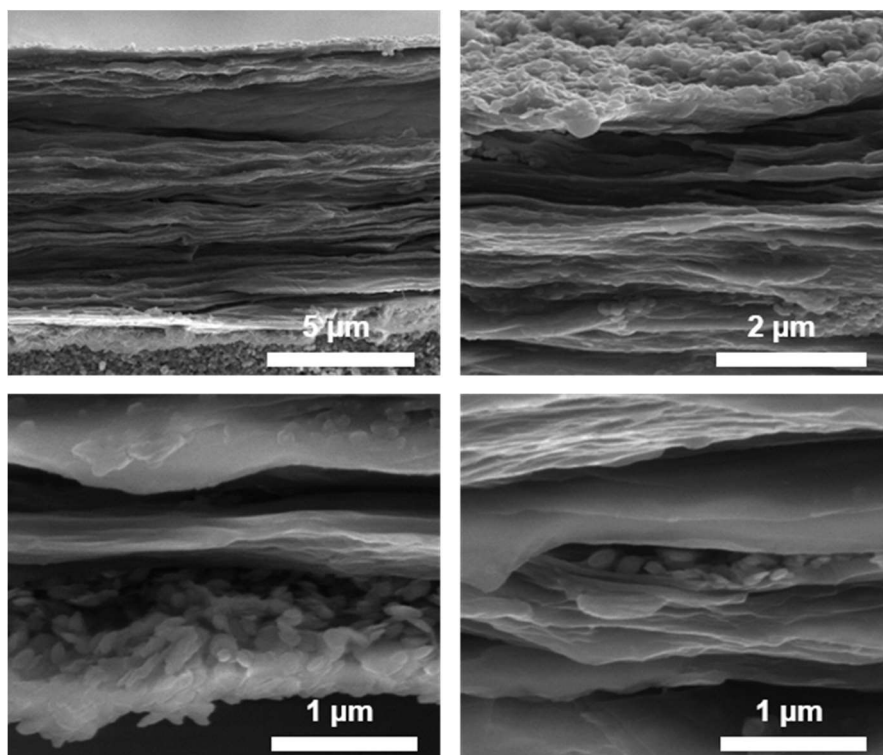


Figura 67: Micrografias obtidas por SEM da amostra do híbrido de h-BNNS-OH e GO obtida por gotejamento.

Observam-se as camadas dos dois materiais sobrepostas, umas sobre as outras. Imagens de híbrido entre h-BN e r-GO, semelhantes às obtidas no presente estudo, já foram reportadas por Kang et al [35]. A morfologia dos materiais de partida utilizado: grafite e h-BN, é diferente. O grafite utilizado para a esfoliação é natural e tem estrutura cristalina com folhas de grande dimensão lateral. Já o h-BN sintético comercial utilizado apresenta partículas esféricas. Dessa forma, estruturas diferentes dos materiais esfoliados também são obtidas e podem ser observadas nas imagens: o GO produz camadas mais lisas onde a separação das folhas não é nítida e o h-BNNS mostra as partículas no formato de esféricas típicas desse nanomaterial. Por esse método simples de gotejamento as camadas apresentam interfaces com vazios em algumas partes.

A caracterização química foi realizada por espectroscopia Raman e é apresentada na Figura 68.

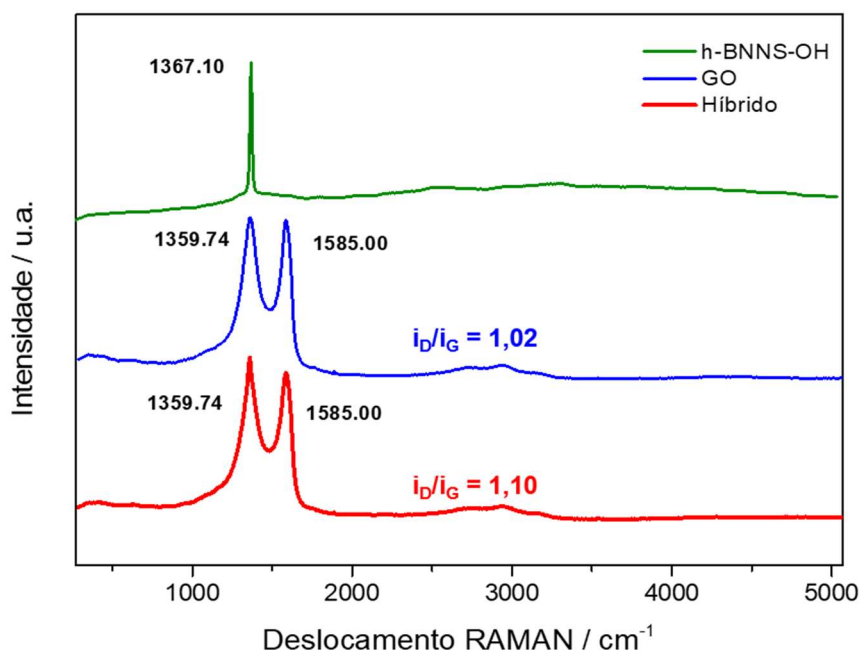


Figura 68: Espectros Raman comparativos do h-BNNS-OH (amostra PIIc), do GO e do híbrido obtido por gotejamento.

O gráfico apresentado mostra um comparativo entre o GO, o h-BNNS-OH (amostra PIIc) e o híbrido obtido por gotejamento. Observa-se no gráfico que a razão  $i_D/i_G$  entre as bandas D e G do GO [118] aumenta quando ele se encontra no híbrido, em função da contribuição do h-BN, cujo deslocamento Raman encontra-se em  $1367,1 \text{ cm}^{-1}$ . Resultados semelhantes já foram observados por Kang, Y. et al [99], em que a razão  $i_D/i_G$  aumenta na medida em que se coloca uma maior proporção de h-BN no híbrido. A banda D do GO, em  $1359,7 \text{ cm}^{-1}$  é sobreposta ao sinal do h-BN que está na mesma região de deslocamento. No híbrido aparece uma banda mais afinada que poderia levantar a hipótese de que o h-BN, além de encapsular o GO, por interação física, pode modificá-lo quimicamente. A hipótese de modificação química do GO pelo h-BN só pode ser comprovada, no entanto, por meio de outras técnicas como, por exemplo XPS.

### 5.2.2 Dip Coating

A Figura 69 apresenta a imagem do híbrido obtido por *dip coating* sobre uma lâmina de vidro. Foi obtido um material de aparência homogênea, utilizado para análises de TG e FTIR.

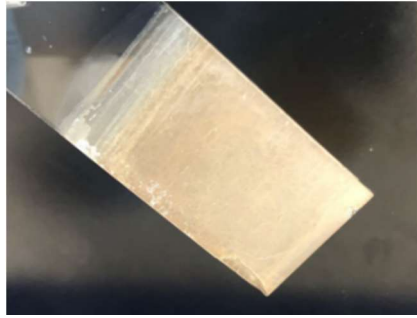


Figura 69: Híbrido do h-BNNS-OH (PIIc) e do GO obtido por *dip coating* sobre lâmina de vidro.

A estabilidade térmica do híbrido e dos seus componentes (h-BNNS-OH e GO) foi comparada por meio da técnica de TG. Os resultados da TG dos híbridos preparados por ambas as metodologias (gotejamento e *dip coating*) são similares. Os resultados de TG obtidos para o híbrido com 111 camadas produzido por *dip coating* são apresentados na Figura 70.

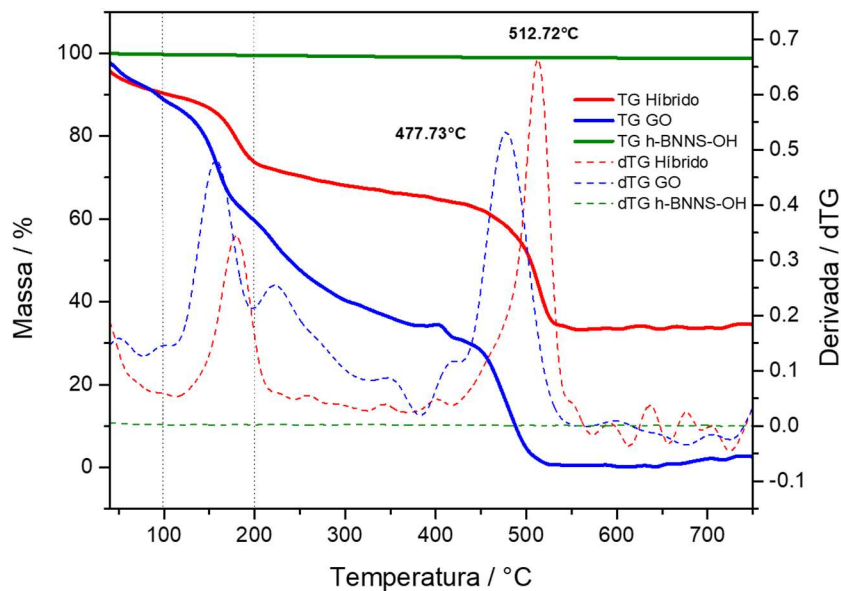


Figura 70: Curvas TG de perda de massa % para o h-BNNS-OH (amostra PIIc), o GO e o híbrido obtido por *dip coating*.

Foi observado um ganho de estabilidade térmica em ambiente oxidativo de 35°C do híbrido em relação ao GO puro, com o máximo da taxa de perda de massa sendo deslocado de 477,73°C para 512,72°C, comprovando-se que o h-BN protege o GO de sua degradação térmica [33], [35].

Foram ainda observadas, uma perda de massa até 100°C, referente à perda de umidade [119], [120], e uma perda de massa entre 100°C e 200°C, referente à perda dos grupos oxigenados presentes nesses compostos[7], [121] tanto do híbrido quanto do GO. A perda

constante entre 200°C e 350°C, característica do GO é observada de forma mais atenuada no híbrido em função da presença do h-BN.

Pelo fato de a análise ter sido feita em atmosfera oxidante, observa-se ainda a completa degradação (queima) do GO a 477,73°C, quando analisado em sua forma pura, não restando massa residual. Comparando-se com a curva do híbrido, observa-se uma massa residual de 33,5% após sua degradação a 512,72°C, que é devida ao h-BN, presente no híbrido. Essa massa residual do híbrido permanece inalterada até a temperatura final da análise, 750°C, temperatura na qual o h-BN ainda não começou a ser degradado, como já observado e reportado ao longo do presente trabalho. Apesar de o híbrido ter sido preparado com dispersões a 2000 ppm de PIIc em IPA e de GO em etanol, numa proporção de 1:1, a massa residual correspondente ao h-BN não foi de 50%, como observado. Essa diferença pode estar relacionada ao comportamento coloidal das duas dispersões preparadas: o GO, disperso em etanol, é mais viscoso e pode ter aderido melhor à lâmina e ao filme do híbrido durante as imersões. Como resultado, obteve-se um híbrido na proporção de 1:2 PIIc em GO. Outros fatores como oxidação do GO, maior volatilidade do etanol e diferentes hidrofobicidades podem ter contribuído para essa diferença de adesão do componente à lâmina e ao filme híbrido.

Os espectros FTIR do h-BN, GO e seu híbrido são apresentados na Figura 71.

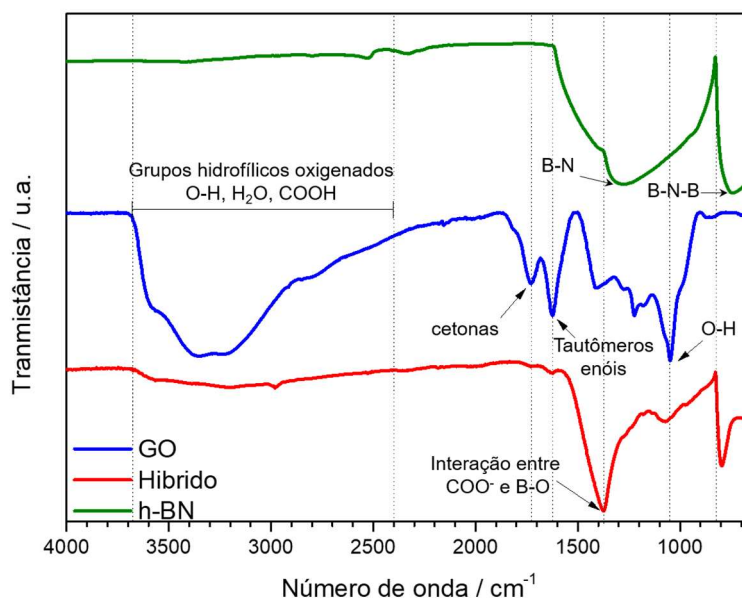


Figura 71: Espectros FTIR comparativos entre o h-BNNS-OH (amostra PIIc), o GO e o híbrido obtido por *dip coating*.

Quando são comparados os espectros FTIR do híbrido e do GO, observa-se que quando o GO se encontra no híbrido, há uma forte redução na banda larga entre 2400-3680  $\text{cm}^{-1}$  (banda corresponde à sobreposição dos modos vibracionais característicos de grupos hidrofílicos oxigenados O-H, H<sub>2</sub>O e COOH)[122] [123], além de redução das bandas em 1721, 1622 e 1164  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a grupos cetonas, seus tautômeros enóis e estiramento do tipo O-H, respectivamente[124][125]. Por outro lado, no espectro do híbrido, é observada uma banda bem acentuada na região de 1380  $\text{cm}^{-1}$  que pode estar relacionada não somente ao estiramento B-N ( $\approx 1320\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$ )[10], mas também à interação entre estiramentos simétricos de carboxilatos COO<sup>-</sup> e de estiramentos B-O ( $\approx 1310\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$ ) oriundos das duas nanopartículas[116]. Em suma, as bandas características de estiramentos correspondentes aos grupos O-H do GO foram reduzidas no híbrido. Como o híbrido produzido por dip coating não sofreu aquecimento, tendo sido produzido em temperatura ambiente, não se justifica o desaparecimento dos estiramentos O-H, dando indícios de que o H, antes ligados ao O no GO, pode ter estabelecido outras ligações, por exemplo com os carboxilatos, quando sob influência do h-BN no híbrido[33]. Mostram-se predominantes estiramentos característicos de ligações B-O, B-N ou C-O ao invés de O-H. É possível que N do h-BN interaja com H, doando par de elétrons (apesar de a vibração N-H não ter sido evidenciada) e B interaja com O do carboxilato, recebendo par de elétrons.

A modificação nas bandas do h-BN e do GO, quando se encontram no híbrido, fortalecem a hipótese de interação química entre esses componentes e corroboram com os resultados da TG. Caso essa interação não existisse, seria observada somente uma amplificação dos sinais, em geral. No entanto, ao contrário, observaram-se, como já mencionado, reduções de algumas bandas e modificação de outras, sugerindo essa interação. Interações entre as duas nanopartículas h-BN/r-GO já foram exploradas por outros autores: Kang et al. [99].

As Figura 72 e Figura 73 apresentam uma sugestão para as possíveis interações entre GO e h-BN que estão de acordo com as bandas observadas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 71.

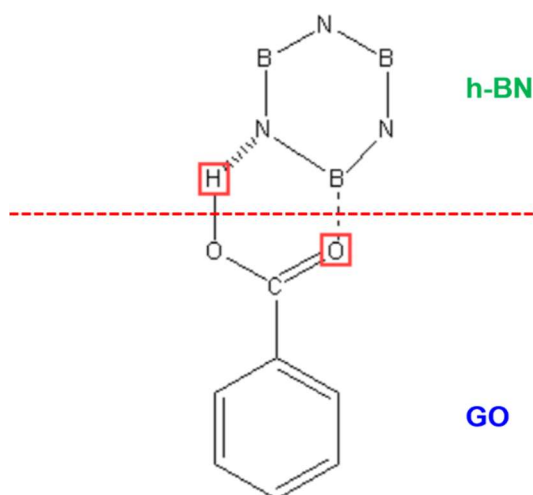


Figura 72: Representação esquemática de possível interação entre h-BN e GO.

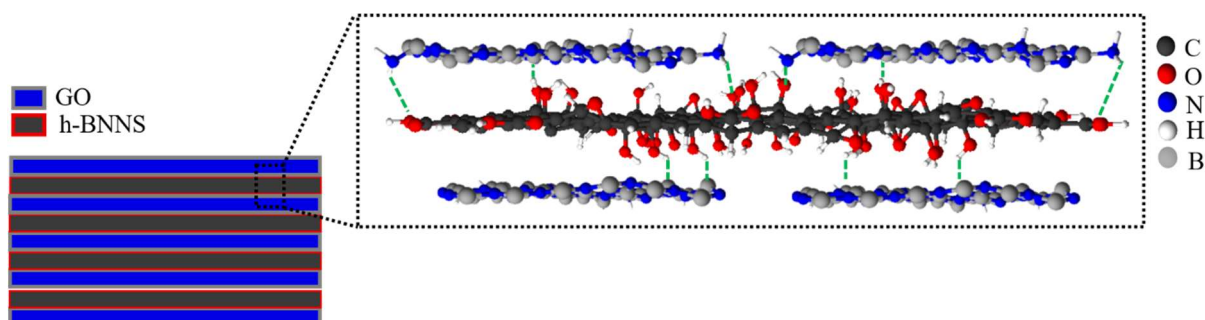


Figura 73: Esquema proposto para as interações entre h-BNNS e GO em seu híbrido.

O híbrido do h-BNNS-OH e do GO foi obtido por duas metodologias (*gotejamento e dip coating*) no presente trabalho. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à sua estabilidade térmica, às suas características químicas e estruturais. A morfologia do material gotejado foi estudada por SEM. Os resultados das análises de Raman e FTIR sugerem uma interação química, além da interação física existente entre o h-BNNS-OH e o GO. Essa interação química pode ser confirmada aplicando-se outras técnicas, como a XPS, para avaliar o híbrido futuramente. O h-BN traz propriedades térmicas ao GO, quando aplicado no híbrido, tornando-o mais resistente à degradação em ambientes oxidantes, o que amplia a faixa de temperatura em que o GO pode ser aplicado e cria novas possibilidades de aplicação. Técnicas mais refinadas para obtenção do híbrido podem potencializar essas propriedades. Além das técnicas utilizadas para a caracterização do híbrido, sugere-se medidas de condutividade térmica, caso haja possibilidade. O h-BN é um isolante elétrico, podendo, aplicado ao híbrido, conferir propriedades elétricas interessantes ao GO, como por exemplo em embalagens eletrônicas.

## 6 CONCLUSÕES

No presente estudo, foram investigadas rotas para funcionalização com grupos hidroxílicos e para esfoliação do h-BN. Alguns métodos foram testados e diversas condições de preparação de amostras foram propostas. Como este é o primeiro conjunto de experimentos sistemáticos realizados pelo grupo de pesquisa no esforço de esfoliação e funcionalização do h-BN, foi necessário explorar vários parâmetros com base na literatura. Apesar de diversas informações serem descritas por outros autores, a reprodutibilidade de experimentos de outros laboratórios é difícil de ser demonstrada. Dessa forma, o desenvolvimento de uma rota própria é um objetivo sempre relevante. O trabalho foi conduzido, então, de forma a estabelecer essa rota, bem como assegurar a sua reprodutibilidade.

Ao longo de todo o trabalho, alguns critérios foram adotados para as tomadas de decisão com relação às etapas e condições subsequentes, a saber: i) a estabilidade da dispersão do material produzido em solução aquosa de álcool isopropílico a 25% V V<sup>-1</sup> ao longo do tempo, ii) a qualidade e dimensão das folhas obtidas, e iii) o grau de funcionalização do material.

Para todos os processos testados, observou-se uma discreta funcionalização e, em alguns momentos, a sua ausência. Esse fato é justificado pela consideração da forte ligação interplanar gerada pela ligação de caráter semi-iônico entre os átomos de N e B, intensificada pela interação *lip-lip*, característica do h-BN.

Dessa forma, as metas do projeto foram sendo ajustadas no decorrer dessas observações e a estabilidade da dispersão ao longo do tempo (medida por meio das técnicas de DLS e ELS e pelo estudo da estabilidade macroscópica da dispersão em repouso) foi se tornando o principal critério para a escolha das etapas seguintes para aprimoramento da produção do material.

O h-BN comercial foi processado em meio de solução aquosa de NaOH a 2,0 mol L<sup>-1</sup>. A concentração ótima de trabalho foi de 30 g de h-BN por mol de NaOH. A combinação do processo de tratamento químico em alta temperatura em autoclave por 2 horas a 180°C, seguida por tratamento químico associado à esfoliação mecânico-química em moinho de bolas de alta energia, por 1,5 horas apresentou excelentes resultados (amostra PII). Após esses processos, o h-BNNS obtido foi neutralizado e seco em estufa. O material em pó obtido foi disperso em solução aquosa de álcool isopropílico a 25% V V<sup>-1</sup> a 2.000 ppm. Esta dispersão foi sujeita a uma etapa de sonicação em ultrassom de ponta, por 1 h. Essa etapa visou um ganho de estabilidade e a otimização da dispersão obtida anteriormente (amostra PIIC). Uma



análise completa do material PIIc obtido, em termos de estabilidade de dispersão, grau de funcionalização, características químicas e estruturais, bem como a morfologia e a topografia, mostraram resultados bastante satisfatórios. Foi obtido h-BNNS numa faixa de espessura entre 25 e 34 camadas, com alta pureza, estabilidade macroscópica e com rendimento de 36,7 %. A combinação entre os resultados de PDI, DH e PZ e as imagens obtidas por SEM e TEM sugerem que o h-BNNS foi produzido com um bom balanço entre requerimentos técnicos, por meio de um processo prático.

Por fim, o h-BNNS (amostra PIIc) obtido foi associado a uma dispersão de GO em etanol com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica do GO. Diversas aplicações do GO são limitadas pela sua baixa temperatura de degradação em ambiente oxidante. Foram utilizados dois diferentes métodos para obtenção do híbrido: a) gotejamento sobre lâmina de vidro aquecida a 65°C e b) *dip coating* sobre lâmina de vidro. O híbrido obtido, cuja primeira e última camada são compostas pelo h-BN, tem grandes perspectivas de aplicação, uma vez que o ganho de estabilidade térmica observado durante o estudo foi relevante, no valor de 35°C. Novos experimentos com técnicas mais refinadas de obtenção do híbrido podem maximizar esses ganhos.

Por fim, pode-se afirmar que este trabalho de mestrado permitiu explorar uma série de parâmetros experimentais de processo que apontam agora, de maneira clara, um caminho a ser seguido para otimização do h-BNNS quanto à sua estabilidade em dispersão, às características das nanopartículas e ao rendimento de processo. A continuidade deste trabalho irá se beneficiar de todo o conhecimento estabelecido para propor um planejamento experimental detalhado de refinamento de condições, a fim de definir uma rota de propriedade do grupo de pesquisa que leve à obtenção de nanofolhas de h-BN estáveis em solução, com o maior rendimento possível e reprodutibilidade de produção, além de explorar solventes diferentes que aumentem a repulsão eletrostática e estérica entre as camadas e, conseqüentemente, aumentem a funcionalização do h-BN. Os métodos utilizados são passíveis de aumento de escala e este também será um objetivo futuro. De forma complementar abriu-se a frente de produção de híbridos h-BN/GO a partir de metodologias que permitem tamanhos de camadas com espessuras diferentes e esta estratégia será aprofundada para responder a demandas de aplicações com nanomateriais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. RAI and A. RAI, "Review: Nanotechnology- The secret of fifth industrial revolution and the future of next generation," *Nusant. Biosci.*, vol. 7, no. 2, pp. 61–66, 2015.
- [2] E. F. Marques, "Da nanociência à nanotecnologia A realidade do futuro," *Rev. Ciência Elem.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–5, 2014.
- [3] X. F. Jiang *et al.*, "Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 589–598, 2015.
- [4] Z. R. Sarmazdeh, S. M. Z. Dizaji, and A. K. Kang, "Two-Dimensional Nanomaterials," in *IntechOpen*, 2019, pp. 1–15.
- [5] R. Lv *et al.*, "Transition Metal Dichalcogenides and Beyond : Synthesis , Properties , and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets Published as part of the Accounts of Chemical Research special issue ' 2D Nanomaterials beyond Graphene ' .," 2015.
- [6] G. R. Bhimanapati, N. R. Glavin, and J. A. Robinson, *2D Boron Nitride: Synthesis and Applications*, 1st ed., vol. 95. Elsevier Inc., 2016.
- [7] L. Fu *et al.*, "An ultrathin high-performance heat spreader fabricated with hydroxylated boron nitride nanosheets," *2D Mater.*, vol. 4, no. 025047, pp. 1–8, 2017.
- [8] Y. Andriani *et al.*, "Green and efficient production of boron nitride nanosheets via oxygen doping-facilitated liquid exfoliation," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 4, pp. 4909–4917, 2019.
- [9] O. N. Çelik, N. Ay, and Y. Göncü, "Effect of nano hexagonal boron nitride lubricant additives on the friction and wear properties of AISI 4140 steel," *Part. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 501–506, 2013.
- [10] Y. Bai, L. Wang, C. Ge, R. Liu, H. Guan, and X. Zhang, "Atomically thin hydroxylation boron nitride nanosheets for excellent water-based lubricant additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, no. February, pp. 1–10, 2020.
- [11] L. Reyes, A. Loganathan, B. Boesl, and A. Agarwal, "Effect of 2D Boron Nitride Nanoplate Additive on Tribological Properties of Natural Oils," *Tribol. Lett.*, vol. 64, no. 3, 2016.
- [12] Y. Lin and J. W. Connell, "Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene.," *Nanoscale*, vol. 4, no. 22, pp. 6908–39, 2012.
- [13] D. G. Ortiz, C. P. Bohatier, J. Cambedouzou, M. Bechelany, and P. Miele, "Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) in Liquide Phase by Ion Intercalation," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 716, pp. 1–12, Jul. 2018.
- [14] D. Gonzalez Ortiz, C. Pochat-Bohatier, J. Cambedouzou, M. Bechelany, and P. Miele, "Exfoliation of hexagonal boron nitride (h-BN) in liquide phase by ion intercalation," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, pp. 1–12, 2018.
- [15] J. H. Ding, H. R. Zhao, and H. Bin Yu, "High-yield synthesis of extremely high concentrated and few-layered boron nitride nanosheet dispersions," *2D Materials*, vol.

- 5, no. 045015. pp. 1–8, 2018.
- [16] Z. Wang, Y. Zhu, D. Ji, Z. Li, and H. Yu, “Scalable Exfoliation and High-Efficiency Separation Membrane of Boron Nitride Nanosheets,” *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 12, pp. 3567–3573, 2020.
- [17] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, “Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties,” *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2889–2893, Aug. 2009.
- [18] H. M. Wang, Y. J. Liu, H. X. Wang, J. X. Zhao, Q. H. Cai, and X. Z. Wang, “Stability and properties of the two-dimensional hexagonal boron nitride monolayer functionalized by hydroxyl (OH) radicals: A theoretical study,” *J. Mol. Model.*, vol. 19, no. 12, pp. 5143–5152, 2013.
- [19] S. Adiloğlu *et al.*, “We are IntechOpen , the world ’ s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %,” *Intech*, vol. i, no. tourism, p. 13, 2012.
- [20] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, and S. H. Hong, “Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1238–1244, 2015.
- [21] H. Ye, T. Lu, C. Xu, B. Han, N. Meng, and L. Xu, “Liquid-Phase Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride into Boron Nitride Nanosheets in Common Organic Solvents with Hyperbranched Polyethylene as Stabilizer,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 219, no. 6, pp. 1–12, Mar. 2018.
- [22] H. Shin, S. Lee, H. Suk Jung, and J. B. Kim, “Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 8963–8968, 2013.
- [23] Z. Wang *et al.*, “Boron Nitride Nanosheets from Different Preparations and Correlations with Their Material Properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 40, pp. 18644–18653, 2019.
- [24] Z. Rafiei-Sarmazdeh, S. H. Jafari, S. J. Ahmadi, and S. M. Zahedi-Dizaji, “Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride with combined fast quenching and liquid exfoliation strategies,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 3162–3169, 2016.
- [25] J. Sahu, K. Panda, B. Gupta, N. Kumar, P. A. Manojkumar, and M. Kamruddin, “Enhanced tribo-chemical properties of oxygen functionalized mechanically exfoliated hexagonal boron nitride nanolubricant additives,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 207, pp. 412–422, 2018.
- [26] W. Lei, V. N. Mochalin, D. Liu, S. Qin, Y. Gogotsi, and Y. Chen, “Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 8849, pp. 1–8, Nov. 2015.
- [27] D. Kong *et al.*, “Functionalized boron nitride nanosheets/poly(L-lactide) nanocomposites and their crystallization behavior,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 3, 2019.
- [28] Z. Tian *et al.*, “Crystalline boron nitride nanosheets by sonication-assisted hydrothermal exfoliation,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 8, no. 1, 2019.

- [29] A. S. Nazarov *et al.*, "Functionalization and dispersion of hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets treated with inorganic reagents," *Chem. - An Asian J.*, vol. 7, no. 3, pp. 554–560, 2012.
- [30] F. Yuan *et al.*, "Scalable exfoliation for large-size boron nitride nanosheets by low temperature thermal expansion-assisted ultrasonic exfoliation," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 25, pp. 6359–6368, 2017.
- [31] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, and S. H. Hong, "Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1238–1244, 2015.
- [32] S. Shaybanizadeh and A. N. Chermahini, "Fabricating boron nitride nanosheets from hexagonal BN in water solution by a combined sonication and thermal-assisted hydrolysis method," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 8, pp. 11122–11128, 2021.
- [33] T. Huang *et al.*, "Boron nitride @ graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 35847–35854, 2016.
- [34] M. W. Akhtar, D. Ph, J. Seok, M. Ali, and M. Moazam, "Hybridization of hexagonal boron nitride nanosheets and multilayer graphene : Enhanced thermal properties of epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 195, no. March, p. 108183, 2020.
- [35] Y. Kang, Z. Jiang, T. Ma, Z. Chu, and G. Li, "Hybrids of Reduced Graphene Oxide and Hexagonal Boron Nitride : Lightweight Absorbers with Tunable and Highly Efficient Microwave Attenuation Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 32468–32476, 2016.
- [36] S. Das, M. Kim, J. W. Lee, and W. Choi, "Synthesis, properties, and applications of 2-D materials: A comprehensive review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 231–252, Jul. 2014.
- [37] H. Zhang, H. Cheng, and P. Ye, "Chem Soc Rev," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 6009–6012, 2018.
- [38] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [39] J. Wang, F. Ma, and M. Sun, "Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 27, pp. 16801–16822, 2017.
- [40] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. D. Rossell, W. Gannett, and A. Zettl, "Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 15, Oct. 2009.
- [41] R. T. Paine and C. K. Narulat, "Synthetic Routes to Boron Nitride," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 73–91, 1990.
- [42] D. D. L. Chung, "Review Graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 1475–1489, 2002.
- [43] Z. Wang *et al.*, "Fabrication of Boron Nitride Nanosheets by Exfoliation," *Chem. Rec.*, pp. 1204–1215, Jun. 2016.

- [44] N. Kostoglou, K. Polychronopoulou, and C. Rebolz, "Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride ( h-BN ) nanoplatelets," *Vaccum*, vol. 112, pp. 42–45, 2015.
- [45] S. Kumari *et al.*, "Alkyl-chain-grafted hexagonal boron nitride nanoplatelets as oil-dispersible additives for friction and wear reduction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 6, pp. 3708–3716, 2015.
- [46] S. Kumari, O. P. Sharma, and O. P. Khatri, "Alkylamine-functionalized hexagonal boron nitride nanoplatelets as a novel material for the reduction of friction and wear," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 22879–22888, 2016.
- [47] B. P. Singh, "TOP-DOWN AND BOTTOM-UP APPROACHES FOR SYNTHESIS OF NANOMATERIALS." 1986.
- [48] K. K. Kim *et al.*, "Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition.," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 161–6, Jan. 2012.
- [49] A. Zielonka and M. Klimek-ochab, "Fungal synthesis of size-defined nanoparticles," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, p. 043001, 2017.
- [50] W. Zhang *et al.*, "A two-step approach for improved exfoliation and cutting of boron nitride into boron nitride nanodisks with covalent functionalizations," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 42, 2020.
- [51] L. H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petracic, and A. M. Glushenkov, "Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 32, pp. 11862–11866, 2011.
- [52] F. J. Gotor, M. Achimovicova, C. Real, and P. Balaz, "Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills," *Powder Technol.*, vol. 233, pp. 1–7, 2013.
- [53] Y. Lin, T. V. Williams, T. B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, and J. W. Connell, "Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of water," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 6, pp. 2679–2685, 2011.
- [54] M. Regina, H. Nunes, J. V. Gulmine, L. Tulio, and N. G. Adonis, "AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA PARA OBTENÇÃO DE NANOLAMELAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL," *Quim. Nova*, vol. 40, no. 9, pp. 1018–1024, 2017.
- [55] S. S. Razavi-Tousi and J. A. Szpunar, "Effect of ball size on steady state of aluminum powder and efficiency of impacts during milling," *Powder Technol.*, vol. 284, pp. 149–158, 2015.
- [56] D. R. Tobergte and S. Curtis, "Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [57] A. Deepika, L. H. Li, A. M. Glushenkov, S. K. Hait, P. Hodgson, and Y. Chen, "High-efficient production of boron nitride nanosheets via an optimized ball milling process for lubrication in oil," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 2–7, 2014.

- [58] D. Ji, Z. Wang, Y. Zhu, and H. Yu, "One-step environmentally friendly exfoliation and functionalization of hexagonal boron nitride by  $\beta$ -cyclodextrin-assisted ball milling," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 13, pp. 21084–21089, 2020.
- [59] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, "Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties," *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2889–2893, 2009.
- [60] T. Sainsbury *et al.*, "Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18758–18771, 2012.
- [61] Z. Rafiei-Sarmazdeh, S. H. Jafari, and S. J. Ahmadi, "A green chemistry approach for facile synthesis of functionalized boron nitride nanosheets," *J. Nanostructures*, vol. 10, no. 1, pp. 64–75, 2020.
- [62] Z. S. Ma, H. L. Ding, Z. Liu, and Z. L. Cheng, "Preparation and tribological properties of hydrothermally exfoliated ultrathin hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs) in mixed NaOH/KOH solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 784, pp. 807–815, 2019.
- [63] W. Y. Ko, C. Y. Chen, W. H. Chen, and K. J. Lin, "Fabrication of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Using a Simple Thermal Exfoliation Process," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 63, no. 3, pp. 303–307, 2016.
- [64] J. Sahu, K. Panda, B. Gupta, N. Kumar, P. A. Manojkumar, and M. Kamruddin, "Enhanced tribo-chemical properties of oxygen functionalized mechanically exfoliated hexagonal boron nitride nanolubricant additives," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 207, pp. 412–422, 2018.
- [65] A. S. Nazarov *et al.*, "Functionalization and dispersion of hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets treated with inorganic reagents," *Chem. - An Asian J.*, vol. 7, no. 3, pp. 554–560, 2012.
- [66] Z. S. Ma, H. L. Ding, Z. Liu, and Z. L. Cheng, "Preparation and tribological properties of hydrothermally exfoliated ultrathin hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs) in mixed NaOH/KOH solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 784, pp. 807–815, 2019.
- [67] Z. S. Ma, P. R. Wu, Z. Liu, and Z. L. Cheng, "Hydrothermal exfoliation of boron nitride into few-layer nanosheets in mixed NaOH/KOH solution," *Mater. Lett.*, vol. 240, pp. 108–112, 2019.
- [68] X. Li *et al.*, "Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 2200–2204, 2013.
- [69] G. Zhao, F. Zhang, Y. Wu, X. Hao, Z. Wang, and X. Xu, "One-Step Exfoliation and Hydroxylation of Boron Nitride Nanosheets with Enhanced Optical Limiting Performance," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 141–146, Jan. 2016.
- [70] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, "Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 14, pp. 3989–4012, 2016.
- [71] B. B. Sharma, "Mechanical and fracture behaviour of hydroxyl functionalized h-BN nanosheets," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 8, pp. 3228–3242, 2020.

- [72] Z. Cui, A. J. Oyer, A. J. Glover, H. C. Schniepp, and D. H. Adamson, "Large scale thermal exfoliation and functionalization of boron nitride," *Small*, vol. 10, no. 12, pp. 2352–2355, 2014.
- [73] N. Mittal, G. Kedawat, S. Gupta, and B. Kumar, "An Innovative Method for Large-Scale Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Liquid Phase Exfoliation," *ChemistrySelect*, vol. 5, pp. 12564–12569, 2020.
- [74] S. N. A. Shah, S. Shahabuddin, and M. F. M. Sabri, "Evaluation of thermal conductivity, stability and viscosity of two dimensional hexagonal boron nitride nanofluids," *Int. J. Adv. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 304–317, 2020.
- [75] F. Bouville and S. Deville, "Dispersion of boron nitride powders in aqueous suspensions with cellulose," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 2, pp. 394–398, 2014.
- [76] I. M. Joni, R. Balgis, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama, "Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 388, no. 1–3, pp. 49–58, 2011.
- [77] K. Jasuja *et al.*, "Introduction of Protonated Sites on Exfoliated, Large-Area Sheets of Hexagonal Boron Nitride," *ACS Nano*, vol. 12, pp. 9931–9939, 2018.
- [78] C. Li *et al.*, "Pore-tuning to boost the electrocatalytic activity of polymeric micelle-templated mesoporous Pd nanoparticles," *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 14, pp. 4054–4061, 2019.
- [79] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.
- [80] T. Kuilla, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 7, pp. 1061–1105, 2012.
- [81] R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler, and N. Bartlett, "BORON-CARBON-NITROGEN MATERIALS OF GRAPHITE-LIKE STRUCTURE," *Pergamon JournMs Ltd.*, vol. 22, pp. 399–404, 1987.
- [82] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and F. Willaime, "Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon," *Am. Assoc. Adv. Sci.*, vol. 278, no. 5338, pp. 653–655, 1997.
- [83] A. Nagashima, Y. Gamou, M. Terai, M. Wakabayashi, and C. Oshima, "Electronic states of the heteroepitaxial double-layer system: Graphite/monolayer hexagonal boron nitride/Ni (111)," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 19, pp. 491–494, 1996.
- [84] T. Huang *et al.*, "A novel h-BN-RGO hybrids for epoxy resin composites achieving enhanced high thermal conductivity and energy density," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 38, pp. 23355–23362, 2017.
- [85] M. A. Moharram, K. M. T. Ereiba, W. El Hotaby, and A. M. Bakr, "Thermal Degradation Studies of Graphene Oxide Polymer Composite," *Middle East J. Appl. Sci.*, vol. 05, no. 05, pp. 23–30, 2015.

- [86] Y. Mussa<sup>1</sup>, F. Ahmed, M. Arsalan, and E. Alsharaeh, "Two dimensional ( 2D ) reduced graphene oxide ( RGO )/ hexagonal boron nitride ( h-BN ) based nanocomposites as anodes for high temperature rechargeable lithium- ion batteries," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1882, pp. 1–13, 2020.
- [87] J. Wang, F. Ma, W. Liang, R. Wang, and M. Sun, "Review article Optical , photonic and optoelectronic properties of graphene , h-BN and their hybrid materials," vol. 6, no. 5, pp. 943–976, 2017.
- [88] Z. Chen *et al.*, "Novel Boron Nitride Hollow Nanoribbons," *ACS Nano*, vol. 2, no. 10, pp. 2183–2191, 2008.
- [89] A. Pakdel *et al.*, "Facile synthesis of vertically aligned hexagonal boron nitride nanosheets hybridized with graphitic domains," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 4818–4824, 2012.
- [90] Z. Liu *et al.*, "In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 119–124, 2013.
- [91] X. Wei, M. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, "Electron-Beam-Induced Substitutional Carbon Doping of Boron Nitride Nanosheets, Nanoribbons, and Nanotubes," *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2916–2922, 2011.
- [92] X. Y. Cui, R. K. Zheng, Z. W. Liu, L. Li, C. Stampfl, and S. P. Ringer, "Quantification of graphene based core / shell quantum dots from first principles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 183102, pp. 1–4, 2011.
- [93] C. Oshima, A. Itoh, E. Rokuta, T. Tanaka, K. Yamashita, and T. Sakurai, "A hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene/monolayer h-BN on Ni(111)," *Solid State Commun.*, vol. 116, pp. 37–40, 2000.
- [94] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, and S. Sorgenfrei, "Boron nitride substrates for high quality graphene electronics," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, 2010.
- [95] Z. Yan *et al.*, "Growth of Bilayer Graphene on Insulating Substrates," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8187–8192, 2011.
- [96] Z. Xu *et al.*, "Direct growth of hexagonal boron nitride / graphene heterostructures on cobalt foil substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 043110, pp. 1–5, 2016.
- [97] V. GOMIDE DE CASTRO, J. CARDOSO NEVES, N. das M. PEREIRA, A. L. SILVESTRE ASSIS, L. A. MONTORO, and G. GOULART SILVA, "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE E DE ÓXIDO DE GRAFENO, PRODUTOS E USOS," Pedido de patente no INPI-Instituto Nacional da Propriedade Industrial: BR1020200209787, 2020.
- [98] J. Nuncira, L. M. Seara, R. D. Sinisterra, and G. G. Silva, "Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids," *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, pp. 1–11, 2019.
- [99] Y. Kang, W. Li, T. Ma, X. Huang, Y. Mo, and Z. Chu, "Microwave-constructed



- honeycomb architectures of h-BN / rGO nano- hybrids for efficient microwave conversion,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 174, pp. 184–193, 2019.
- [100] D. Fan *et al.*, “Hexagonal boron nitride nanosheets exfoliated by sodium hypochlorite ball mill and their potential application in catalysis,” *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 7155–7163, May 2016.
- [101] W. Jin, L. Yuan, G. Liang, and A. Gu, “Multifunctional cyclotriphosphazene/hexagonal boron nitride hybrids and their flame retarding bismaleimide resins with high thermal conductivity and thermal stability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 17, pp. 14931–14944, 2014.
- [102] A. T. Matveev *et al.*, “New insights into synthesis of nanocrystalline hexagonal BN,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 12, pp. 19866–19872, 2020.
- [103] J. Liu, T. Zheng, and Y. Tian, “Functionalized h-BN Nanosheets as a Theranostic Platform for SERS Real-Time Monitoring of MicroRNA and Photodynamic Therapy,” *Angew. Chemie*, vol. 131, pp. 7839–7843, 2019.
- [104] T. Wang *et al.*, “Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Composites with Boron Nitride Nanosheets,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 2–9, 2018.
- [105] J. F. Tressler and R. D. Corsaro, “Properties of Corprene , revisited,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 135, no. 5, pp. 2481–2484, 2014.
- [106] N. S. Yuzbasi and N. Selçuk, “Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass / lignite blends in TGA-FTIR,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, pp. 1101–1108, 2011.
- [107] C.-Y. Wu, K.-J. Tu, J.-P. Deng, Y.-S. Lo, and C.-H. Wu, “Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 566, pp. 1–15, 2017.
- [108] S. Liang, G. Li, and R. Tian, “Multi-walled carbon nanotubes functionalized with a ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 3513–3524, 2016.
- [109] A. M. Antony, V. Kandathil, M. Kempasiddaiah, B. S. Sasidhar, S. A. Patil, and S. A. Patil, “Hexagonal Boron Nitride Supported N □ Heterocyclic Carbene □ Palladium (II): A New , Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki – Miyaura Cross □ Coupling Reaction,” *Catal. Letters*, 2020.
- [110] D. Lee, S. Lee, S. Byun, K. Paik, and S. Ho, “Novel dielectric BN / epoxy nanocomposites with enhanced heat dissipation performance for electronic packaging,” *Compos. Part A*, vol. 107, pp. 217–223, 2018.
- [111] B. J. Nebeker, “Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride Through Sonication and Centrifugation,” 2012.
- [112] L. Chen *et al.*, “Thermal Conductivity Performance of Polypropylene Composites Filled with Polydopamine-Functionalized Hexagonal Boron Nitride,” *PLoS One*, vol. 12, no. 1, pp. 1–16, 2017.
- [113] S. Ryu, H. Oh, and J. Kim, “Facile Liquid-Exfoliation Process of Boron Nitride

- Nanosheets for Thermal Conductive Polyphthalamide Composite,” *Polymers (Basel)*., pp. 1–11, 2019.
- [114] A. Ismach *et al.*, “Toward the controlled synthesis of hexagonal boron nitride films,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6378–6385, Jul. 2012.
- [115] X.-Q. Zheng, J. Lee, and P. X.-L. Feng, “Hexagonal boron nitride nanomechanical resonators with spatially visualized motion,” *Microsystems Nanoeng.*, vol. 3, no. 17038, pp. 1–8, 2017.
- [116] S. K. Nayak, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Mechanical properties and thermal conductivity of epoxy composites enhanced by h  $\square$  BN / RGO and mh  $\square$  BN / GO hybrid filler for microelectronics packaging application,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 337, pp. 1–15, 2019.
- [117] W. Dai, B. Kheireddin, H. Gao, and H. Liang, “Roles of nanoparticles in oil lubrication,” *Tribol. Int.*, vol. 102, pp. 88–98, 2016.
- [118] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder , electron – phonon coupling , doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.*, vol. 143, pp. 47–57, 2007.
- [119] G. Zhang, M. Wen, S. Wang, J. Chen, and J. Wang, “Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 1, pp. 567–579, 2018.
- [120] B. Yu *et al.*, “Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites: Via sol-gel process,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 19, pp. 7330–7340, 2016.
- [121] M. Mazurkiewicz-Pawlicka *et al.*, “Graphene oxide with controlled content of oxygen groups as a filler for polymer composites used for infrared radiation shielding,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, pp. 8–11, 2020.
- [122] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. pp. 1–23.
- [123] B. A. D. Nandiyanto, R. Oktiani, and R. Ragadhita, “How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material,” *Indones. J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 97–118, 2019.
- [124] K. Hanai, A. Kuwae, S. Kawai, and Y. Ono, “Keto-Enol Tautomerism and Vibrational Spectra of Phenylpyruvic Acids,” *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 16, pp. 6013–6016, 1989.
- [125] S. Ghorai, A. Laskin, and A. V. Tivanski, “Spectroscopic Evidence of Keto - Enol Tautomerism in Deliquesced Malonic Acid Particles,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 4373–4380, 2011.