

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**OBTENÇÃO DE GRAFENO UTILIZANDO ESFOLIAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

Autora:

Érica Cecília Lima

00243784

Professora Orientadora:

Dra. Annelise Kopp Alves

Dezembro de 2019

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom de uma vida plena, rodeada de pessoas maravilhosas na qual iluminam meus dias. Dentre estas, gostaria de reconhecer pontualmente e dedicar este trabalho, na qual me ajudaram a construir:

Aos meus pais, Cláudio e Catia, por possuírem uma fé inabalável em mim, sempre me apoiando e acreditando em meus sonhos.

Aos amigos Pedro, Jussara e Silvio pelo apoio e credibilidade ao longo dos anos.

A minha orientadora professora Annelise, na qual tenho imensa admiração pela mulher inteligente, astuta e amiga que é. Nos momentos que necessitei esteve disposta a ajudar, sempre com um sorriso no rosto e energias positivas.

Aos colegas de laboratório Jaqueline (LdSM) e William (LACER). Jaqueline pela disponibilidade e assistência com o MEV e William por dedicar seu tempo na moagem do grafite.

## RESUMO

Desde os anos 90 o avanço na descoberta das nanoestruturas do carbono alavancou o desenvolvimento nas áreas da física, eletrônica, ótica, mecânica, biológica e medicina. Devido às propriedades extraordinárias e diferentes hibridizações, o carbono está atraindo a atenção dos pesquisadores dos mais diferentes campos para o desenvolvimento de novas tecnologias como compósitos e eletrônicos em escala nanométrica. Fulerenos, nanotubos, nanofibras e grafeno são algumas das formas nanométricas alotrópicas do carbono. Desde a descoberta das propriedades únicas e extraordinárias do grafeno, este vem sendo introduzido nos mais diferentes campos da ciência. Os mais variados setores da indústria demonstram-se atraídos pelo potencial de aplicação do material. Este nanomaterial é considerado um dos mais finos e de maior resistência mecânica conhecidos pelo homem. Além disso, o grafeno alia propriedades como condutividade térmica recorde sem perder a rigidez, impermeabilidade a gases e densidade de corrente na ordem de 6 vezes maior que o cobre. Para a aplicação industrial e tecnológica de grafeno, primeiramente necessita-se a viabilização de fontes comerciais. Vários métodos estão sendo desenvolvidos para obtenção de grafeno através de esfoliação do grafite. Tal método é considerado o mais econômico para se obter grandes quantidades do material de camada única. Este trabalho discutirá a obtenção de grafeno através da esfoliação líquida de grafite por ultrassom em diferentes soluções. Os parâmetros de processos foram fixados e variou-se o solvente, sendo eles água ultrapura tipo I, isopropanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF). Em todas as amostras foi adicionado surfactante (Triton X-100) como auxiliador na estabilização do grafeno em suspensão. Durante um período de 15 dias utilizou-se espectroscopia UV/VIS para medir a absorvância do esfoliado na solução. Além disso, para auxiliar na caracterização do material, utilizou-se das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Raman. Por meio desses métodos, foi constatado que é possível estabilizar grafeno de poucas camadas em água, sendo uma alternativa aos tóxicos solventes orgânicos.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Orbitais eletrônicos para estrutura bidimensional do carbono.	3
<b>Figura 2:</b> (a) Membrana flexível de grafeno. (b) Imagem obtida por MEV, seção transversal da membrana (X. Gu <i>et al.</i> , 2019).	4
<b>Figura 3:</b> A esquerda: Representação da estrutura do grafeno, composta por hexágonos de carbono em uma rede bidimensional. A direita: Camadas bidimensionais de carbono conectadas por ligações de Van der Waals	4
<b>Figura 4:</b> Técnicas para obtenção de grafeno: (a) esfoliação micromecânica; (b) intercalação e esfoliação; (c) esfoliação líquida com ultrassom; (d) obtenção de grafeno por CVD.	5
<b>Figura 5:</b> Família de estruturas do grafeno: (a) grafeno de poucas camadas; (b) folha de grafeno; (c) óxido de grafeno; (d) óxido de grafeno reduzido (Jastrzębska <i>et al.</i> , 2012).	7
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da ação do surfactante como estabilizador de grafeno em soluções.	9
<b>Figura 7:</b> Fluxograma do procedimento utilizado neste trabalho	10
<b>Figura 8:</b> Fluxograma exemplificando as etapas de esfoliação líquida por ultrassom para obtenção de material esfoliado com poucas camadas disperso em solução.	13
<b>Figura 9:</b> Estrutura molecular do surfactante Triton X-100	14
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática da esfoliação de grafite por ultrassom.	15
<b>Figura 11:</b> Cadinho contendo a mistura (solução + grafite) posicionado ao centro do banho de gelo.	16
<b>Figura 12:</b> Imagem obtida por MEV de partículas de grafite finamente moído. Aumento de 250x.	17
<b>Figura 13:</b> Imagem obtida por MEV de partícula de grafite em camadas. Aumento de 5000x.	17
<b>Figura 14:</b> Espectros Raman referente a uma amostra de grafite em pó com diâmetro médio de partícula de (a) 2,7 micrômetros e (b) 40 micrômetros (M. S. Haack, 2015).	19
<b>Figura 15:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura do grafite após passar pelo processo de moagem fina. Aumento de 2000x.	20
<b>Figura 16:</b> Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do grafite. Observa-se estrutura em camadas. Aumento de 5000x.	21
<b>Figura 17:</b> Curvas de absorvância para suspensão contendo NMP como solvente e Triton X-100 como surfactante.	22
<b>Figura 18:</b> Curvas de absorvância para suspensão contendo DMF como solvente e Triton X-100 como surfactante.	22

<b>Figura 19:</b> Curvas de absorvância para suspensão contendo isopropanol como solvente e Triton X-100 como surfactante.	23
<b>Figura 20:</b> Curvas de absorvância para suspensão contendo água ultrapura tipo I como solvente e Triton X-100 como surfactante.	24
<b>Figura 21:</b> Curvas de absorvância para suspensão contendo água ultrapura tipo I como solvente, Triton X-100 como surfactante e adição de NH <sub>4</sub> OH.	24
<b>Figura 22:</b> Curvas de absorvância para solução contendo água ultrapura tipo I como solvente, Triton X-100 como surfactante e 0,5 mL de NH <sub>4</sub> OH.	25
<b>Figura 23:</b> Curvas de absorvância para solução contendo água ultrapura tipo I como solvente, Triton X-100 como surfactante e 1,0 mL de NH <sub>4</sub> OH.	25
<b>Figura 24:</b> Concentração inicial de material esfoliado presente nas soluções após o passar por centrifugação.	26
<b>Figura 25:</b> Comparação da concentração dos esfoliados nas soluções.	27
<b>Figura 26:</b> Análise visual da cor da solução com o passar do tempo. Da esquerda para direita, as soluções são: Água ultrapura tipo I, NMP, DMF e isopropanol. Amostras com: (A) 0 dias. (B) 1 dia. (C) 5 dias. (D) 9 dias. (E) 15 dias.	27
<b>Figura 27:</b> Difração de raios X para a amostra proveniente de eletrodo de grafite para Forno Elétrico a Arco.	29
<b>Figura 28:</b> Espectro Raman referente a (a) grafite esfoliado em água e (b) pó de grafite antes da esfoliação.	29
<b>Figura 29:</b> Imagem obtida por MET de flocos de grafite esfoliado em NMP. A Esquerda: Flocos com regiões claras, indicando esfoliado com poucas camadas. A direita: Flocos com regiões escuras, indicando esfoliado com várias camadas empilhadas.	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Definição de materiais grafeno.	6
<b>Tabela 2:</b> Amostras preparadas para o presente trabalho com e sem o uso de $\text{NH}_4\text{OH}$ .	12

## **LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

2D- Bidimensional

3D- Tridimensional

DMF- Dimetilformamida

DRX- Difração de raios X

FEA- Forno Elétrico a Arco

IPA- Isopropanol

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

NMP- N-metil-2-pirolidona

RPM- Rotações por Minuto

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	2
2.1. Objetivo geral.....	2
2.2. Objetivo específico.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1. Grafeno.....	3
3.2. Métodos de Esfoliação de Grafite .....	7
3.2.1. Esfoliação térmica .....	8
3.2.2. Esfoliação Mecânica.....	8
3.2.2.1. Esfoliação em Líquidos.....	8
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	10
4.1. Materiais e Métodos .....	10
4.2. Parâmetros do Experimento .....	13
4.2.1. Solventes.....	13
4.2.2. Surfactante .....	14
4.2.3. Adição de NH <sub>4</sub> OH.....	14
4.2.4. Ultrassom.....	15
4.2.5. Centrifugação.....	16
4.2.6. Concentração .....	16
4.3 Caracterização .....	17
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	17
4.3.2. Espectroscopia UV/VIS.....	18
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	18
4.3.4. Espectroscopia Raman .....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	20
5.1. Análise morfológica do pó de grafite .....	20
5.2. Determinação da relação entre absorbância e concentração .....	21
5.3. Espectroscopia Raman.....	28
5.4. Análise morfológica do esfoliado em NMP.....	30
6. CONCLUSÕES .....	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	32

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a instabilidade causada pela temperatura e a diminuição do ponto de fusão dos materiais com pouca espessura, estruturas cristalinas bidimensionais eram consideradas apenas teóricas. Porém em 2004 (K. Novoselov, A. Geim *et al.*, 2004) pesquisadores da Universidade de Manchester comprovaram a possibilidade de obtenção de filmes finos de grafeno. Eles produziram uma monocamada de carbono hexagonal formando uma rede bidimensional. A equipe obteve o material através de esfoliação mecânica, na qual utilizaram uma fita adesiva para isolar a monocamada de grafeno. Tal fato lhes rendeu o prêmio Nobel de física em 2010.

Atualmente vários métodos estão sendo desenvolvidos para obtenção de grafeno através de esfoliação do grafite. CVD (*chemical vapour deposition*) (X. Li *et al.*, 2009; E. Rollings *et al.*, 2006) e crescimento epitaxial (C. Berger *et al.*, 2004), por exemplo, produzem grafeno com poucos defeitos, tornando-as técnicas promissoras para aplicações em dispositivos eletrônicos. Todavia, estas não se adaptam as aplicações que requerem quantidades macroscópicas de grafeno. Quantidades significativamente maiores de grafeno podem ser produzidas por esfoliação física ou química de grafite. Estes métodos são econômicos, usando grafite de baixo custo, e versáteis, pois podem ser combinados com outros tratamentos químicos para produzir uma variedade de grafenos.

A esfoliação líquida de grafite mostra potencial por ser um meio fácil, simples e passível de obter escala produtiva para obtenção folhas de grafeno de alta qualidade (R. Petro, 2015). Para tornar este processo um método prático e viável é necessário aumentar a carga de dispersões da espécie na solução.

No presente trabalho foi realizada esfoliação líquida de grafite com o auxílio de ultrassom tipo ponteira, objetivando obter uma solução com concentração considerável de grafeno. Variando-se apenas os solventes, verificou-se a estabilidade do esfoliado ao longo do tempo. Foram utilizados 4 solventes diferentes, sendo eles: água ultrapura tipo I, isopropanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF). Ainda para água, foi utilizado hidróxido de amônio em duas proporções diferentes para avaliar seu efeito no aumento a estabilidade e concentração do esfoliado na suspensão. No total, foram 6 amostras avaliadas por um período de 15 dias. Para identificar a presença de grafeno nas soluções, foi realizada análise por espectroscopia UV/VIS, Espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a estabilidade do grafeno proveniente de esfoliação líquida de grafite em solventes de diferentes naturezas.

### **2.2. Objetivos específicos**

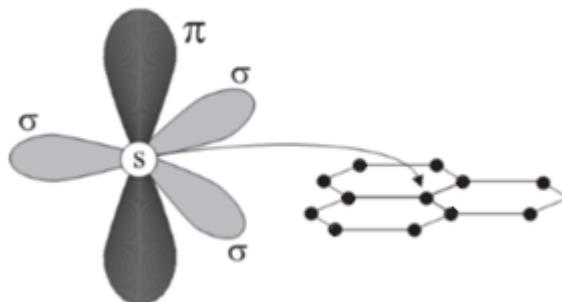
A partir do objetivo geral, as seguintes especificidades foram buscadas:

- Verificar a validação dos parâmetros escolhidos para obtenção de grafeno a partir de esfoliação líquida de grafite com auxílio de ultrassom.
- Comparar a quantidade de material esfoliado em diferentes solventes, mantendo constante os demais parâmetros
- Verificar a estabilidade do esfoliado em água com e sem auxílio de hidróxido de amônio
- Analisar a estrutura do carbono antes e depois da esfoliação em água
- Comparar o desempenho da água como solvente em relação ao DMF e NMP, espécies na qual já é comprovado desempenho satisfatório, sendo referências na estabilização de grafeno obtido por esfoliação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

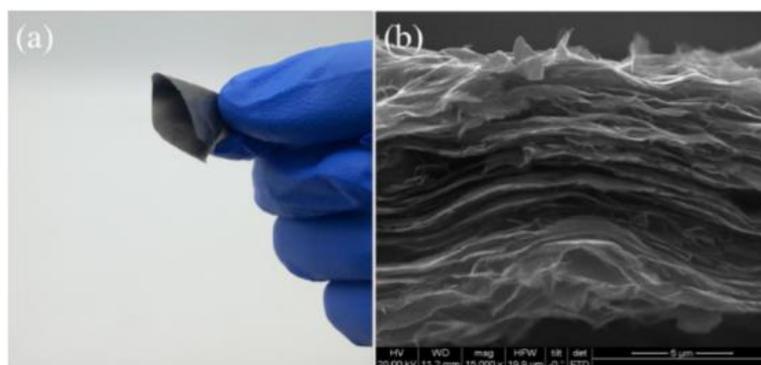
#### 3.1. Grafeno

A estrutura 3D do grafite corresponde a um empilhamento de redes bidimensionais de carbono. Essas redes contêm apenas átomos de carbonos ligados entre si por ligações covalentes, formando uma estrutura cristalina hexagonal com ligações do tipo  $sp^2$  (M. Cai *et al.*, 2012), como mostra a Figura 1.



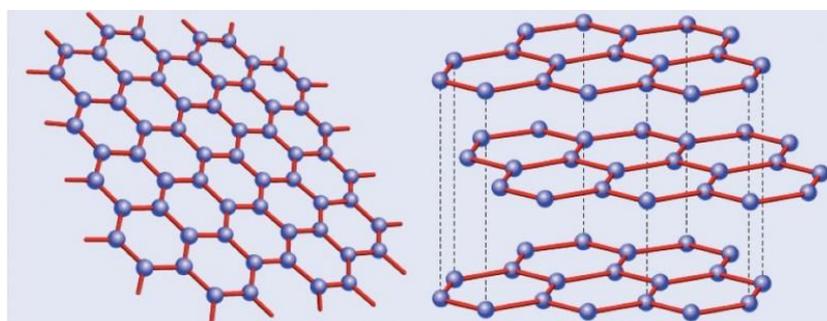
**Figura 1:** Orbitais eletrônicos para estrutura bidimensional do carbono.

As propriedades do grafite mudam completamente quando comparadas as de uma dessas folhas que o compõe, conhecidas como grafeno. Este material exibe propriedades térmicas, elétricas e mecânicas extraordinárias (C. Lee *et al.*, 2008; A. Balandin *et al.*, 2008). O grafeno vem mostrando potencial para uma vasta gama de aplicações, como nanocompósitos estruturais (S. Stankovich *et al.*, 2006; B. Ozbas *et al.*, 2012; X. Gu *et al.*, 2019) (Figura 2), catalisadores (B. Serger *et al.*, 2009), dispositivos eletrônicos (Q. Yan *et al.*, 2007), armazenagem de energia em baterias e supercapacitores (E. Yoo *et al.*, 2008; M. Stoller, 2008), tintas condutoras (E. Jabari *et al.*, 2015; S. Mayavan, 2013), interfaces térmicas (G. Liu *et al.*, 2013), revestimentos resistentes a corrosão (S. Mayavan, 2013; D. Prasai, 2012), entre outros. Das suas super propriedades, pode-se destacar ótima condutividade térmica (3000 W/mK) e elétrica (aproximadamente  $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (M. Endo, 2003), grande área superficial e resistência mecânica (1060 GPa) (D. Li e R. B. Kaner, 2008).



**Figura 2:** (a) Membrana flexível de grafeno. (b) Imagem obtida por MEV, seção transversal da membrana (X. Gu *et al.*, 2019).

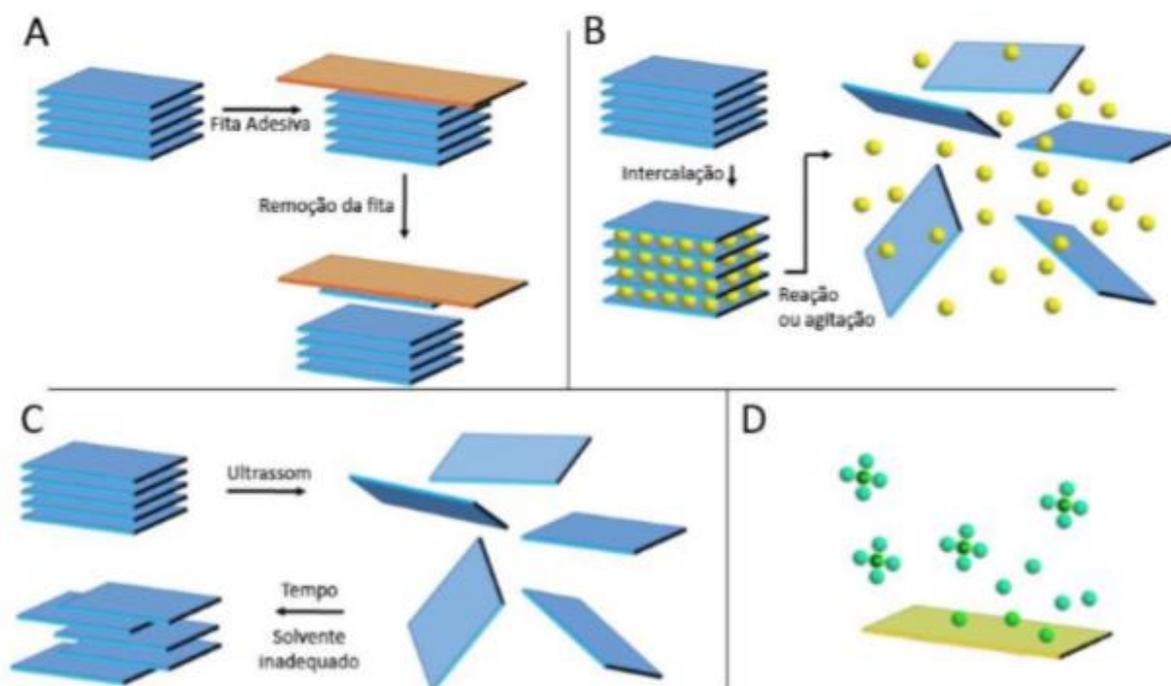
Uma camada monoatômica bidimensional de carbono foi produzida pela primeira vez em 2004 pela equipe dos pesquisadores Geim e Novoselov, na Universidade de Manchester, Inglaterra (K. Novoselov, A. Geim *et al.*, 2004). A equipe utilizou uma fita adesiva para isolar a camada monoatômica do grafite, rompendo as ligações de van der Waals que as unem (Figura 3). O substrato foi removido após a aderência da monocamada. Essa técnica é conhecida como esfoliação micromecânica e é capaz de produzir grafeno de boa qualidade, com grande tamanho lateral e poucos defeitos.



**Figura 3:** A esquerda: Representação da estrutura do grafeno, composta por hexágonos de carbono em uma rede bidimensional. A direita: Camadas bidimensionais de carbono conectadas por ligações de Van der Waals.

Apesar de produzir um grafeno de qualidade, a esfoliação micromecânica não permite produzir grande quantidade do material. Pelo interesse da indústria, houve o desenvolvimento de outras técnicas (Figura 4) como deposição química em fase vapor (CVD- *chemical vapour deposition*) (X. Li *et al.*, 2009), esfoliação química do grafite por reações de oxidação ou intercalação de material (S. Stankovicha *et al.*, 2007) e esfoliação em líquido (Y. Hernandez *et al.*, 2008), na qual é utilizada a técnica de ultrassom para separação das camadas do grafite imerso em um solvente orgânico. Porém estes meios podem gerar grafeno com modificação na rede, limitação de tamanho das folhas, não

uniformidade e possibilidade de nucleação de outras camadas (M. J. Allen *et al.*, 2009). Por essas limitações, a esfoliação micromecânica ainda é muito utilizada em escala laboratorial para estudo do grafeno.



**Figura 4:** Técnicas para obtenção de grafeno: (a) esfoliação micromecânica; (b) intercalação e esfoliação; (c) esfoliação líquida com ultrassom; (d) obtenção de grafeno por CVD.

Na esfoliação por intercalação adiciona-se reagentes expansores, geradores de gases ou oxidantes com o intuito de gerar sítios para funcionalizações com moléculas maiores. Esses meios conseguem romper as forças de van der Waals e fazem com que as camadas se separem. Após a remoção dos reagentes incorporados haverá a formação do grafeno.

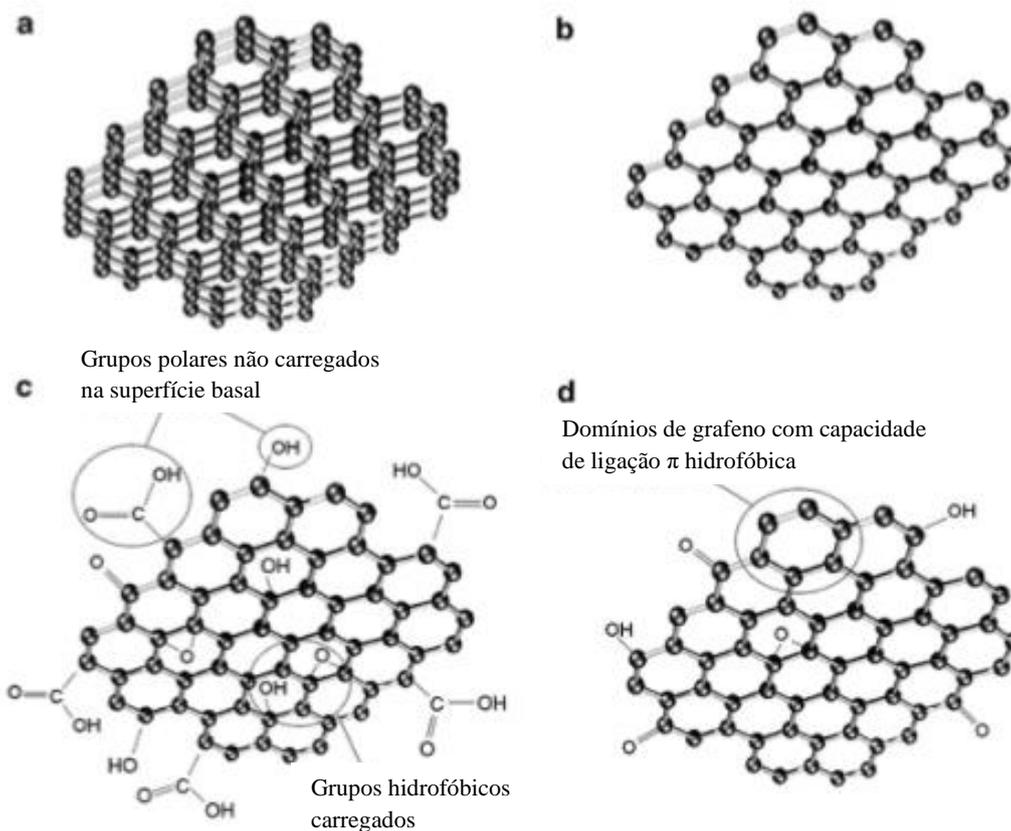
Na técnica de ultrassom, energia mecânica suficiente é entregue ao sistema para haver o rompimento das fracas ligações e consequente separação das camadas. Com isso, técnicas de esfoliação em solventes orgânicos (Y. Hernandez *et al.*, 2008) e água com surfactante (M. Lotya *et al.*, 2009) foram desenvolvidas.

Por CVD, um substrato metálico é aquecido em um forno a aproximadamente 1000 °C com o intuito de aumentar o tamanho de seus domínios. Um hidrocarboneto gasoso, como metano, por exemplo, flui dentro do forno e reage com o substrato, se depositando e cristalizando com o resfriamento, formando uma camada de grafeno. Como resultado, filmes contínuos podem ser produzidos. Porém, devido a diferença de expansão térmica entre o filme e o substrato, é frequente a ocorrência de falhas.

O grafeno possui várias formas, existindo assim, uma família de grafenos (Figura 5). A Tabela 1 apresenta os materiais relacionados:

<b>Família de Materiais Grafeno</b>	<b>Definição</b>
Grafeno	O grafeno é uma folha com um átomo de espessura e ligações $sp^2$ entre os átomos de carbono que são suspensos ou aderidos a um substrato. As dimensões laterais do grafeno podem variar de nanômetros para a macroescala.
Camada de grafeno	A camada de grafeno é uma folha com um átomo de espessura com átomos de carbono ligados a $sp^2$ ocorrendo dentro de uma estrutura de material de carbono. A "camada de grafeno" é uma unidade estrutural usada há muitos anos para descrever a estrutura dos materiais de carbono 3D com ligação híbrida primária $sp^2$ .
Multicamada de grafeno	Um material 2D (em forma de folha) que consiste em um número entre 2 e cerca de 10 de camadas empilhadas de grafeno de dimensão lateral estendida. Filmes de carbono contendo fragmentos de pequenas camadas laterais de grafeno chamadas "filmes finos de carbono" ou "grafeno multicamada".
Grafeno nanocamada	Folha com um átomo de espessura com átomos de carbono ligados $sp^2$ que não é parte integrante de um material de carbono, mas é suspensa ou aderida a um substrato e tem uma dimensão lateral menor que 100 nm.
Óxido de grafeno	O óxido de grafeno é caracterizado por uma estrutura distinta de $sp^2$ . Possui oxigênio e hidrogênio em proporções variáveis. Nessa estrutura, os átomos de carbono se ligam covalentemente a grupos funcionais de oxigênio, como hidroxila, epóxi e carboxila, contendo grupos híbridos $sp^3$ que são deslocados acima ou abaixo do plano de grafeno.
Óxido de grafeno reduzido	As folhas reduzidas de óxido de grafeno são normalmente consideradas um tipo de grafeno quimicamente derivado. O óxido de grafeno pode ser reduzido a folhas tipo grafeno removendo os grupos contendo oxigênio com a recuperação de uma estrutura conjugada por tratamentos térmicos, químicos ou elétricos.

**Tabela 1:** Definição de materiais grafeno. (L. D. Marchi *et al.*, 2018)



**Figura 5:** Família de estruturas do grafeno: (a) grafeno de poucas camadas; (b) folha de grafeno; (c) óxido de grafeno; (d) óxido de grafeno reduzido (Jastrzębska *et al.*, 2012).

### 3.2. Métodos de esfoliação de grafite

Para tornar o grafeno comercialmente viável é necessário desenvolver novas técnicas. Esfoliação de grafite tipo *bulk* é a maneira mais econômica para se obter grandes quantidades de grafeno com uma ou poucas camadas. Muitos métodos de esfoliação já foram desenvolvidos, cada um com suas vantagens e desvantagens.

Como visto anteriormente, as camadas de grafite são empilhamentos paralelos de grafeno. Embora as forças de Van der Waals entre as camadas sejam fracas, elas são fortes suficientes para dificultar a esfoliação completa em camadas individuais. Para uma esfoliação bem sucedida, é preciso vencer as forças de van der Waals entre as camadas adjacentes. Para isso, pode-se expandir o espaço entre elas pela introdução de átomos via oxidação ou intercalação ou reduzi-las em imersão líquida utilizando técnicas como tratamento térmico e ultrassom.

Durante o processo de ultrassom, forças de cisalhamento e cavitação, pelo crescimento e colapso de minúsculas bolhas, atuam no grafite e induzem a esfoliação. No processo térmico de oxidação e intercalação, a pressão devida à decomposição grupos funcionais entre as camadas vence as forças de van der Waals e resulta em esfoliação. A associação de grafeno com surfactantes, polímeros e moléculas orgânicas (D.W. Boukhvalov e M.I. Katsnelson, 2008; P.K. Ang *et al.*, 2009;

M. Lotya *et al.*, 2009; Z. Jin *et al.*, 2009) pode ser útil para alcançar estabilidade nas dispersões. Surfactantes ligados às camadas de grafite induzem duplas camadas elétricas repulsivas, resultando em suspensão de grafeno coloidal estável na solução. (J.N. Coleman, 2009). Polímeros e moléculas orgânicas fornecem forças repulsivas entre as camadas esfoliadas, impedindo que se agreguem ou voltem a se associar.

### **3.2.1. Esfoliação térmica**

As técnicas de esfoliação por processo térmico são praticamente capazes de alcançar esfoliação completa em materiais de camada única. A esfoliação térmica é geralmente mais rápida que a mecânica, podendo ocorrer em poucos segundos utilizando processos de altas temperaturas (M.J McAllister *et al.*, 2007; H.C Schiepp *et al.*, 2006). Além disso, a maioria dos métodos de esfoliação térmica produz grafeno em um ambiente gasoso, evitando o uso de líquidos.

Essa técnica se aplica na obtenção de grafeno para eletrodos em bateria de lítio, a qual precisa ser por via seca (X. Gu *et al.*, 2019). Quando o óxido de grafite é usado como ponto de partida, a esfoliação térmica geralmente resulta em esfoliação e redução de grafeno simultaneamente. Durante o processo de aquecimento, os grupos funcionais ligados as camadas gráficas se decompõem e produzem gases que formam uma pressão entre camadas adjacentes. Ocorre esfoliação quando essa pressão excede as forças de van der Waals. (M.J McAllister *et al.*, 2007). Para que ocorra um aumento de pressão suficiente para esfoliar, é necessário que material de partida contenha grupos funcionais entre as camadas. Por esse motivo, óxido de grafite, grafite expandido e compostos de grafite intercalados são geralmente usados em vez de grafite puro como materiais de partida para esfoliação térmica.

### **3.2.2. Esfoliação mecânica**

Esforços mecânicos aplicados em solução por meio de agitação ou ultrassom tornou-se uma das abordagens mais importantes para esfoliar materiais multicamadas (X. Liu *et al.*, 2015). Técnicas recentes utilizam solventes cuidadosamente escolhidos buscando facilitar a interação entre o esfoliado e o solvente, reduzindo a energia do esfoliado, evitando que as folhas se agreguem novamente (W. Du *et al.*, 2013). Agentes intercalantes, surfactantes e outros agentes químicos são utilizados para diminuir as forças de van der Waals a fim de manter o produto esfoliado suspenso na solução (R. Petro *et al.*, 2015).

#### **3.2.2.1. Esfoliação mecânica em líquidos**

O processo de esfoliação líquida de grafite consiste na utilização deste em pequenas quantidades de pó misturado ao solvente. A solução é então submetida ao ultrassom (de ponteira ou

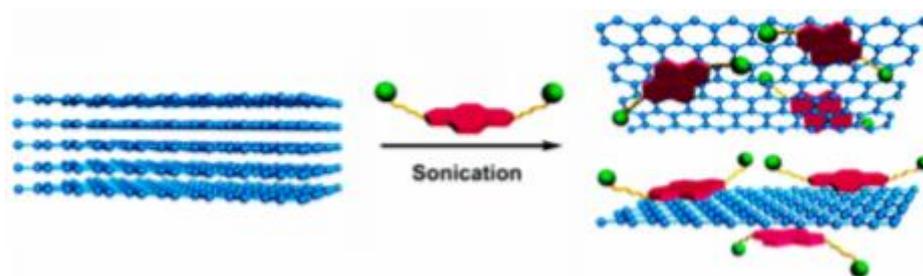
em banho), durante um tempo estabelecido, o que parcialmente esfolia o grafite. Para que haja a devida separação do material esfoliado dos não esfoliados, a amostra é submetida a centrifugação, tendo como resultado um precipitado de pouca ou nenhuma esfoliação, e um sobrenadante formado pela suspensão de uma ou poucas camadas de grafeno. O sobrenadante é então separado/coletado com auxílio de pipeta. Este método é pouco sensível a água e ao ar, podendo ser utilizado para obtenção de grandes quantidades de material esfoliado (M. Cai *et al.*, 2012).

Neste método, o solvente deve ser especialmente escolhido, necessitando cumprir dois quesitos:

- 1) Deve possuir capacidade de criar suspensão no material por um tempo considerável;
- 2) Deve promover grande esfoliação no material disperso.

Coleman (J.N. Coleman, 2009) testou materiais que foram compatíveis com solventes cuja tensão superficial estava na faixa de  $40 \text{ mJ/m}^2$ , com características polares, sendo NMP e isopropanol considerados solventes promissores.

Este método pode fazer o uso de água e surfactante (R. J. Smith, 2011), evitando a utilização de solventes orgânicos, que na maioria das vezes possui algum grau de toxicidade. Esta técnica é possível uma vez que a esfoliação acontece na água e o surfactante age como estabilizador da dispersão, evitando que as partículas se agreguem rapidamente. Surfactantes iônicos são ideais devido a ligação que formam com as nanopartículas esfoliadas, fornecendo estabilização eletrostática (Figura 6). Porém, para que não haja interferência nas propriedades elétricas do material, é necessário retirar o surfactante da solução. Para isso, basta lavagem com água ou então tratamentos térmicos para promover a remoção dessa espécie.

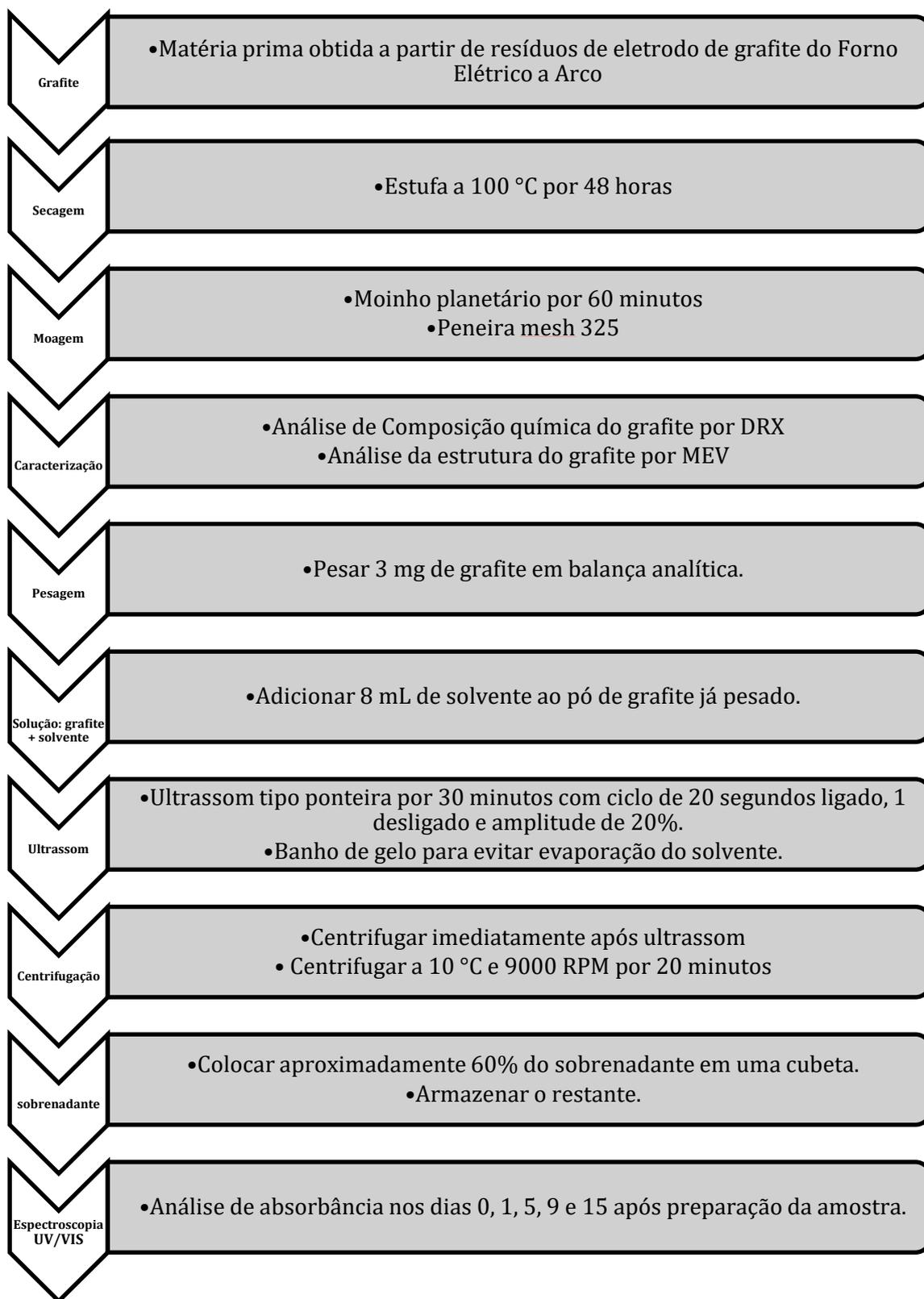


**Figura 6:** Representação esquemática da ação do surfactante como estabilizador de grafeno em soluções.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais e Métodos

Para o presente trabalho foram utilizados os procedimentos observados na Figura 7.



**Figura 7:** Fluxograma do procedimento utilizado neste trabalho

A esfoliação do grafite foi feita em quatro solventes diferentes, objetivando estudar a melhor alternativa na obtenção e estabilização de grafeno em solução líquida. O método utilizado neste trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

**1) Secagem do grafite:** O grafite utilizado para essa pesquisa foi retirado do pátio de armazenagem de eletrodos de grafite, armazenado a céu aberto em uma indústria siderúrgica. Devido a falta de condicionamento em ambiente controlado, o mesmo encontrava-se úmido. Para uma secagem satisfatória, foi necessário mantê-lo a temperatura constante, por um período de tempo razoavelmente longo, assim evitando o risco de perda de carbono por oxidação, por exemplo. A amostra permaneceu por 48 horas em estufa a 100 °C.

**2) Moagem:** Após a secagem, o grafite passa pelo processo de cominuição. Os parâmetros nessa etapa devem ser controlados, pois a qualidade do material moído é um dos principais parâmetros influenciadores do resultado que se deseja obter. Primeiramente o material passou pelo moinho planetário por 60 minutos, seguido de moagem manual com pilão, passando por peneiras até obter um grão fino, de aproximadamente 0,044 mm, medida referente a peneira 325 mesh.

**3) Caracterização:** Após a moagem, uma fração do pó de grafite foi caracterizada quanto à composição química por difração de raios X (DRX) e imagens da estrutura por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

**4) Pesagem:** A fim de evitar o desperdício de solventes e matéria-prima, estipulou-se que para escala laboratorial 3 mg de grafite moído seriam suficientes para garantir a proporção ideal entre grafite/solvente na mistura, utilizando a menor quantidade de solvente possível para obter resultados satisfatórios.

**5) Mistura do solvente ao grafite:** Para todas as amostras foram pipetados 8 mL de solvente e adicionados ao pó de grafite já pesado. Foram utilizados quatro solventes diferentes: água ultrapura tipo I (MiliQ), álcool isopropílico P.A (Destilado, Dinâmica), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF). Em todas as amostras foram adicionadas duas gotas de surfactante Triton X-100 (Vetec). Para o presente trabalho foram preparadas 6 misturas, conforme indicado na Tabela 2.

<b>6) Solvente (8 mL)</b>	<b>Surfactante (2 gotas)</b>	<b>NH<sub>4</sub>OH</b>
Água Ultrapura Tipo I	Triton X-100	0
Água Ultrapura Tipo I	Triton X-100	0,5 mL
Água Ultrapura Tipo I	Triton X-100	1,0 mL
Isopropanol	Triton X-100	0
NMP	Triton X-100	0
DMF	Triton X-100	0

**Tabela 2:** Amostras preparadas para o presente trabalho com e sem o uso de NH<sub>4</sub>OH.

**7) Ultrassom:** As soluções preparadas anteriormente foram submetidas ao ultrassom a fim de romper as ligações de van der Waals entre as camadas bidimensionais de carbono. As amostras foram submetidas a 30 minutos de ultrassom em ciclos de 20 segundos ligados e 1 desligado a uma amplitude de 20%. Devido a liberação de energia na forma de calor, a solução tem sua temperatura aumentada, podendo levar a evaporação do solvente. A fim de evitar tal fenômeno, esta etapa foi realizada em banho de gelo. Encheu-se um recipiente (de tamanho suficiente para acolher a amostra e encaixar dentro da cabine do ultrassom) com gelo e água, posicionando o cadinho no centro, tomando cuidado para não contaminar a solução de estudo com o líquido do banho frio.

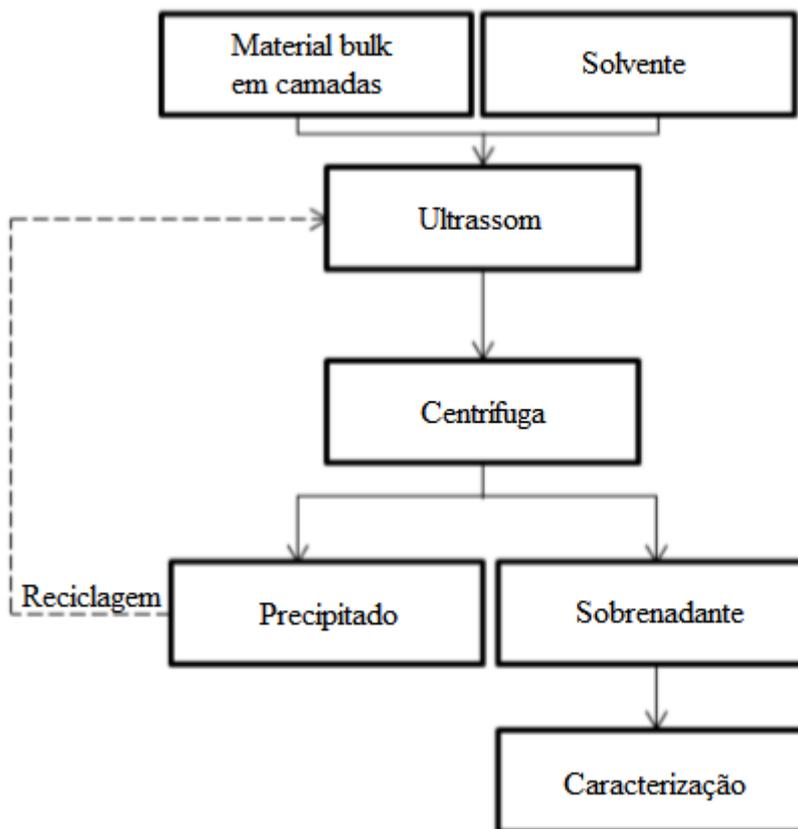
**8) Centrifugação:** Após a dispersão em ultrassom, a suspensão foi transferida para um tubo de centrifugação e imediatamente colocada na centrífuga. A amostra foi submetida a 20 minutos de centrifugação a 9000 RPM, a 10°C. É nessa etapa que se separa as partículas instáveis de grafite esfoliado que se encontram em suspensão das demais. Durante a etapa de esfoliação com ultrassom são gerados materiais com diversas camadas de espessura, e é na etapa de centrifugação que as espécies instáveis são precipitadas e o esfoliado estável permanece no sobrenadante.

**9) Separação do sobrenadante:** A etapa de centrifugação resultou em uma suspensão contendo basicamente duas espécies de esfoliados, na qual a de interesse permaneceu no sobrenadante. Nesta etapa, o precipitado foi separado do sobrenadante que foi transferido para uma cubeta. No presente trabalho, o material que permaneceu no fundo do tubo foi reservado para posteriores cálculos de concentração, porém, se necessário, poderia ser utilizado novamente como fonte de grafite na etapa de esfoliação por ultrassom.

**10) Espectroscopia UV/VIS:** É nessa etapa que se observa a estabilidade do esfoliado na suspensão. Os resultados de absorvância foram coletados nos dias 0, 1, 5, 9 e 15 após preparação das suspensões.

## 4. 2. Parâmetros do Experimento

Os parâmetros dos processos foram estipulados com base nos estudos já existentes para a técnica de esfoliação de grafite assistida por ultrassom, porém passaram por modificações para melhor se adequar às condições do estudo em questão, objetivando obter resultados satisfatórios que agreguem caráter inovativo à pesquisa. Todas as etapas experimentais estão representadas pelo fluxograma da Figura 8.



**Figura 8:** Fluxograma exemplificando as etapas de esfoliação líquida por ultrassom para obtenção de material esfoliado com poucas camadas disperso em solução.

### 4.2.1. Solventes

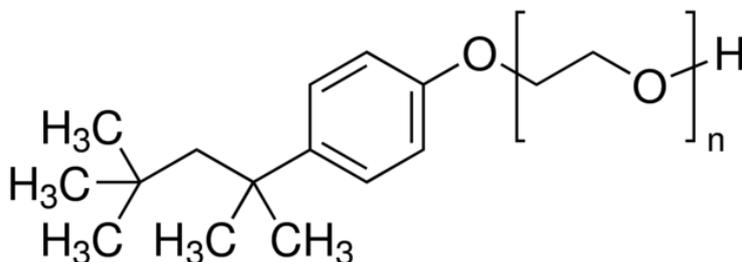
O ponto de partida é identificar a natureza dos solventes e como será seu comportamento junto ao material esfoliado. Caso não seja feito um estudo prévio da interação entre as espécies, ao final da esfoliação, as folhas de grafeno poderão se unir novamente, voltando a sua forma original grafite. O estudo de solventes na esfoliação líquida de grafite para obtenção de grafeno baseou-se nas espécies estáveis utilizadas na obtenção de nanotubos de carbono.

Coleman e sua equipe (J.N. Coleman, 2009) registraram que o principal parâmetro para que um solvente seja adequado para esfoliação de grafite é que as interações solvente-grafeno sejam comparáveis às existentes entre as camadas de grafeno empilhadas (Hernandez et al., 2008). Assim, são considerados bons solventes para essa aplicação aqueles que possuem tensão superficial de

aproximadamente 40 mJ/m<sup>2</sup>. A obtenção de grafeno livre de defeitos por esfoliação líquida (Coleman, 2013) é possível utilizando os solventes polares NMP e DMF. A técnica também foi testada em Isopropanol e Acetona, porém estes dispersaram o grafeno em uma concentração muito baixa quando comparados com as espécies citadas anteriormente. Com exceção da Acetona, todos os solventes mencionados foram utilizados neste trabalho. Além disso, para fins comparativos e inovativos, foi utilizada água ultrapura pela sua facilidade de obtenção.

#### 4.2.2. Surfactante

Na etapa de ultrassom as camadas de grafite são separadas, formando o grafeno. Porém esta não é uma forma estável de carbono em suspensão, nas condições a que foram submetidas este trabalho, fazendo-se necessário o ajuste da tensão superficial do líquido com o uso de surfactante. Triton X-100 (p-tertiary-Octylphenoxy polyethyl alcohol) é um surfactante líquido não aniônico de fórmula química  $(C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O$  solúvel em água. Sua estrutura molecular está representada na Figura 9.



**Figura 9:** Estrutura molecular do surfactante Triton X-100

A utilização de surfactantes para promover dispersão e estabilização de grafeno na água está promovendo novas perspectivas acerca da utilização de grafeno biocompatível em aplicações biomédicas (Xianjun Liu et al, 2015). Coleman relatou a primeira fase solução líquida aquosa com grafite utilizando surfactante dodecilbenzeno que forneceu boas características físicas dos materiais dispersos (Lotya *et al.*, 2009).

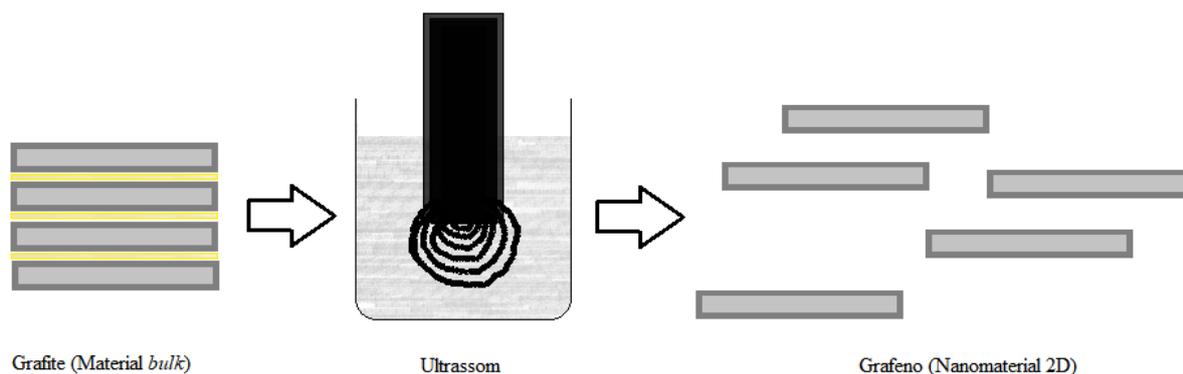
#### 4.2.3. Adição de NH<sub>4</sub>OH

Este trabalho relata também a adição de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) ao processo de esfoliação líquida para promover um aumento da concentração de grafeno. A espécie foi adicionada com o intuito de fornecer NH<sub>3</sub> (R. Petro *et al.*, 2015) à suspensão, buscando evitar a agregação do grafite esfoliado e melhorar a estabilidade da dispersão.

#### 4.2.4. Ultrassom

Para o presente trabalho utilizou-se ultrassom de tipo ponteira que funciona com um mecanismo de fonte de ondas direcionado para a amostra.

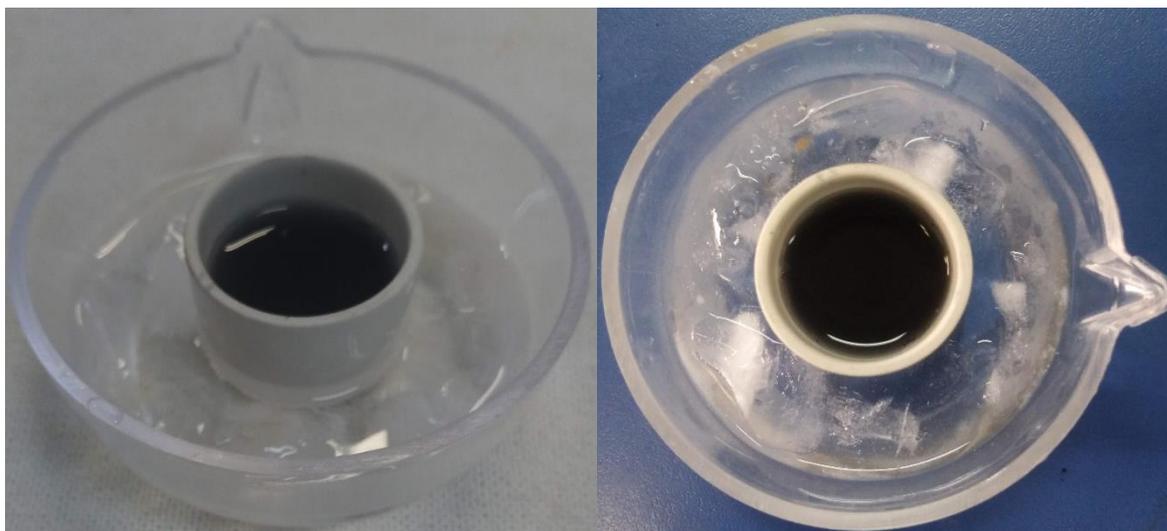
O ultrassom irradia ondas densas e espalhadas na suspensão contendo solvente e grafite, produzindo um grande número de minúsculas bolhas. Essas bolhas crescem e se formam na região de pressão negativa, na qual as ondas sônicas se propagam na direção longitudinal e são rapidamente fechadas na região de pressão positiva. A cavitação cria um efeito instantâneo de alta pressão. A alta pressão, proveniente das pequenas explosões das bolhas, impacta constantemente o grafite, levando a uma rápida separação das suas folhas, formando grafeno de poucas ou uma camada (Figura 10).



**Figura 10:** Equipamento de ultrassom tipo ponteira (Ultrasonic Processor 750W, Cole-Parmer)

Devido à baixa pressão entre as camadas de grafite, é difícil mantê-las separadas e estáveis nessas condições, por isso é importante selecionar um solvente com tensão superficial semelhante a energia das camadas de grafeno empilhadas e, se necessário, fazer uso de surfactante para aumentar a estabilidade da espécie em solução.

Com o objetivo de comparar o resultado de estabilidade do grafeno em solução, para todas as amostras foram utilizados os mesmos parâmetros de esfoliação por ultrassom: 30 minutos em ciclos de 20 segundos ligado e 1 desligado com amplitude de 20%. Devido a liberação de energia durante o esfoliamento ocorreu aquecimento da amostra, por isso, fez-se necessário banho de gelo (Figura 11) a fim de evitar a evaporação do solvente.



**Figura 11:** Cadinho contendo a mistura (solução + grafite) posicionado ao centro do banho de gelo.

#### 4.2.5. Centrifugação

Imediatamente após a etapa de ultrassom a amostra foi submetida à centrifugação. A velocidade do processo é ajustada conforme o tamanho de área lateral de partícula esfoliada (D. Gerchman, 2015) que se deseja obter no sobrenadante. Elevadas velocidades geram suspensão com partículas de menor tamanho lateral. Ao final da centrifugação, a suspensão apresentou partículas sobrenadantes dispersas no líquido e um resíduo de maior massa precipitado, contendo grafite pouco esfoliado que não sofreu tanto ação do ultrassom e encontra-se com um elevado número de camadas. O material depositado ao fundo do recipiente pode ser reciclado, voltando para etapa de ultrassom. A fração da solução contendo o sobrenadante foi separada para caracterizações posteriores. As soluções de estudo foram submetidas a 20 minutos de centrifugação a uma velocidade de 9000 RPM e temperatura de 10 °C.

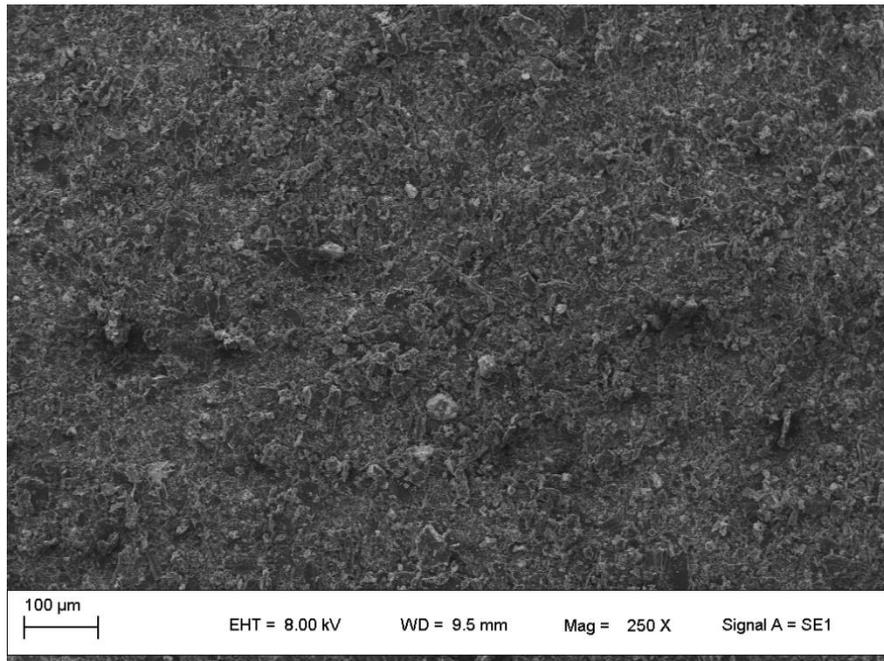
#### 4.2.6. Concentração

O tamanho das partículas na solução não é alterado durante a centrifugação, mas a concentração do esfoliado aumenta com o tempo de processo. A concentração de grafite esfoliado foi estudada com o intuito de comparar a estabilização nos diferentes solventes. Para isso, uma mesma massa inicial (3 mg) de grafite em pó foi pesada para todas as amostras, e após foi adicionado um tipo de solvente diferente em casa recipiente, todos com o mesmo volume (8 mL). O volume final das amostras contendo hidróxido de amônio ficaram em 8,5 mL, para adição de 0,5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , e 9 mL para adição de 1 mL da espécie. Assim foi possível comparar a interação entre o solvente e o esfoliado.

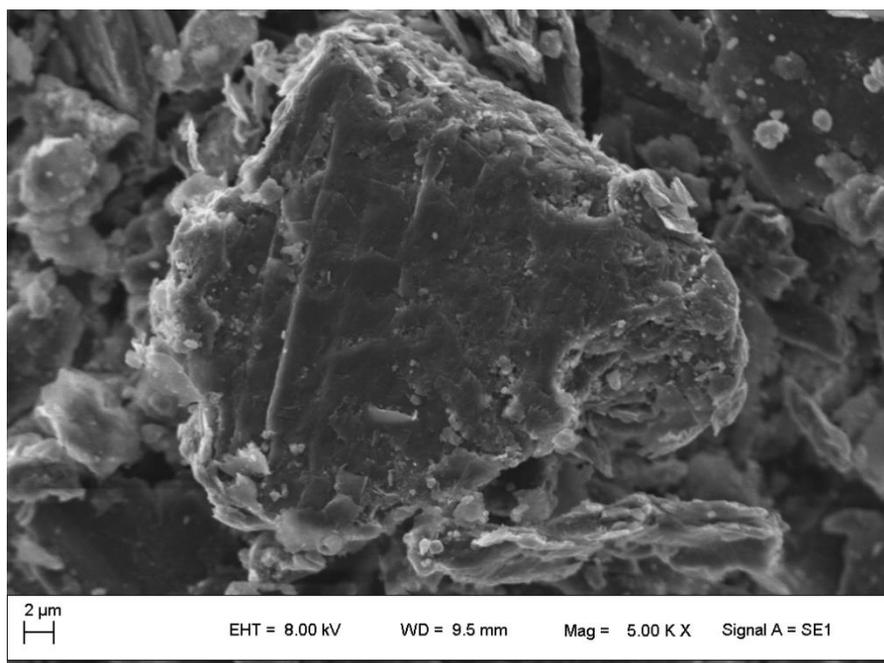
## 4.3 Caracterizações

### 4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Carl Zeis EVO MA 10) obteve-se imagem da superfície do grafite moído (Figura 12). Na Figura 13 é possível constatar morfologia do grafite em várias camadas.



**Figura 12:** Imagem obtida por MEV de partículas de grafite finamente moído. Aumento de 250x.



**Figura 13:** Imagem obtida por MEV de partícula de grafite em camadas. Aumento de 5000x.

### 4.3.2. Espectroscopia UV/VIS

A espectroscopia UV/VIS caracteriza-se como um meio fácil de avaliar a quantidade de material esfoliado. A partir das medidas de absorvância das amostras é possível indicar qual solução está mais concentrada. Esse argumento é válido uma vez que utiliza a lei de Lambert-Beer, onde o valor de absorvância medido é proporcional a concentração da amostra (Equação 4.1).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

A: valor de absorvância fornecido pelo equipamento

$\varepsilon$ : Absortividade (mL/cm.mg)

L: Caminho óptico que a luz percorre na amostra (cm)

C: Concentração das partículas na solução (mg/mL)

Sendo assim, o valor mais elevado de absorvância corresponde àquele solvente que possui as melhores condições para esfoliar e manter o grafite esfoliado estável.

Para este trabalho foi utilizado um espectrofotômetro UV/VIS modelo Cary 7000, Agilent Technologies, com cubetas de PMMA com 1 cm de caminho óptico.

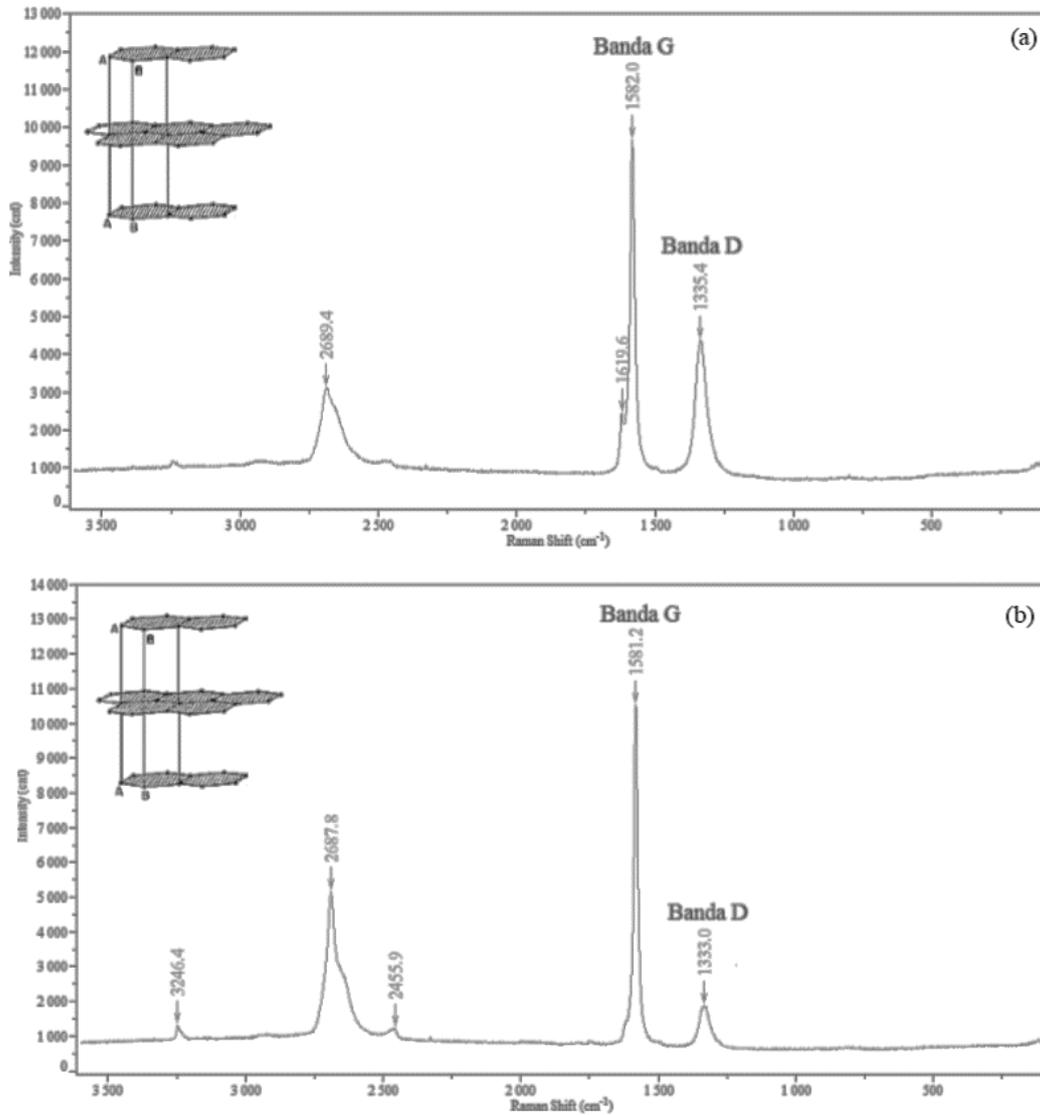
### 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Como as estruturas do material esfoliado não foram passíveis de serem observadas por MEV devido às suas dimensões reduzidas, uma técnica de alta resolução se fez necessária. Para isso utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Analisou-se a amostra dispersa em solvente NMP, em um equipamento JEOL JEM 1200 ExI. Foram depositadas 3 gotas de material sobrenadante em um *grid* com malha de cobre recoberta com carbono.

### 4.3.4. Espectroscopia Raman

O uso da técnica de espectroscopia Raman para materiais carbonosos é conhecida por possuir alta sensibilidade a mudanças estruturais, tornando esta técnica um método de caracterização amplamente utilizado na identificação dos alótropos do carbono (Figura 12). As bandas próximas de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  são conhecidas como banda G (F. Tuinstra, J.L Koenig, 1970) e são referentes as ligações  $\text{sp}^2$  entre carbonos na configuração planar. Em torno de  $1330 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda D, a qual pode apresentar ligações  $\text{sp}^3$ , em uma configuração tetragonal, ou desordem nas ligações de hibridização  $\text{sp}^2$ , característica de configurações de borda para o grafeno. A banda D' localizada próximo a  $1620$

$\text{cm}^{-1}$  também relaciona defeitos na estrutura. Próximo a  $2700 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda G', ou 2D, que é a banda utilizada para identificação grafeno de poucas camadas (M. S. Haack, 2015).



**Figura 14:** Espectros Raman referente a uma amostra de grafite em pó com diâmetro médio de partícula de (a) 2,7 micrômetros e (b) 40 micrômetros (M. S. Haack, 2015).

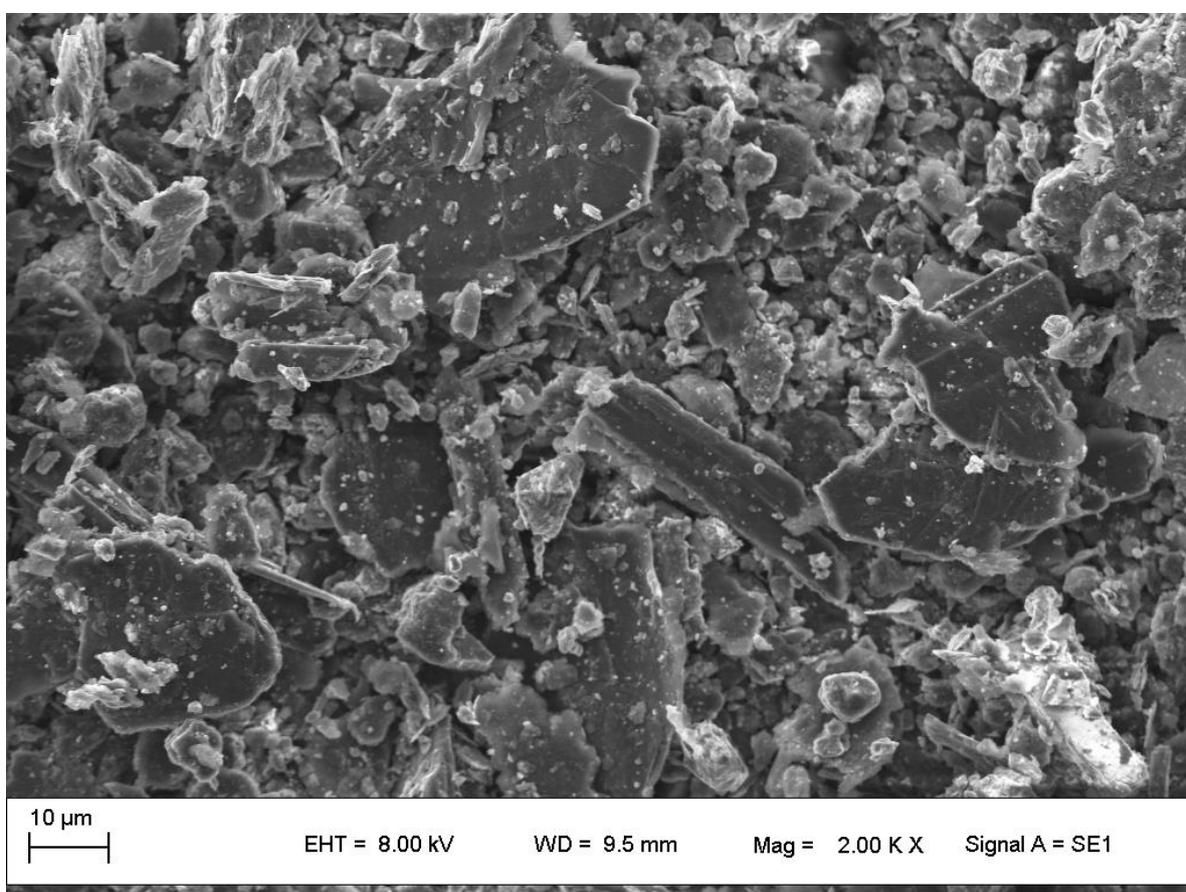
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados discutidos a seguir são referentes a análise de coleta de dados do experimento ao longo de quinze dias.

### 5.1. Análise morfológica do pó de grafite

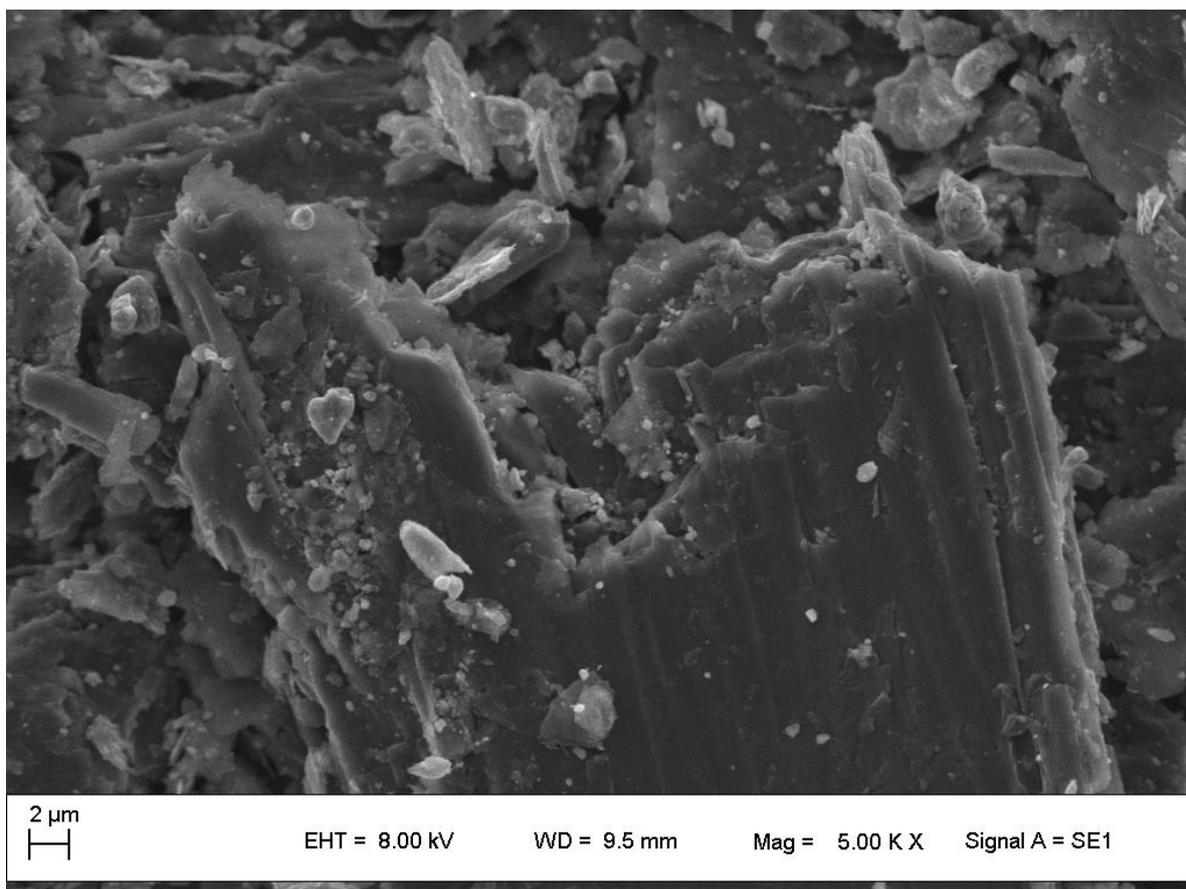
Para avaliar os efeitos da esfoliação líquida sobre o grafite foi realizada uma caracterização prévia morfológica do pó da matéria-prima original para futura comparação com as dimensões da espécie esfoliada.

Através das imagens obtidas por MEV foi possível constatar que o formato e distribuição do tamanho das partículas é irregular, conforme mostra a Figura 15.



**Figura 15:** Microscopia Eletrônica de Varredura do grafite após passar pelo processo de moagem fina. Aumento de 2000x.

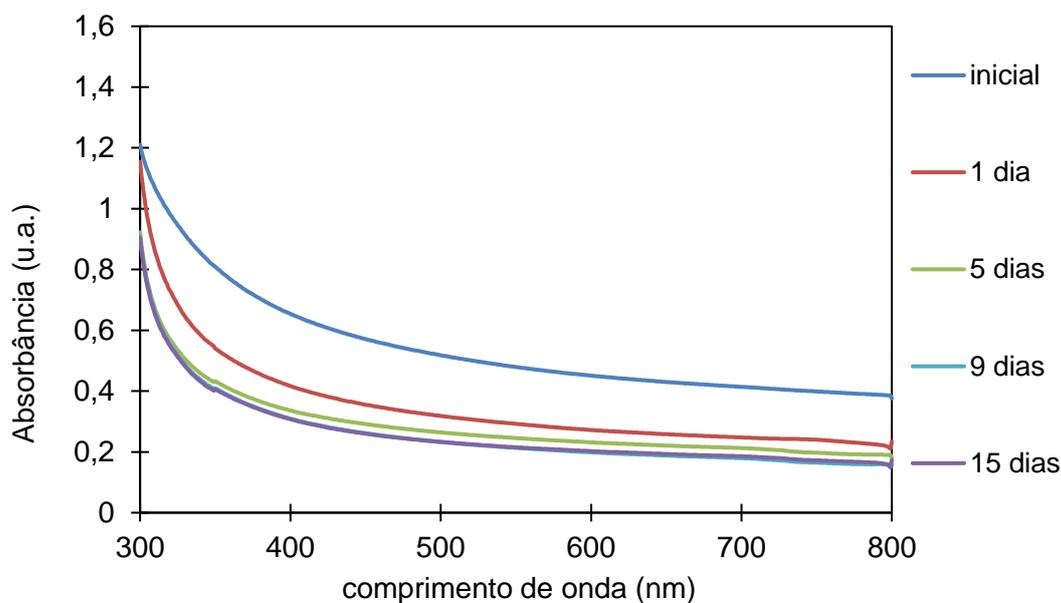
Também foi possível constatar que este material é formado por múltiplas camadas (Figura 16). As camadas visíveis na imagem obtida por MEV não são monocamadas do material, mas sim um empilhamento de milhares de monocamadas.



**Figura 16:** Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do grafite. Observa-se estrutura em camadas. Aumento de 5000x.

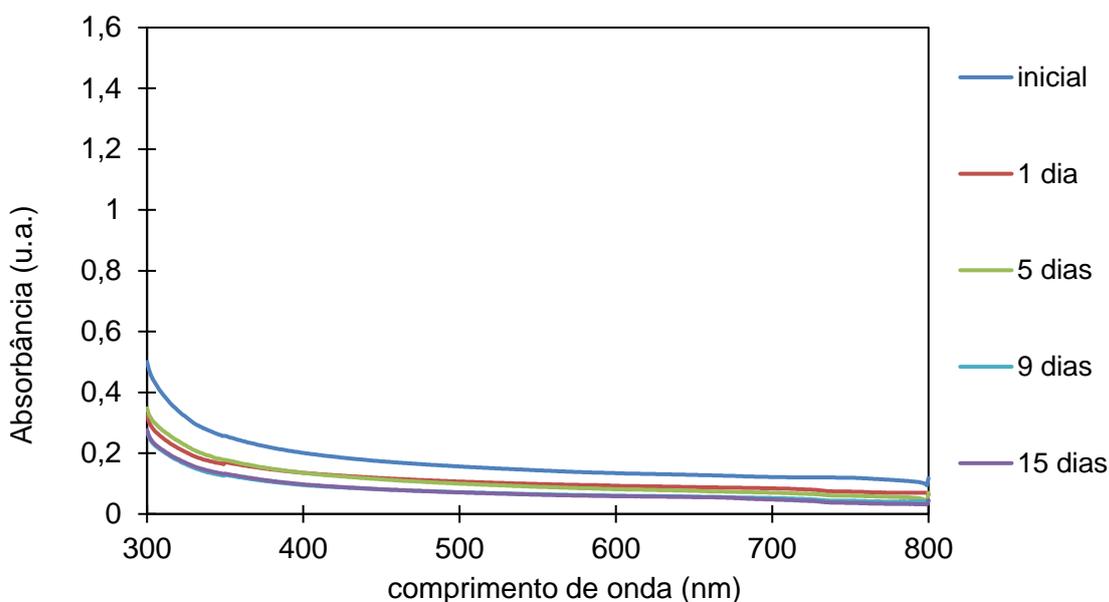
## 5.2. Determinação da relação entre absorvância e concentração

O NMP é considerado um solvente referência na obtenção de estruturas esfoliadas com auxílio de ultrassom. É amplamente utilizado na estabilização de espécies bidimensionais quando estas são submetidas a esfoliação líquida. O resultado obtido neste trabalho (Figura 17) mostra um decréscimo no valor de absorvância com o tempo, indicando que o esfoliado não permaneceu em suspensão ao longo de todo período. Porém essa instabilidade é observada somente para as duas primeiras medidas, indicando que após o quinto dia o sistema entrou em estabilidade, tendo um decaimento muito lento no valor de absorvância.



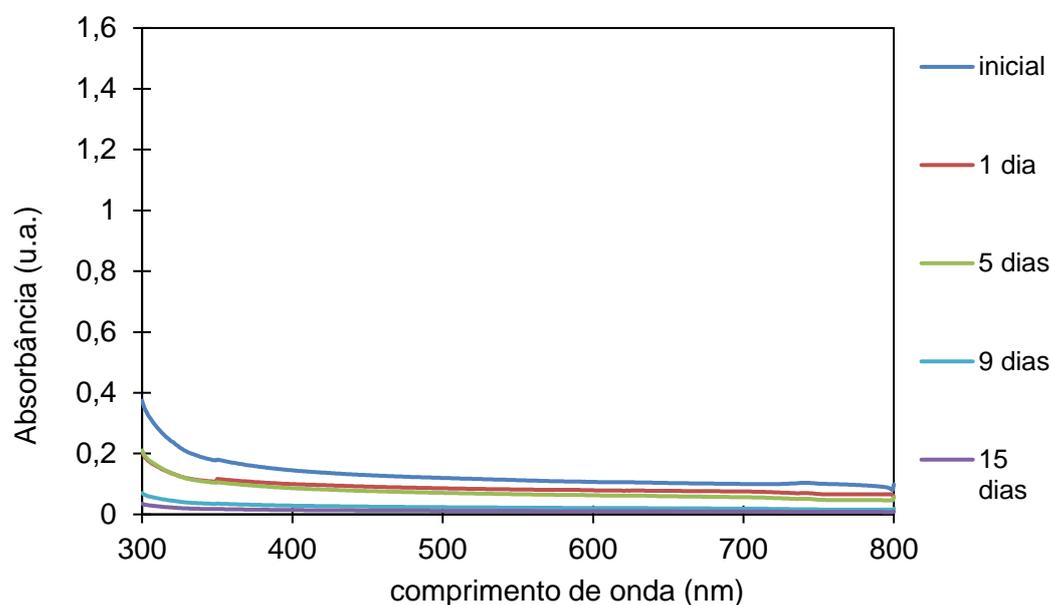
**Figura 17:** Curvas de absorvância para suspensão contendo NMP como solvente e Triton X-100 como surfactante.

O DMF, assim como o NMP, também é considerado um solvente referência na obtenção de estruturas esfoliadas com auxílio de ultrassom. Apesar de ambos serem amplamente utilizados, para este trabalho o DMF demonstrou um desempenho muito inferior quando comparado ao NMP. O valor de absorvância medido no dia em que a amostra foi preparada é menos da metade do valor inicial registrado para o NMP (Figura 18), indicando uma baixa eficiência de esfoliação. A suspensão sofreu um decréscimo de absorvância em relação as duas primeiras medidas, mas depois se mostrou estável.



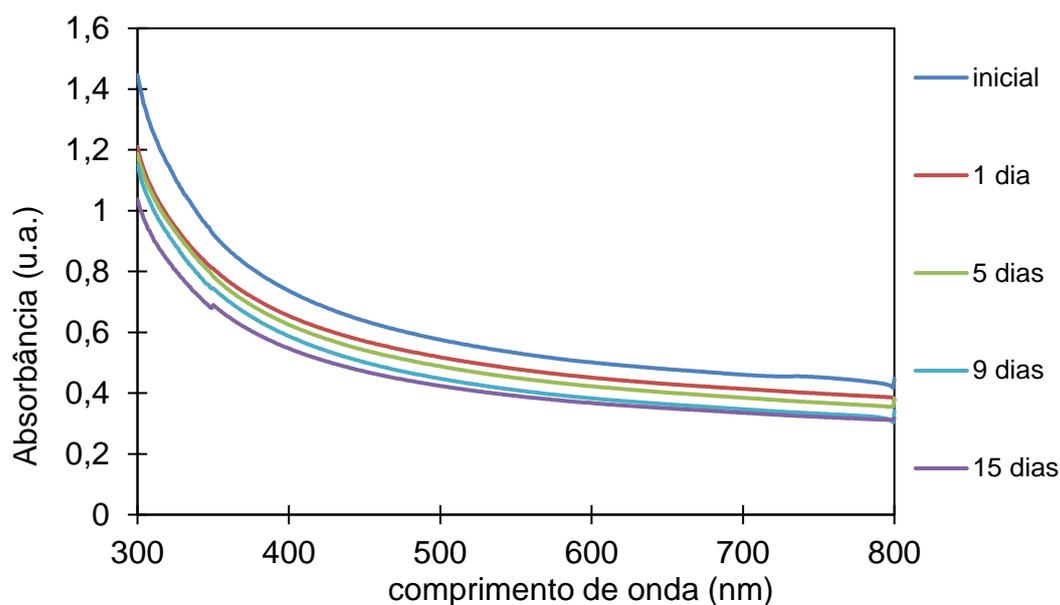
**Figura 18:** Curvas de absorvância para suspensão contendo DMF como solvente e Triton X-100 como surfactante.

Apesar do isopropanol ser considerado uma referência em solvente esfoliante, sabe-se que seu desempenho é menos satisfatório quando comparado às duas espécies citadas anteriormente. Na literatura (J. N. Coleman, 2013) observam-se valores muito diferentes entre as concentrações de esfoliado, submetidos às mesmas condições em solvente DMF e isopropanol. Porém neste trabalho não foi registrado diferença significativas entre a estabilização do esfoliado em ambas espécies. Tanto a concentração inicial quanto o comportamento ao longo do tempo são passíveis de comparação (Figura 19). Assim, do mesmo modo que o DMF, no isopropanol o esfoliado sofreu um decréscimo de absorbância em relação as duas primeiras medidas, mas depois se demonstrou estável com o passar do tempo. Porém, em 15 dias, a concentração caiu para praticamente zero, indicando uma completa precipitação do esfoliado utilizando isopropanol.



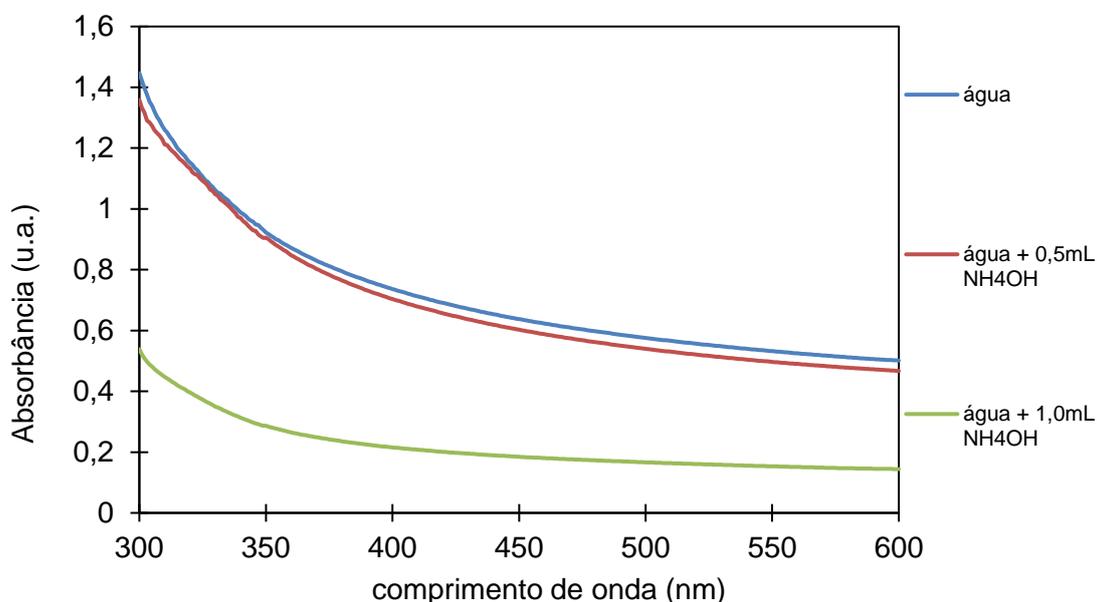
**Figura 19:** Curvas de absorbância para suspensão contendo isopropanol como solvente e Triton X-100 como surfactante.

Dentre os solventes utilizados, a água foi o que apresentou maior esfoliação. Essa amostra registrou o maior valor de concentração inicial dentre todos as espécies, indicando que mais material esfoliado permaneceu em suspensão. Porém foi a espécie que demonstrou maior velocidade no decaimento das curvas de absorbância e manteve constante os níveis de instabilidade (Figura 20), com decaimento contínuo ao longo do tempo. Mas mesmo depois de 15 dias, e redução da concentração do material esfoliado, os valores de absorbância são pelo menos o dobro do valor medido para o NMP no mesmo período e pelo menos 4 vezes superior à suspensão usando isopropanol.



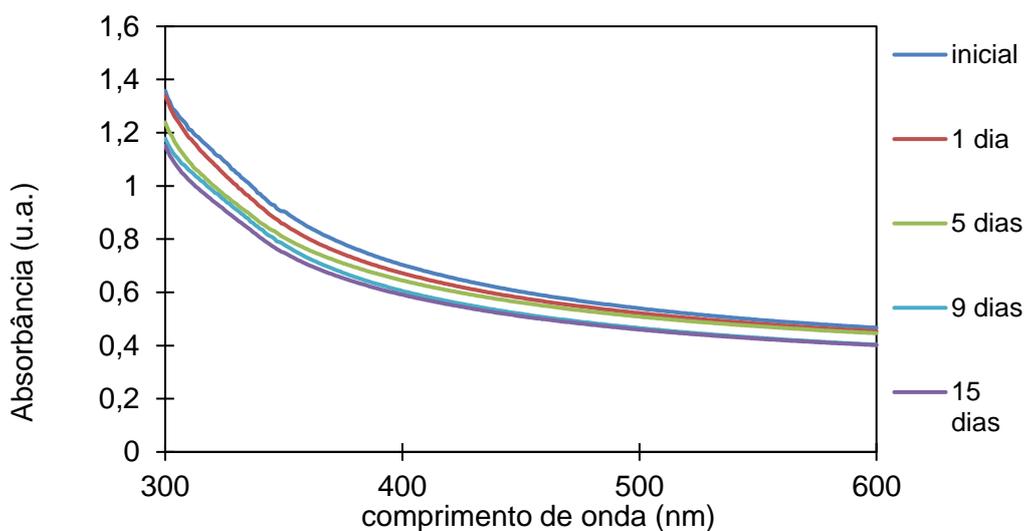
**Figura 20:** Curvas de absorvância para suspensão contendo água ultrapura tipo I como solvente e Triton X-100 como surfactante.

O  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi adicionado à suspensão a fim de promover maior estabilização do esfoliado. Neste trabalho foram registrados comportamentos distintos para as diferentes concentrações desta espécie. Na Figura 21, observa-se semelhança entre as curvas de água pura e água com 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Já quando adicionado 1 mL deste composto, os valores de absorvância caem drasticamente, podendo ser comparado ao desempenho da suspensão com DMF.

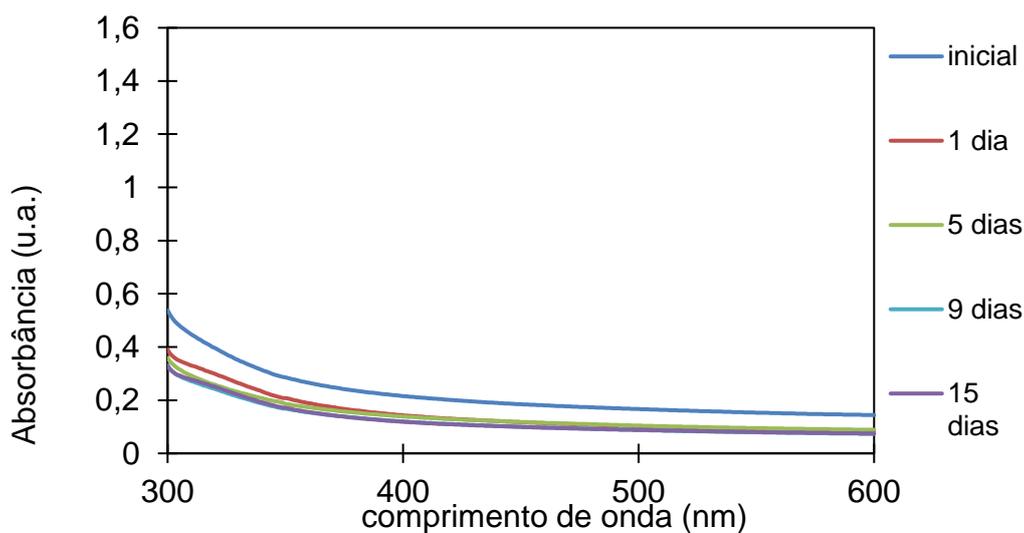


**Figura 21:** Curvas de absorvância para suspensão contendo água ultrapura tipo I como solvente, Triton X-100 como surfactante e adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Ao adicionar 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  observa-se um pequeno decréscimo no valor inicial de absorvância, indicando que menos material esfoliado ficou em suspensão. Porém, o grau de estabilidade ao longo do tempo aumenta devido ao decréscimo mais lento no valor de absorvância, como observado na Figura 22. Esse resultado indica que a espécie agiu como estabilizante do material esfoliado na solução. Ao dobrar o volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado, observa-se um expressivo decaimento na absorvância. Para esta solução, foi registrado o segundo menor valor de concentração inicial, indicando que o  $\text{NH}_4\text{OH}$  não agiu como esfoliante, mas sim teve ação contrária. Apesar dos resultados iniciais negativos, é observado, após segunda medição, um lento decaimento de absorvância ao longo do tempo (Figura 23).

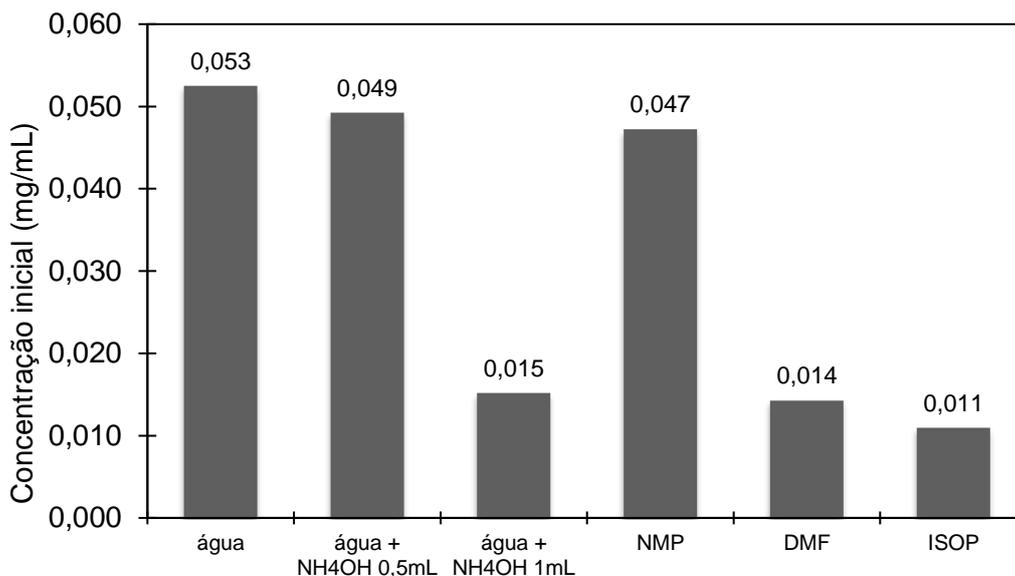


**Figura 22:** Curvas de absorvância para solução contendo água ultrapura tipo I como solvente, Triton X-100 como surfactante e 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**Figura 23:** Curvas de absorvância para solução contendo água ultrapura tipo I como solvente, Triton X-100 como surfactante e 1,0 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

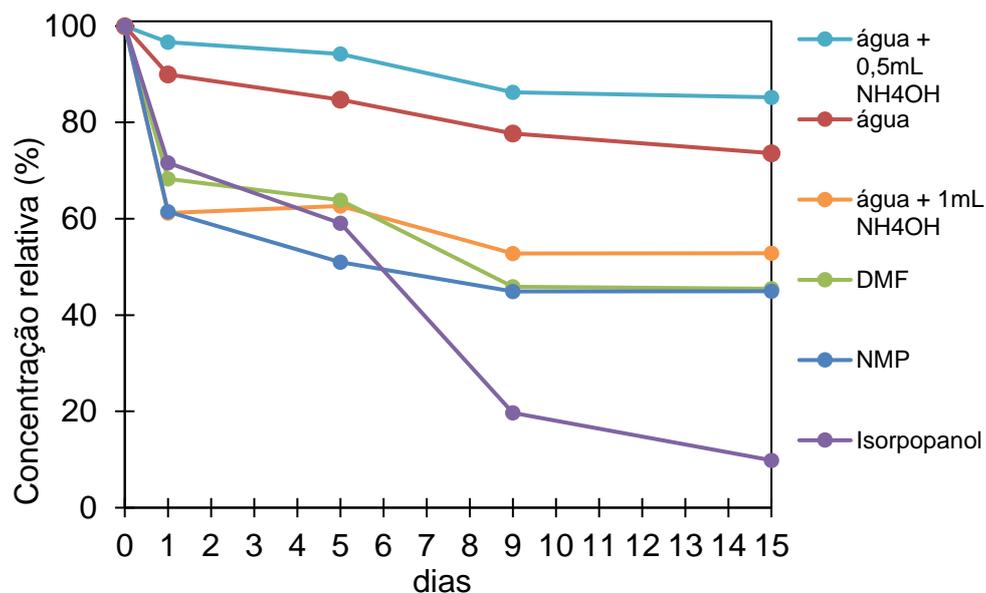
Para estimar a concentração do material esfoliado foi utilizado como parâmetro o material que não sofreu esfoliação, no caso, o que foi separado como precipitado da suspensão após a centrifugação. Esse material foi seco em estufa a 110 °C, e posteriormente pesado. Sabendo que a massa inicial era de 3 mg de grafite, a diferença entre essas medidas é o valor de material que sofreu esfoliação e permaneceu em suspensão. Para os cálculos de concentração foi considerado um volume de 9 mL para amostra contendo água ultrapura tipo I com 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 8,5 mL para amostra contendo água ultrapura tipo I com 0,5 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 8 mL para as demais soluções (Figura 24).



**Figura 24:** Concentração inicial de material esfoliado presente nas soluções após o passar por centrifugação.

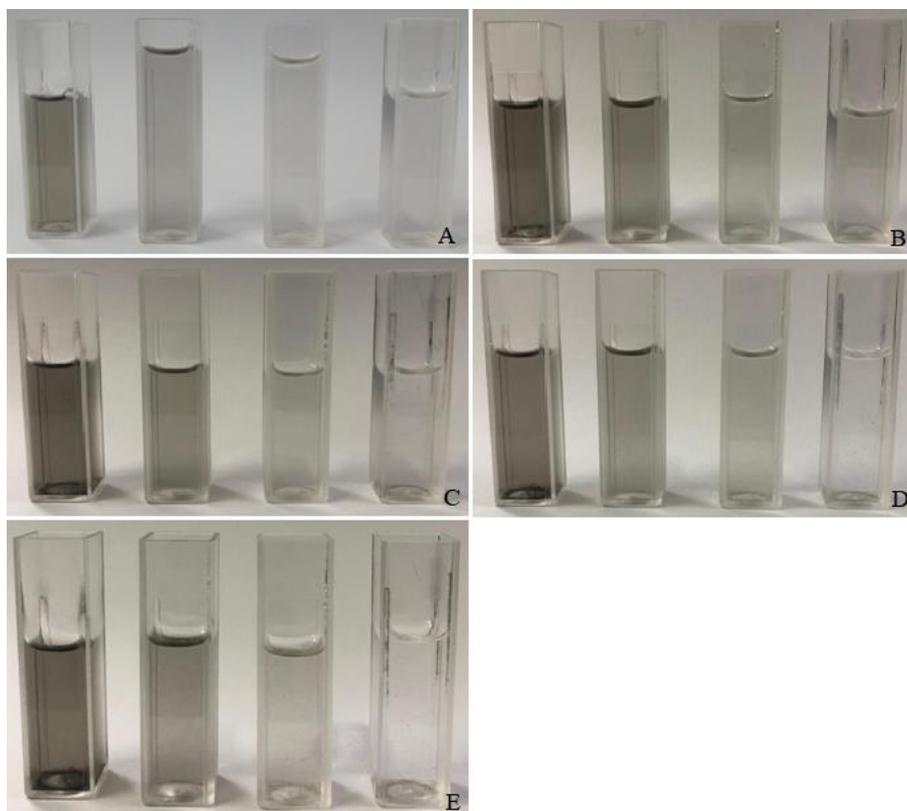
Apesar de conter uma concentração inicial maior, a água ultrapura sofre um decaimento de concentração levemente mais rápido quando comparada com a mistura água + 0,5 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Isso deve-se ao fato de o hidróxido de amônio agir como estabilizante na solução, ajustando a tensão superficial para que o esfoliado se mantenha na suspensão após a centrifugação.

Apesar de decréscimo no valor inicial de absorbância, a solução contendo água ultrapura + 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi a que demonstrou melhores resultados, pois aliou alta concentração de esfoliado com melhora na estabilidade ao longo do tempo, conforme observado na Figura 25.



**Figura 25:** Comparação da concentração dos esfoliados nas soluções.

Uma forma qualitativa de julgar a quantidade de esfoliado nas soluções é analisar a sua cor. Como neste caso todos os solventes eram transparentes, a solução mais escura indicava conter maior quantidade de grafite esfoliado. Este fenômeno pode ser observado na Figura 26.



**Figura 26:** Análise visual da cor da solução com o passar do tempo. Da esquerda para direita, as soluções são: Água ultrapura tipo I, NMP, DMF e isopropanol. Amostras com: (A) 0 dias. (B) 1 dia. (C) 5 dias. (D) 9 dias. (E) 15 dias.

Levando em conta a iluminação do ambiente, na qual esta diferente para cada imagem (principalmente para primeira) nota-se pouca variação na coloração das soluções. Este fato é um indício de que o esfoliado manteve-se estável na solução

### 5.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman do material esfoliado em água indica que o carbono se apresenta na forma de óxido de grafeno, conforme a Figura 27.

Segundo Haak *et al.*, 2017 a característica principal em espectros Raman de materiais à base de grafeno são as bandas G, D e 2D, e qualquer mudança em forma, posição e intensidades relativas refletem mudanças estruturais.

A banda D geralmente é encontrada na faixa de 1330-1340  $\text{cm}^{-1}$  e é conhecida como banda de desordem, defeito representando ligações  $\text{sp}^3$  ou desordens nas ligações de hibridização  $\text{sp}^2$  (configurações de borda para o grafeno).

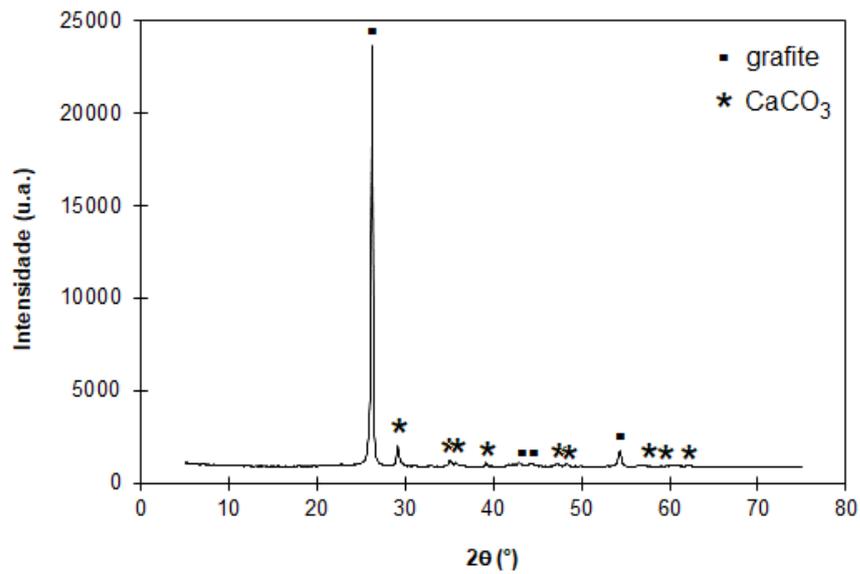
A banda G em torno de 1580  $\text{cm}^{-1}$  é conhecida como a banda do grafite, refere-se às ligações  $\text{sp}^2$  entre carbonos na configuração planar.

A banda D' próxima a 1620  $\text{cm}^{-1}$  também é relacionada a desordem ou defeitos na estrutura.

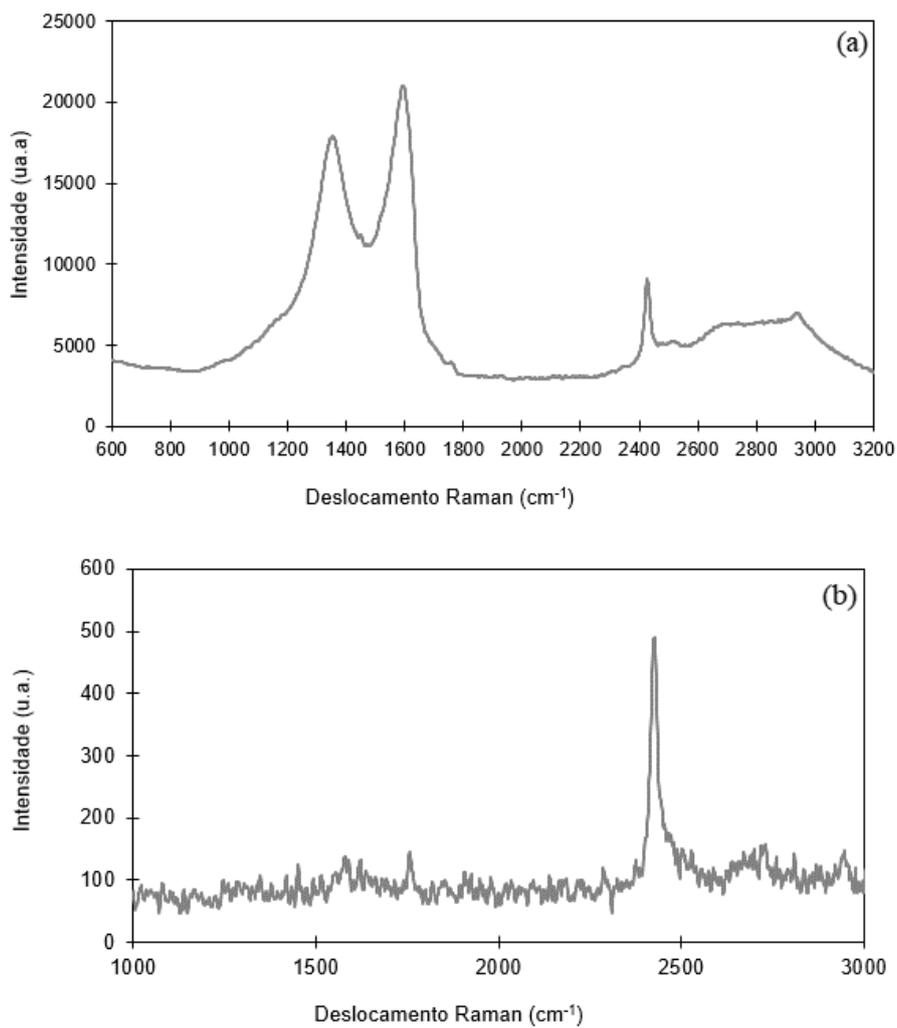
A banda 2D encontrada em torno de 2400  $\text{cm}^{-1}$  é a banda significativamente utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno.

Analisando-se o espectro Raman da Figura 28a que mostra o material esfoliado em água, observa-se picos mais intensos em torno de 2400, 1600 e 1350  $\text{cm}^{-1}$ , relativos aos espectros típicos de grafeno com defeitos, possivelmente óxido de grafeno, e às bandas 2D, D' ou G e D, respectivamente.

A Figura 28b mostra o espectro do pó de grafite moído. Por ser um material utilizado como eletrodo, possui outros elementos em sua constituição, não apenas grafite. Essa característica particular desta matéria-prima alternativa faz com que o espectro Raman apresente bastante ruído (Figura 27). Contudo, é possível observar um pico mais intenso em torno de 2400  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser relacionado à banda G de materiais carbonosos com estrutura do grafite.



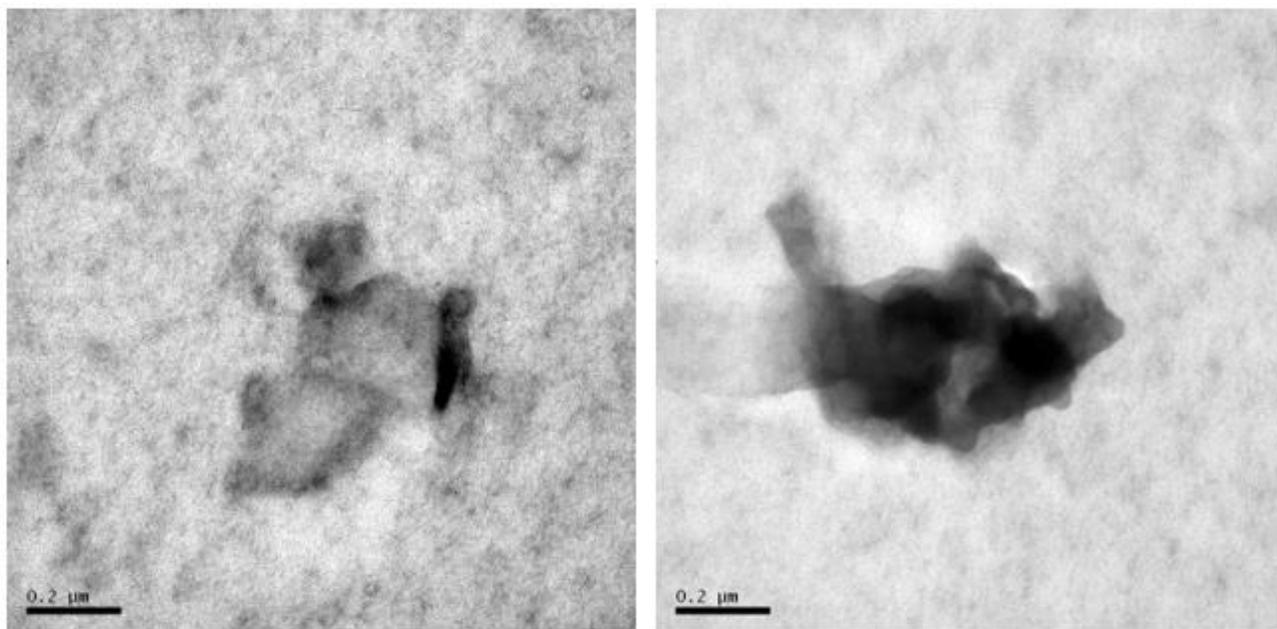
**Figura 27:** Difração de raios X para a amostra proveniente de eletrodo de grafite para Forno Elétrico a Arco.



**Figura 28:** Espectro Raman referente a (a) grafite esfoliado em água e (b) pó de grafite antes da esfoliação.

#### 5.4. Análise morfológica do esfoliado em NMP

A análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra esfoliada em NMP (Figura 29) indica pequenas estruturas parcialmente esfoliadas, na qual é possível identificar estruturas bidimensionais empilhadas umas sobre as outras. Na imagem à direita, julga-se que a cor escura deve-se ao grande número de camadas. Isto é indício de que o processo adotado neste trabalho pode ser otimizado, buscando alcançar estruturas completamente esfoliadas e de maior qualidade.



**Figura 29:** Imagem obtida por MET de flocos de grafite esfoliado em NMP. A Esquerda: Flocos com regiões claras, indicando esfoliado com poucas camadas. A direita: Flocos com regiões escuras, indicando esfoliado com várias camadas empilhadas.

## 6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e estabilização de grafeno em diferentes soluções utilizando técnica de esfoliação líquida por ultrassom.

Primeiramente é importante ressaltar que os resultados obtidos não seriam possíveis com os parâmetros usados caso o grafite não tivesse passado por um processo de moagem, na qual o pó apresentou tamanhos de grãos muito pequenos.

Fazendo uso da metodologia proposta, foi possível esfoliar grafite em água ultrapura, isopropanol, NMP e DMF, todos com o auxílio de surfactante. Além destas soluções, foi estudada a presença de  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizando água com surfactante na esfoliação e estabilização do esfoliado na solução. Os sistemas que registraram maior concentração de grafite esfoliado no sobrenadante foi água ultrapura tipo I e água ultrapura tipo I com 0,5 mL de hidróxido de amônio, ambas contendo surfactante, segundo os resultados obtidos por análise de espectroscopia UV/VIS. É importante ressaltar que o uso de um bom surfactante foi fundamental para obtenção desses resultados, ainda mais se tratando do solvente em questão.

Devido a registros de outros trabalhos, fez-se a escolha de utilizar ultrassom do tipo ponteira como procedimento padrão pela comprovação de maior eficiência na esfoliação das materiais multicamadas.

Análises de MET e espectroscopia Raman constataam a presença de material esfoliado em poucas camadas. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, as nanoestruturas demonstraram ser caracterizadas por pequenas lâminas de tamanho irregular. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman para o material esfoliado em água apontaram picos característicos da presença de óxido de grafeno.

Em conclusão, os resultados obtidos foram satisfatórios e demonstraram ser promissores para o aperfeiçoamento da técnica de obtenção de grafeno por esfoliação líquida com solventes não tóxicos.

Como sugestão de trabalhos futuros, indica-se a necessidade de modificar alguns parâmetros a fim de obter maior concentração de material esfoliado. Primeiramente aumentar o tempo de ultrassom em pelo menos 50%, mantendo os ciclos e a amplitude. O tempo de centrifugação também pode ser estendido, mantendo a alta rotação e temperatura de 10 °C. Sugere-se também explorar mais o potencial da água como solvente, pois é uma espécie em abundância e de fácil obtenção.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Science*, Vol. 324, Issue 5934, pp. 1530-1534 (2019)
- AA Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao e CN Lau, *Nano Lett.*, 2008, 8, 902-907.
- C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, AY Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, AN Marchenkov, EH Conrad e N. Phillip, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 19912-19916
- C. Lee, X. Wei, JW Kysar e J. Hone, *Science*, 2008, 321, 385.
- D. Gerchman, A. K. Alves, "Solution-processable exfoliation and suspension of atomically thin WSe<sub>2</sub>", *Journal of colloid and interface science* 468, 247-252 (2016)
- D. Li, R. B. Kaner, "Graphene-based Materials", *Science* 320, 1170 (2008)
- D.W. Boukhvalov e M.I. Katsnelson, *Nano Lett.*, 2008, 8, 4373-4379
- E. Rollings, GH Gweon, SY Zhou, BS Mun, JL McChesney, BS Hussain, AV Fedorov, PN First, WA De Heer e A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 2172-2177
- F. Tuinstra, J.L. Koenig. "Raman spectrum of graphite", 53(3):1126-1130, 1970
- H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville e IA Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 8535-8539
- Haack, M.S.; Larrude, D.G.; Ferreira, C.A., "aplicação da espectroscopia raman na caracterização de grafeno e compostos derivados" 57º Congresso Brasileiro de Química
- Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, M. J. Allen, V. C. Tung, R.B. Kaner, *Chem. Rev.* 110, pp 132-145, (2009)
- J. N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene", *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 14 (2013).
- KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva e AA Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 2004, 306, 666
- L. D. marchi, C. Pretti, B. Gabriel, P. A. A. P. Marques, R. Freitas, V. Neto, "An overview of graphene materials: Properties, applications and toxicity on aquatic environments", *Science of the Total Environment* 631-632 (2018) 1440-1456
- M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, H.C. Schiepp, "Methods of grafite exfoliation", *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24992
- M. Endo, "Graphite intercalation compounds and applications", Oxford University (2003)
- M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (10) (2009) 3611-3620.
- M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang e IT McGovern, *Geléia. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3611-3620

M. Miglietta, T. Polichetti, E. Massera, I. Nasci, F. Ricciardella, S. Romano, R. D. Francia, “Sub-PPM Nitrogen Dioxide Conductometric Response at Room Temperature by Graphene Flakes Based Layer”, 16th Conference on Italian Association of Sensors and Microsystems, AISEM 2011; Code 88105 Volume: Lecture Notes in Electrical Engineering Volume 109 LNEE, 2012, Pages 121-125 (2010)

M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car eRK Prud'homme, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4396-4404

P.K. Ang, S. Wang, Q.L. Bao, J.T.L. Thong e K.P. Loh, *ACS Nano*, 2009, 3, 3587–3594

R. Petro, P. Borodulin, T. E. Schlesinger, M. Schlesingerb, “Liquid Exfoliated Graphene: A Practical Method for Increasing Loading and Producing Thin Film”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5 (2) P36-P40 (2016).

R.J. Smith, P.J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O’Neil, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Morianrty, J. Chen, J. Wang, A. I. Mineett, V. Nicolosi, J. N. Coleman, “Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds”, *Adv. Mater.*, XX, 1-5 (2011)

S. Stankovitcha, D. A. Dikina, R. D. Pinera, K. A. Kohlhaasa, A. Kleinhammesc, Y. Jiach, Yue Wuc, S. T. Nguyenb, R. S. Ruoff, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon* Volume 45, Issue 7, pp 1558–1565 (2007)

W. Du, X. Jiang, L. Zhu, “From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few- layered pristine graphene” *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 10592

X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung e E. Tutuc, *Science*, 2009, 324, 1312

X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, Emanuel Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper”, *Science* 324, 1212 (2009)

X. Liu, B. Hu, B. Cui, H. Han, Q. Ma, B. Wang, “Liquid-phase Exfoliation of Graphite to Produce High-quality Graphene”, *Journal of Applied Science and Engineering Innovation*, Vol.2 No.7 2015, pp. 240-244

X. Gao, Y. Zhao, K. Sund, Carolina L.Z. Vieira, Z. Jia, C. Cuif, Z. Wang, A. Walshh, Shaodan Huang. “Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene”, *Ultrasonic-Sonochemistry* 58 (2019)

Y. Heenandez, J.N. Coleman, V. Nicolosi, “High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite”, *Nat. Nanotechnol.* 3 (9) (2008) 563–568.

Z. Jin, J.R. Lomeda, B.K. Price, W. Lu, Y. Zhu e JM Tour, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 3045-3047

Z. P. Aguilar, “Nanomaterials for Medical Applications”, Pages 235-292 (2013)