



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
E/OU GRAFENO PELO MÉTODO DE OXIDAÇÃO
QUÍMICA DA GRAFITE VISANDO SUAS APLICAÇÕES
COMO MATERIAIS NANOESTRUTURADOS EM
CAPACITORES ELETROQUÍMICOS**

**RELATÓRIO FINAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

**Mariany Ludgero Maia Gomes (Universidade Federal de São Paulo -
UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq).**

E-mail: marianyludgero@yahoo.com.br

**Jorge Tadao Matsushima (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -
INPE/LAS/CTE, Coorientador).**

E-mail: jtmatsushima@yahoo.com.br

**Maurício Ribeiro Baldan (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -
INPE/LAS/CTE, Orientador).**

E-mail: baldan@las.inpe.br

Julho de 2014

*“As estrelas são todas iluminadas...
Não será para que cada um possa um dia encontrar a sua?”
Antoine de Saint - Exupéry*

Agradecimentos:

Primeiramente agradeço a Deus, que é simplesmente a razão do meu viver.

Aos meus pais, Adalize e Aluizio, e a minha irmã Lidiany, por todo amor, carinho e dedicação. Agradeço também por sempre acreditarem em mim e por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu namorado Pedro Paulo, pelo carinho, compreensão e constante apoio.

Ao Dr. Jorge, Dr. Baldan e Dr^a Neidinei pelos ensinamentos passados e pela amizade. Ao Belchior pela motivação e por toda ajuda.

A todas as pessoas que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa PIBIC.

Resumo

Este trabalho tem como proposta sintetizar e caracterizar materiais de grafeno visando sua utilização na produção de nanocompósitos. O grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional. A partir do grafeno é possível construir materiais com outras dimensionalidades, como nanotubos (1D) ou fluoreno (0D). O grafeno é mais forte e mais duro que o diamante, um bom condutor elétrico (similar ao cobre) e supera todos os outros materiais conhecidos como condutor de calor. São várias as aplicações do grafeno, como a fabricação de produtos eletrônicos, devido as suas ótimas propriedades elétricas e a criação de novos materiais. Uma forma de produzir grafeno em grande escala é através do método de esfoliação química usando agentes oxidantes fortes. No entanto, para a obtenção do material grafeno com características desejáveis, é fundamental controlar desde a etapa que envolve a intercalação de substâncias entre as camadas lamelares da grafite visando um eficiente processo de esfoliação química até a etapa de redução térmica controlada para a obtenção do grafeno. Para isso, este trabalho tem como objetivos fazer um estudo sistemático com diferentes substâncias oxidantes, o controle do tempo e da temperatura no processo de intercalação da grafite, bem como o controle da temperatura para a redução térmica do óxido de grafeno. Também, as técnicas de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Difração de Raios-X e o Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier serão importantes para que seja possível avaliar a qualidade dos materiais obtidos.

Lista de Figuras

Página

Figura 1.1: Estruturas das grafitas fornecendo a distância entre os planos (eixo C) e a distância entre os átomos de carbonos vizinhos: esquerda, grafita hexagonal; direita, grafita romboédrica.....	08
Figura 1.2: Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno.....	09
Figura 1.3: Métodos top-down para a produção de grafeno ou grafeno modificado.....	11
Figura 3.1: Amostra resultante da etapa de Preparação do óxido de grafite a partir do tratamento oxidativo do grafite.....	15
Figura 3.2: Amostra após a etapa de redução térmica.....	16

Sumário

Página

Capítulo 1 – Introdução e Motivação.....	07
1.1 Introdução.....	07
1.1.1 A grafita.....	07
1.1.2 O Grafeno.....	08
1.1.2.1 Métodos de obtenção do Grafeno.....	10
1.2 Motivação.....	11
Capítulo 2 - Histórico e Objetivo do Trabalho.....	13
2.1 Histórico.....	13
2.2 Objetivos.....	13
Capítulo 3 – Procedimento Experimental.....	14
3.1 Materiais utilizados.....	14
3.2 Reagentes utilizados.....	14
3.3 Procedimento.....	14
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	17
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões para o prosseguimento do trabalho.....	18
5.1 Conclusão.....	18
5.2 Sugestões.....	18
5.3 Comentários.....	18
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	20

Capítulo 1

Introdução e Motivação

1.1 Introdução

1.1.1 A grafita

Vulgarmente chamada de grafite, é um alótropo do Carbono. De todos os alótropos possíveis do carbono, a grafita é o mais estável em condições normais de temperatura e pressão. É encontrada naturalmente e em bastante quantidade. Possui estrutura bastante estável (oxida-se a temperatura superior a 550°C) e condutividade elétrica elevada (10^4 S/cm em temperatura ambiente). Possui várias aplicações incluindo o uso como estrutura modificada.

A grafita apresenta uma estrutura do tipo lamelar, sendo formada por planos de átomos de carbono arranjados de forma hexagonal (camadas de grafeno) em hibridização do tipo sp^2 . Estas camadas são ligadas entre si, principalmente, por forças de interação fraca do tipo Van der Waals, permitindo deste modo a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas (moléculas e íons) no espaçamento entre os planos, uma vez que a distribuição eletrônica dos planos é facilmente rearranjada.

Dois estruturas são facilmente possíveis para a grafita, dependendo da distribuição dos planos de átomos de carbono: estrutura hexagonal ou romboédrica. As grafitas naturais apresentam-se quase sempre na fase hexagonal adquirindo fase romboédrica durante o processo de pulverização do mineral[1].

A grafita apresenta uma condução elétrica anisotrópica, ou seja a condutividade ocorre de maneira diferenciada na direção dos planos basais e na direção perpendicular aos planos, sendo muito maior (da ordem de 3x) a condutividade no plano basal, do que no sentido perpendicular dos planos (eixo C). A figura abaixo ilustra a estrutura das grafites.[1]

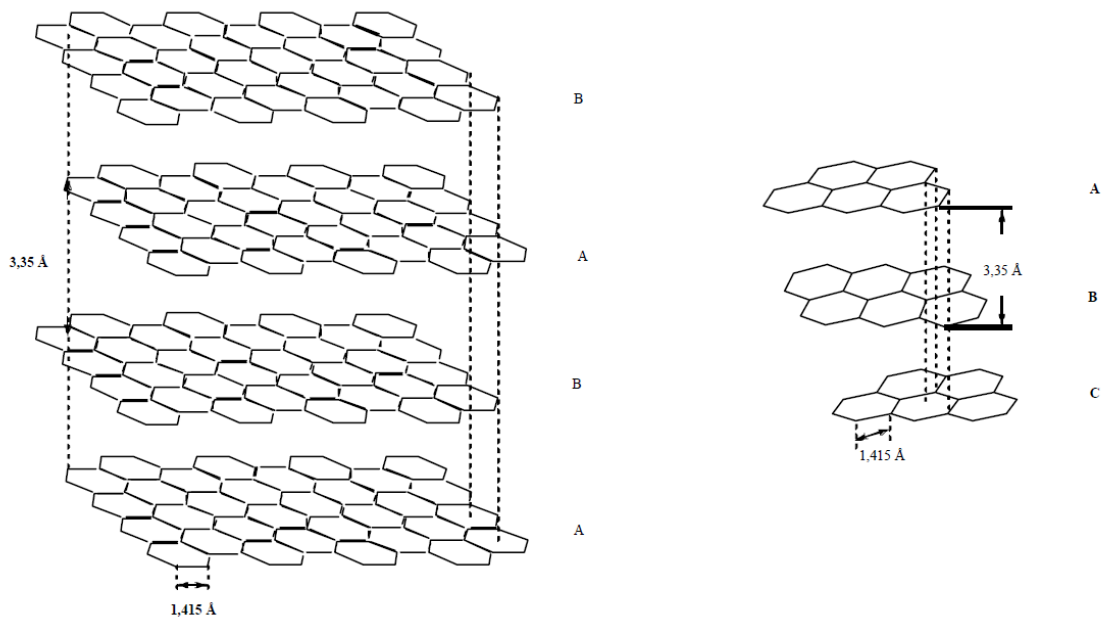


Figura 1.1: Estruturas das grafitas fornecendo a distância entre os planos (eixo C) e a distância entre os átomos de carbonos vizinhos: esquerda, grafita hexagonal; direita, grafita romboédrica. [2]

1.1.2 O Grafeno

Grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D). A partir dele é possível materiais com outras dimensionalidades, como enrolar para obter nanotubos (1D) ou embrulhar para obter fluorenos (0D), como é mostrado na figura 1.2. [2]

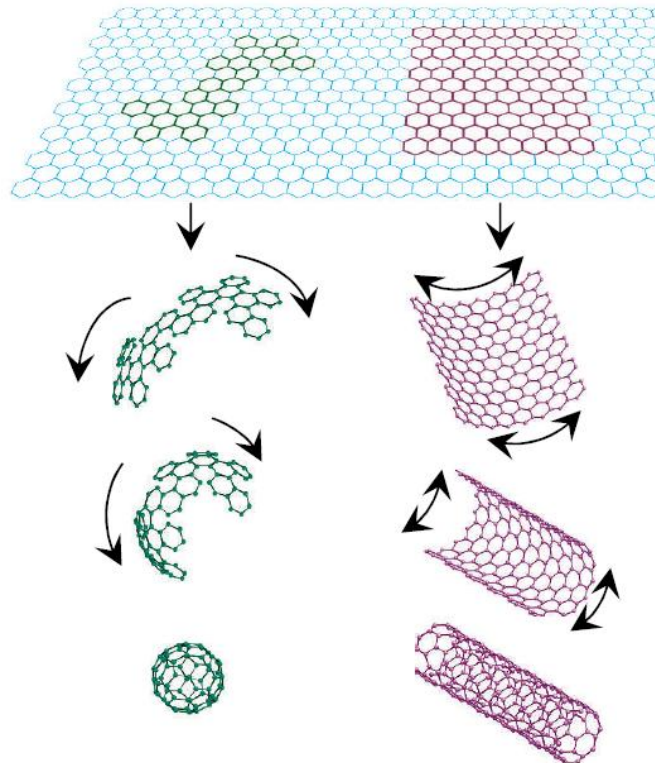


Figura 1.2: Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno.

Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007

As propriedades térmicas, elétricas, ópticas e mecânicas únicas do grafeno o fazem um excelente candidato para uma variedade de aplicações em nanociência e nanotecnologia. [2]

O Grafeno como condutor elétrico é similar ao cobre. Como condutor de calor, supera todos os outros materiais conhecidos. É mais forte e mais duro que o diamante, mas podem ser esticados 25% do seu comprimento.[2]

Cientistas avaliaram a condutividade térmica à temperatura ambiente de monolaminas de grafeno por meio da espectroscopia de Raman. Os valores encontrados para essa propriedade variaram entre 4.840 W/mk e 5.300 W/mk, superiores aqueles obtidos experimentalmente para um nanotubo de carbono de parede simples, com 2,6µm de

comprimento e 1,7 nm de diâmetro- 3.500 W/mk. A mobilidade eletrônica dos átomos de carbono no grafeno foi outro parâmetro também avaliado por diferentes pesquisadores. Chen [3] verificou um valor de mobilidade intrínseca, que representa a velocidade com a qual o material conduz uma corrente elétrica, igual a 200.000 cm²/Vs, sendo superior àquela verificada para nanotubos de carbono e considerada a maior mobilidade já apresentada por qualquer sólido.[4]

As propriedades elásticas e resistência intrínseca das monolaminas de grafeno foram investigadas experimentalmente por Lee. [5] Para isso, foi realizada nanoindentação utilizando microscopia de força atômica. Os autores verificaram, para cada uma das monolaminas, um módulo de elasticidade de cerca de 1 TPa e uma resistência mecânica de 130 GPa. O óxido de grafeno, formado pelo empilhamento de camadas de grafeno, obtido pela oxidação do grafite quimicamente modificado e amplamente estudado como reforço para nanocompósitos poliméricos, também teve suas propriedades mecânicas avaliadas por meio da nanoindentação utilizando força atômica. Apesar dos defeitos produzidos na rede cristalina em virtude das modificações químicas, óxido de grafeno também apresentou elevada rigidez, cerca de 0,25 TPa. Estes valores, combinados ao baixo custo do grafite, torna o óxido de grafite também um excelente candidato para a produção de nanocompósitos poliméricos. [4]

1.1.2.1 Métodos de obtenção do Grafeno

As rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* e *top-down*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material; já os processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do material até alcançar a escala desejada.[2]

Nos processos *bottom-up*, o grafeno pode ser sintetizado através de vários métodos, como por exemplo, deposição química de vapor (CVD) e crescimento epitaxial, que normalmente produzem lâminas de grafeno livres de defeito que são utilizadas para estudos fundamentais e aplicações eletrônicas. Esses métodos possuem a desvantagem de produção em pequena escala.[2]

Nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido pela separação/esfoliação da grafite. Esses métodos possuem as vantagens de obter lâminas de grafeno partir de um material de baixo custo, no caso a grafite e da possibilidade de uma produção em larga escala utilizando-se como precursor óxido de grafite, obtido da esfoliação da grafite.

A figura 1.3 apresenta um diagrama com as principais rotas de produção de grafeno ou grafeno modificado a partir da grafite ou óxido de grafite, utilizando o método *top-down*.^[2]

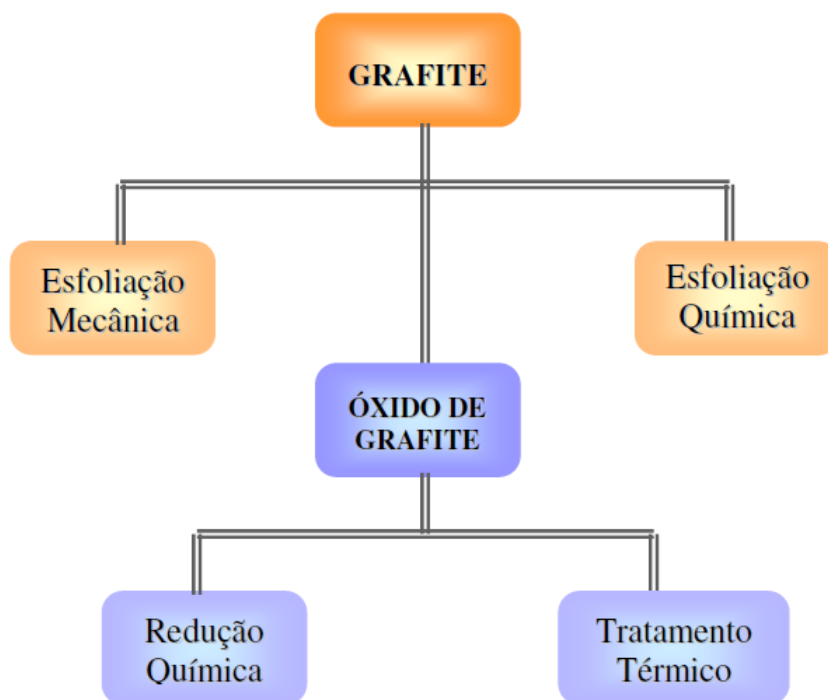


Figura 1.3: Métodos *top-down* para a produção de grafeno ou grafeno modificado.^[2]

1.2 Motivação

Conforme tudo que foi exposto na introdução, o grafeno, é um material pouco conhecido e que tem se mostrado um material promissor para inúmeras aplicações tecnológicas. Nos últimos anos, inúmeras pesquisas tem sido focadas desde a síntese do grafeno, bem como suas várias aplicações no âmbito tecnológico devido suas excelentes propriedades físico-químicas. Portanto, sem dúvida alguma, é um material que precisa ser estudado. A possibilidade de estudar e explorar um campo que até então não é muito conhecido, tem motivado a inúmeras pesquisas, os quais vêm auxiliando, cada vez mais, o progresso desses estudos.

Capítulo 2

Histórico e Objetivo

2.1 Histórico

Em Abril de 2014, a bolsista, Mariany Ludgero Maia Gomes iniciou seus estudos sobre grafeno, com o projeto intitulado síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos, e procedeu conforme os objetivos citados a seguir:

2.2 Objetivos

- Controlar o processo de intercalação das espécies oxidantes no espaçamento entre as camadas lamelares da grafite visando aumentar as distâncias interplanares.
- Otimizar os parâmetros de síntese do óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite.
- Tratar termicamente em diferentes temperaturas para a obtenção do óxido de grafeno e/ou grafeno.
- Caracterizar a morfologia e estrutura dos materiais (óxido de grafite, óxido de grafeno e/ou grafeno) por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Difração de Raios-X e o Espectroscopia por Infra-Vermelho com Transformada de Fourier.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Materiais Utilizados

No processo de síntese do grafeno foram utilizados equipamentos de uso comum em laboratórios de química tais como agitador magnético macro com aquecimento, modelo Q261-22, agitador mecânico, modelo FISATAM Série 1062587 e banho termostático, marca ÉTICA – EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS. No processo de purificação foi utilizada uma centrífuga macro EV: 025-M Evlab. Para a secagem da amostra foi utilizada uma estufa a vácuo SL 104/27, SOLAB instalada no laboratório didático do I.C.T/UNIFESP, em São José dos Campos.

3.2 Reagentes utilizados

Grafite em pó puro teor C (98%)/Cinzas (1%), ácido sulfúrico (P.A.), ácido fosfórico (P.A.), água deionizada, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio (30%).

3.3 Procedimento

A síntese do óxido de grafite segue o método *Improved Synthesis of Graphene Oxide* [6], e a grafite utilizada nesta síntese é tipo pó puro, teor de carbono (98%)/cinzas (1%). A rota de preparação do óxido de grafite está descrita a seguir.

Em um bequer, misturou-se 1,0 g de grafite, 120 mL de ácido sulfúrico, 13,3 mL de ácido fosfórico e 6,0 g de permanganato de potássio. A mistura foi deixada em agitação mecânica por 2 horas. Observou-se uma reação exotérmica e a mudança da coloração para vergo musgo. Posteriormente, a mistura foi agitada mecanicamente utilizando um agitador

magnético. Após esta etapa, a mistura ficou em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi colocada em banho termostatizado a 50°C por 4 horas e, subsequentemente, 20 minutos sob agitação constante.

A solução ficou em repouso por 13 dias. Após este período, adicionou-se 134 ml de água deionizada e 3 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após a adição do H_2O_2 , observou-se uma reação exotérmica e a mudança de coloração para amarelo dourado, como é mostrado na figura 3.1.



Figura 3.1: Amostra resultante da etapa de Preparação do óxido de grafite a partir do tratamento oxidativo da grafite.

A mistura foi deixada em repouso por 1 semana. Em seguida deu-se início ao processo de purificação do óxido de grafite.

Inicialmente mediu-se o pH da mistura após a decantação do óxido de grafite e verificou-se um meio altamente ácido. Então, o óxido de grafite obtido foi purificado pela repetição de um processo de centrifugação e lavagem com água deionizada com o objetivo de tornar o meio alcalino. A mistura então foi dividida em 4 cubetas de 50 mL e

centrifugada a 3000 rpm durante 20 minutos. Depois da centrifugação, o sobrenadante foi descartado e 50 ml de água deionizada foram adicionados em cada cubeta. A amostra foi homogeneizada e, novamente, colocada para a centrifugação. Este processo de lavagem e centrifugação foi repetido 21 vezes. O valor de pH medido após esse processo foi igual a 5,0 para o sobrenadante e 4,0 para o corpo de fundo.

Para eliminar a água residual, a amostra de óxido de grafite foi deixada em uma estufa a vácuo por 48 horas e 60°C. O resultado foi uma amostra seca com aparência de um filme, como mostrado na figura 3.2.

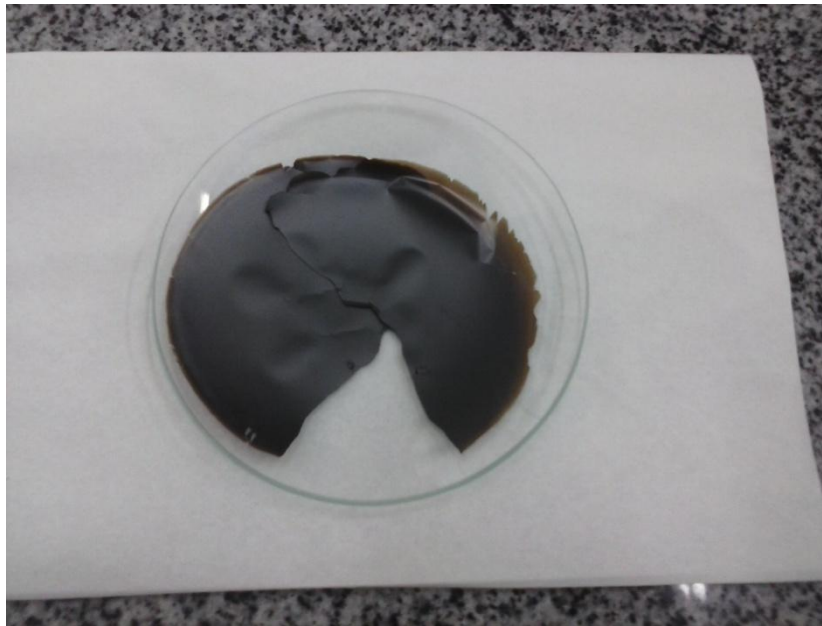


Figura 3.2: Amostra após a etapa de secagem do óxido de grafite.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

É importante enfatizar que os resultados obtidos até o presente momento consistiu na otimização da síntese do material precursor para a produção do grafeno. Para este propósito foi realizada a síntese do óxido de grafite a partir de condições experimentais já estabelecidas na literatura. No decorrer do experimento observou-se que o óxido de grafite possui uma acidez elevada. Esta acidez não é explicada por nenhum modelo já existente. A solução aquosa do óxido de grafite tem o pH de 0 a 4, e 100 gramas de óxido de grafite contém 500-800 mmol^{2,4} de ácido ativo, sítios que podem participar em reações de trocas de cátions, isto é aproximadamente 1 sítio ácido para cada 6-8 átomos de carbono.

É improvável que o pequeno número de radicais de ácidos carboxílicos situados nas bordas do floco pode dar conta das propriedades ácidas. Clauss e co-workers sugeriram a presença de grupos enólicos para explicar a acidez observada. Com o início do processo de purificação da amostra a cor passa gradualmente de amarelo para marrom escuro, o que sugere transformações químicas significativas no processo de purificação que resultam num aumento da conjugação do sistema- π , e assim escurecendo a amostra, mostrando que o produto obtido com a lavagem não é igual ao produto original.

Os resultados até então obtidos nestes 3 meses de projeto mostraram uma grande perspectiva de se obter uma material a base de grafeno em grande quantidade a partir da esfoliação química da grafite. O uso de substâncias fortemente oxidantes possibilitaram a oxidação da grafite obtendo-se o óxido de grafite que é o material precursor para a produção de grafeno. Uma das características físicas do óxido de grafite obtido pode ser identificada pela sua coloração. Com base em procedimentos já realizados e apresentados por outros autores, a coloração amarela acastanhada do material obtido revela a possível síntese do óxido de grafite. A etapa deste trabalho que consiste da caracterização física ainda não foi realizada devido ao tempo que foi disponibilizado para a otimização da

síntese do óxido de grafite. A próxima etapa deste trabalho consistirá de uma análise morfológica e estrutural detalhada do óxido de grafite até então obtido para posterior caracterização do grafeno que será produzido a partir da redução térmica do óxido de grafite.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para o Prosseguimento deste Trabalho

5.1 Conclusões

Com o que foi estudado, conclui-se que o Grafeno é um material de grande importância tecnológica e simboliza um grande avanço científico.

Desta forma conclui-se que o estudo apresentado neste relatório é satisfatório de acordo com toda a teoria estudada.

Até então foram concluídas as seguintes etapas:

- Levantamento bibliográfico sobre o assunto que será feito de forma contínua.
- Síntese do óxido de grafite a partir do processo de esfoliação química da grafite usando como agentes oxidantes o H_2SO_4 e o KMnO_4 . Esta etapa é a precursora para a obtenção de materiais de grafeno a partir da redução térmica a 1000°C .
- Purificação do óxido de grafite.

5.2 Sugestões

Com base em tudo que foi estudado até o presente momento, seria importante dar continuidade aos estudos, buscando novos parâmetros para novas sínteses.

5.3 Comentários

Os estudos relacionados ao Grafeno são de extrema importância. Pode ser que nos dias atuais este assunto ainda esteja em crescimento e aos poucos conquistando seu espaço, porém futuramente este será considerado um material com uma importância tecnologia e científica. Espero que meus estudos possa de fato contribuir com o avanço dos estudos relacionados ao Grafeno.

Tudo que envolve a ciência, particularmente, me fascina. E por isso fico muito feliz em poder estudar o Grafeno, que é um tipo de material relativamente novo e que promete ser de grande importância e motivo de grande avanço científico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. G. Macedo. Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC. Ribeirão Preto, 2011.
- [2] F. C. Fim. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ. Porto Alegre, 2012.
- [3] J-H. CHEN; C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI, M. S. FUHRER, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. Nature Nanotechnology. v. 3, p. 206 – 209, 2008.
- [4] M. G. R. Carvalho. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos Híbridos modificados com estruturas de grafeno. Belo Horizonte, 2011.
- [5] C.LEE, X.WEI, J. W. H. KYSAR, JAMES. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. Science. v. 31, p. 385-388, 2008.
- [6] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour. Improved Synthesis of Graphene Oxide. Acsnano VOL. 4 ▪ NO. 8 ▪ Marcano *et al.*
- [7] H. L. Poh, F. Sanek, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer and M. Pumera. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. Nanoscale, 2012, 4, 3515.