



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

NICHOLLAS RODRIGUES BEZERRA FREITAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
PREPARADO A PARTIR DE GRAFITE NATURAL VIA MÉTODO HUMMERS
MODIFICADO**

**FORTALEZA
2024**

NICHOLLAS RODRIGUES BEZERRA FREITAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PREPARADO A
PARTIR DE GRAFITE NATURAL VIA MÉTODO HUMMERS MODIFICADO

Dissertação submetida ao Curso de do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do
Centro de Tecnologia da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de mestre em Engenharia Mecânica. Área
de Concentração: Processos equipamentos e
sistemas para energias renováveis

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo
Aguiar Freire

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

FREITAS, NICHOLLAS RODRIGUES BEZERRA.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PREPARADO A PARTIR
DE GRAFITE NATURAL VIA MÉTODO HUMMERS MODIFICADO / NICHOLLAS RODRIGUES
BEZERRA FREITAS. – 2024.

44 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Síntese . 2. Caracterização de grafeno. 3. Método hummers modificado. I. Título.

CDD 620.1

NICHOLLAS RODRIGUES BEZERRA FREITAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PREPARADO A
PARTIR DE GRAFITE NATURAL VIA MÉTODO HUMMERS MODIFICADO

Dissertação submetida ao Curso de do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do
Centro de Tecnologia da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de mestre em Engenharia Mecânica. Área
de Concentração: Processos equipamentos e
sistemas para energias renováveis

Aprovada em: 27/11/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar
Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o Autor da vida e da minha fé, que até aqui nos ajudou. Dando forças pra seguir em frente, capacidade, ânimo, perseverança e nos manteve de cabeça erguida mesmo nas adversidades.

Aos meus pais, Niêdja Rodrigues Bezerra Freitas e Cludsonor Freitas dos Santos, e minha irmã, Nyvya Rodrigues Bezerra Freitas, que tanto nos apoiaram durante toda a trajetória acadêmica, sempre incentivando e fazendo além de seus limites.

Ao meu orientador, professor Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire, que me abraçou e apoiou durante essa trajetória.

Ao professor, Dr. Bruno de Athayde Prata, que apesar dos "puxões de orelha", ajudou na construção desse trabalho.

Aos amigos da vida: Denny Paula, Dennys Rogger, Leandro Pontes e Natasha Porto, que sempre me ajudaram tanto na vida acadêmica como pessoalmente.

Ao amigo William Neves da Silva, que me auxiliou durante a caminhada no programa e ajudou na construção desse trabalho.

Aos amigos da UFC que ajudaram durante a caminhada no programa: Claudecir, Renno, Maria Marliete, Jairon Leal, Lucas Silva e Matheus.

Aos membros do LAFFER: Felipe, João Dionízio, João Pedro, Júlio, Paulo Hebert, Stephen e Vanja.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES pelas análises realizadas.

Ao secretário do programa, Valdi Jr. Por sempre resolver as demandas com eficiência e eficácia.

Aos funcionários da limpeza, segurança, restaurante universitário, biblioteca universitária e demais membros da comunidade UFC, que de modo indireto contribuíram na minha vida acadêmica.

"Será que existe alguma coisa de que se possa dizer: "Veja! Isto é novo!"? Não! Já existiu em tempos passados, muito antes de nós."

(Eclesiates 1:10)

RESUMO

Nas últimas três décadas, a demanda mundial por fontes renováveis de energia aumentou consideravelmente devido à preocupação constante pela degradação do meio ambiente e por ser uma alternativa na matriz energética. A produção, armazenamento e transporte de energia dependem diretamente dos materiais a serem utilizados. O grafeno é um nanomaterial de hibridização do tipo sp^2 com estrutura hexagonal semelhante a um favo de mel, descoberto em 2004, e possui propriedades físico-químicas únicas, tais como: alta condutividade elétrica e térmica, elevado módulo de Young, dentre outras propriedades. Contudo, sua síntese em larga escala ainda possui alguns desafios a serem superados. O presente trabalho utilizou o método *Hummers* modificado para a síntese do material denominado óxido de grafeno reduzido (rGO). Inicialmente, por meio de demonstrar a relevância do estudo e síntese do material, foi feita uma revisão bibliográfica através de uma análise bibliométrica, onde foram levantados os aspectos mais relevantes na temática referida, como por exemplo: principais autores, países, periódicos e aplicações. A abordagem metodológica foi adotada de forma a propiciar a facilidade no tempo de preparação, a escolha da matéria-prima adequada e menor quantidade de reagentes possíveis para a obtenção do rGO, além de ser ecologicamente amigável. A síntese do material utilizou duas diferentes fontes de grafite natural de forma a encontrar um material com possíveis aplicações industriais. Os resultados encontrados através das técnicas de caracterizações realizadas demonstram que a obtenção do óxido de grafeno reduzido foi satisfatória e está em consonância com a literatura consultada.

Palavras-chave: Grafite natural. Óxido de grafeno reduzido. Método *Hummers* modificado.

ABSTRACT

In the last three decades, the global demand for renewable energy sources has increased considerably due to the constant concern over environmental degradation and as an alternative in the energy matrix. The production, storage, and transportation of energy directly depend on the materials to be used. Graphene is an sp^2 hybridized nanomaterial with a hexagonal structure similar to a honeycomb, discovered in 2004, and possesses unique physicochemical properties, such as high electrical and thermal conductivity, high Young's modulus, among others. Other properties; however, its large-scale synthesis still faces some challenges to be overcome. The present work used the modified *Hummers* method for the synthesis of the material known as reduced graphene oxide. (rGO). Initially, to demonstrate the relevance of the study and synthesis of the material, a bibliographic review was conducted through a bibliometric analysis, where the most relevant aspects of the referred theme were raised, such as: main authors, countries, journals, and applications. The methodological approach was adopted to facilitate ease in preparation time, the selection of appropriate raw materials, and the use of the smallest possible amount of reagents for the production of rGO, in addition to being environmentally friendly. The synthesis of the material used two different sources of natural graphite in order to find a material with possible industrial applications. The results obtained through the characterization techniques performed demonstrate that the reduction of graphene oxide was satisfactory and is in accordance with the consulted literature.

Keywords: Natural graphite. Reduced graphene oxide. Modified *Hummers* method

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Alótropos do carbono, fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D), folha de grafeno (2D) e empilhados de carbono (3D)	15
Figura 2 – Número de publicações por ano utilizando o conjunto de termos durante o período de 2010 a 2024	18
Figura 3 – Os dez autores mais relevantes em publicações de 2010 a 2024 sobre o conjunto dos termos pesquisados	18
Figura 4 – Países com maior número de publicações do conjunto de documentos encontrados.	19
Figura 5 – Periódicos com mais publicações extraídos da pesquisa com os termos retornados	19
Figura 6 – Nuvem de palavras destacando as palavras-chave encontradas no conjunto de documentos.	20
Figura 7 – As dez palavras mais frequentes ao longo dos últimos quatorze anos da pesquisa.	21
Figura 8 – Representação esquemática do processo de síntese de grafeno pelo método de crescimento suportado em SiC	22
Figura 9 – Representação esquemática do processo de síntese de grafeno pelo método CVD	23
Figura 10 – Método de Esfoliação Micromecânica ou fita adesiva	25
Figura 11 – Etapas do processo de síntese do rGO.	26
Figura 12 – Grafites utilizadas no processo de síntese de GO e rGO. Grafite flake (lado esquerdo) e Grafite pura malha (lado direito)	28
Figura 13 – Difratrogramas das amostras utilizadas como matéria prima	33
Figura 14 – Difrastrograma da amostra de óxido de grafeno reduzido obtido a partir da grafite natural flake	34
Figura 15 – Difrastrograma da amostra de óxido de grafeno reduzido obtido a partir da grafite natural pura	34
Figura 16 – UV-Vis das amostras de GO obtidas via método <i>Hummers</i> modificado . . .	35
Figura 17 – Espectroscopia Infravermelho das amostras de GO obtidas	36
Figura 18 – Espectroscopia Infravermelho das amostras de rGO-1 e rGO-2 obtidas . . .	36

Figura 19 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das grafites natural utilizadas: Grafite flake (1) e grafite pura malha (2).	37
Figura 20 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do GO-1 (3) e (4) e GO-2 (1) e (2) obtidos.	38
Figura 21 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do rGO-1 (3) e (4) e rGO-2 (1) e (2) obtidos.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Termos pesquisados referentes à análise bibliométrica realizada com o bibliometrix-Conforme Santos (2022)	17
Tabela 2 – Principais informações obtidas da análise bibliométrica.	17
Tabela 3 – Principais rotas de síntese de grafeno em relação a escabilidade, tamanho e qualidade.	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD	Deposição química a vapor
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
rGO	Óxido de grafeno reduzido
SiC	Crescimento epitaxial em carbeto de silício
UV-Vis	Espectroscopia na região ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Estrutura do grafeno	15
3.2	Propriedades do grafeno	16
3.3	Análise bibliométrica	16
3.4	Síntese do Grafeno	21
3.4.1	<i>Crescimento Epitaxial em carbeto de Silício (SiC)</i>	22
3.4.2	<i>Deposição química em fase vapor (CVD)</i>	23
3.4.3	<i>Esfoliação micromecânica</i>	24
3.4.4	<i>Redução química do óxido de grafeno (rGO)</i>	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Procedimento experimental	29
4.1.1	<i>Óxido de grafeno (GO)</i>	29
4.1.2	<i>Óxido de grafeno reduzido (rGO)</i>	30
4.2	Caracterizações	30
4.2.1	<i>Difração de Raio X (DRX)</i>	30
4.2.2	<i>Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)</i>	31
4.2.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	31
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Difração de Raios- X	33
5.2	Espectroscopia UV/visível	35
5.3	Espectroscopia no Infravermelho	35
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	37
6	CONCLUSÃO	40
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 1970, com a crise petrolífera mundial e preocupação crescente com a degradação do meio ambiente, as principais potências econômicas passam a investir e buscar recursos em fontes alternativas de energia, em especial a energia solar, por ser um recurso bastante promissor dada a sua perenidade. Porém, para se ter uma energia limpa e competitiva no mercado é preciso produzir materiais que tenham baixo custo de produção e que sejam eficientes (TIWARI, 2014).

Nanomateriais são materiais em escala nanométrica, isto é, têm dimensão menor que aproximadamente 100 nm e possuem uma grande aplicabilidade em vários campos da ciência. Eletrônica, engenharia aeroespacial, computacional, agricultura, tecnologia de alimentos e geração de energia, são alguns destes. Recentemente, materiais alótropos de carbono têm sido foco de pesquisas acadêmicas, um destes é o grafeno (SEGUNDO; VILAR, 2016; SALEEM *et al.*, 2018).

Descoberto na década de 1950 do ponto de vista teórico, o grafeno só foi apresentado à comunidade científica pela primeira vez em 2004. Fruto da pesquisa dos cientistas *Andre Geim, Konstantin Novoselov* e colaboradores da Universidade de Manchester. Tal feito rendeu aos pesquisadores o Nobel de Física no ano de 2010, inaugurando assim, a "corrida do ouro"(GEIM; NOVOSELOV, 2007).

O nanomaterial possui excelentes propriedades mecânicas, eletroeletrônicas, térmicas e ópticas que se destacam aos demais materiais. Devido a essas características, tem inúmeras possibilidades comerciais, que vão desde aplicações na área da eletrônica, fotônica, optoeletrônica, geração e armazenamento de energia, bioaplicações, dentre outras (ZHOU *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2010; AVOURIS; DIMITRAKOPoulos, 2012).

Embora apresente muitas possibilidades, a obtenção de grafeno ainda possui alguns desafios a serem enfrentados, como por exemplo: A produção em larga escala, os custos elevados e o "padrão" de qualidade do material produzido ainda não é absoluto para todas as aplicações possíveis. Sendo assim, faz-se necessário o aperfeiçoamento das técnicas de síntese de grafeno para que se tenha um aproveitamento das propriedades citadas acima (BELLUCCI *et al.*, 2021).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido por meio de uma rota química denominada método *Hummers* modificado, utilizando grafites de diferentes purezas.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, podem ser destacados:

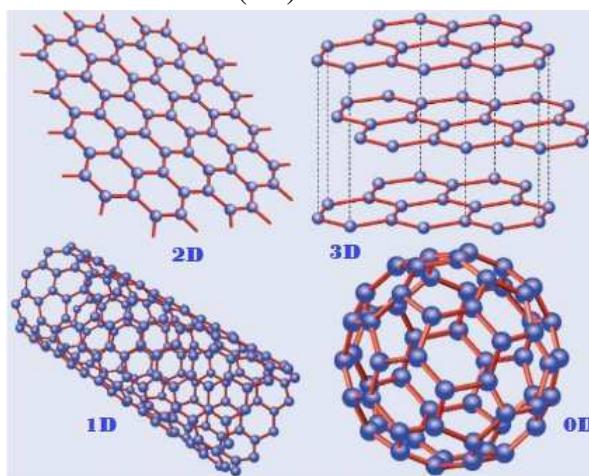
- Realizar uma revisão bibliográfica sobre os métodos de síntese de grafeno e suas propriedades;
- Sintetizar o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) através do método de redução química utilizando duas diferentes fontes de grafite;
- Caracterização do GO e rGO por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração por raio X (DRX), espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar processos de obtenção de grafeno e propor um método de síntese para a viabilidade em escala, mensurando: a qualidade do grafeno obtido, custo/benefício do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estrutura do grafeno

O grafeno é o nome dado a uma folha de camada única de átomos de carbono bidimensional com arranjo hexagonal semelhante a um *honeycomb* (favo de mel), de hibridização do tipo sp^2 , onde suas ligações carbono-carbono estão afastadas em cerca de 0,142nm (1,42 Å) e dispostas em 120° entre si. Essa interessante estrutura carbônica possui propriedades eletrônicas únicas e é a estrutura atômica básica para outros materiais à base de carbono, tais como: fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) ou empilhados de grafite (3D), conforme ilustrado na Figura 1 (GEIM; NOVOSELOV, 2007; ALLEN *et al.*, 2010; NOVOSELOV, 2011).

Figura 1 – Alótropos do carbono, fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D), folha de grafeno (2D) e empilhados de carbono (3D)



Fonte: (NETO *et al.*, 2009)

Um átomo de carbono tem quatro elétrons na camada de valência ($2s^2, 2p^2$). Já no grafeno, as ligações químicas C-C são devido a hibridização dos orbitais gerados pela superposição de 2s com $2p_x$ e $2p_y$. Os orbitais planares participam das ligações do tipo σ , energeticamente estáveis e localizadas nas vizinhanças com os três átomos de carbono mais próximos da estrutura hexagonal, sendo responsáveis pela maior parte da energia de ligação e pelas propriedades elásticas da folha de grafeno. Os orbitais $2p_z$ livres restantes apresentam orientação de simetria π e a sobreposição desses estados orbitais entre átomos vizinhos desempenha um papel importante nas propriedades eletrônicas do grafeno (CHOI; LEE, 2011).

3.2 Propriedades do grafeno

As propriedades eletrônicas do grafeno foi uma das primeiras a serem investigadas e o que torna esse material a ser vastamente investigado. O material bidimensional é um semicondutor que tem energia de *bandgap* nula, uma consequência de sua estrutura hexagonal. Possui alta condutividade elétrica planar (em torno de 20.000 S/cm), capacidade de condução de corrente alta ($10^9 A/cm^2$), alta mobilidade eletrônica em temperatura ambiente (em torno de $2,0 \cdot 10^5 cm^2/Vs$) que representa um valor 100 vezes superior ao silício e mais de 20 vezes superior ao arsenieto de gálio (GaAs). Ademais, essas características permitem o uso desse material em transistores de efeito de campo (FET), eletrodos, baterias, supercapacitores e células combustíveis (GEIM; NOVOSELOV, 2007; WEI, 2010; NOVOSELOV, 2011; NOVOSELOV *et al.*, 2012).

Já quanto as características mecânicas do grafeno, pode-se destacar a resistência à ruptura da ordem de 42 N/m, o que equivale a uma resistência intrínseca de aproximadamente 130 GPa e elevado módulo de Young (em torno de 1 TPa). Essas propriedades são atribuídas à estrutura bidimensional do material e à forte ligação covalente entre os átomos de carbono. Em geral, as pesquisas presumem que o grafeno seja o material mais resistente mecanicamente já medido, podendo ser útil para aplicações em compósitos e em turbinas eólicas (LEE *et al.*, 2008; PHIRI *et al.*, 2017).

Outras qualidades importantes do grafeno que devem ser destacadas são: A elevada absorção óptica do material (cerca de 2,3%), tornando uma boa alternativa em eletrodos transparentes para células solares ou cristais líquidos e aplicação em ciência dos materiais em geral. Alta condutividade térmica (cerca de 5000 W/mK) e ser facilmente funcionalizado quimicamente (SOLDANO *et al.*, 2010; ZHONG *et al.*, 2017).

3.3 Análise bibliométrica

No contexto atual, com o objetivo de apresentar o desenvolvimento do grafeno, foi realizada uma análise bibliométrica de forma a visualizar as principais palavras-chave, países, periódicos da temática investigada, ao longo dos últimos 14 anos (2010 a 2024). A pesquisa foi realizada em 27/07/2024, utilizando a base de dados *Scopus* com programação em R combinada com o *Bibliometrix* segundo a metodologia de Santos (2022).

Com a análise realizada, obtivemos inicialmente um total de 1485 artigos. Após

a filtragem realizada pelo software *bibliometrix*, foram removidos 31 documentos duplicados, resultando em um quantitativo de 1454 documentos. Vale salientar que a busca foi realizada utilizando documentos em língua inglesa, o que inclui artigos em revisão e em sua versão final. Na Tabela 1, são ilustrados de forma clara: as palavras e o quantitativo de documentos retornados publicados. Já na Tabela 2, são apresentadas as principais informações obtidas da análise bibliométrica.

Tabela 1 – Termos pesquisados referentes à análise bibliométrica realizada com o bibliometrix- Conforme Santos (2022)

Termos pesquisados	Número de documentos
"Reduced graphene oxide"AND "Solar Cell"AND "Efficiency"	732
"Reduced graphene oxide"AND "Modified Hummers method"	574
"Graphene synthesis"AND "Routes"	95
"Graphene synthesis"AND "Characterization"AND "Applications"	84

Fonte: Autor (2024)

Tabela 2 – Principais informações obtidas da análise bibliométrica.

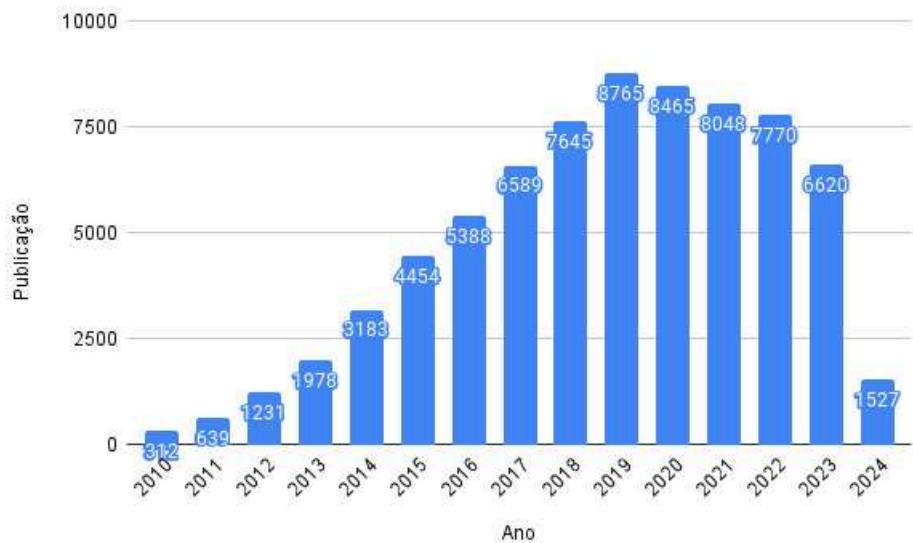
Informações principais sobre os dados encontrados	Resultados
Período	2010-2024
Fontes (Revistas, Livros, etc.)	468
Documentos	1485
Taxa de crescimento anual (%)	21,90
Citações médias por documento	31,83
Tipos de documentos	
Artigos em periódicos	1160
Artigos em congresso	144
Artigos em revisão de periódico	49

Fonte: Autor (2024)

A Figura 2 revela o grande impulso de publicações da última década até o presente ano envolvendo a síntese de grafeno por diferentes rotas. Pela figura, é possível perceber uma crescente no número de publicações sobre a síntese de grafeno a partir de 2010, quando se teve a concepção do material, atingindo seu ápice em 2019. A figura ainda demonstra que embora a partir de 2020 tenha tido um decréscimo no número de publicações, estas ainda assim representam um valor expressivo. Destacando a continuidade e relevância do estudo sobre a síntese de grafeno.

A Figura 3 explicita os dez autores mais relevantes em publicações de 2010 a 2024 sobre o conjunto dos termos pesquisados citados na Tabela 1. A Figura 4 apresenta os países

Figura 2 – Número de publicações por ano utilizando o conjunto de termos durante o período de 2010 a 2024

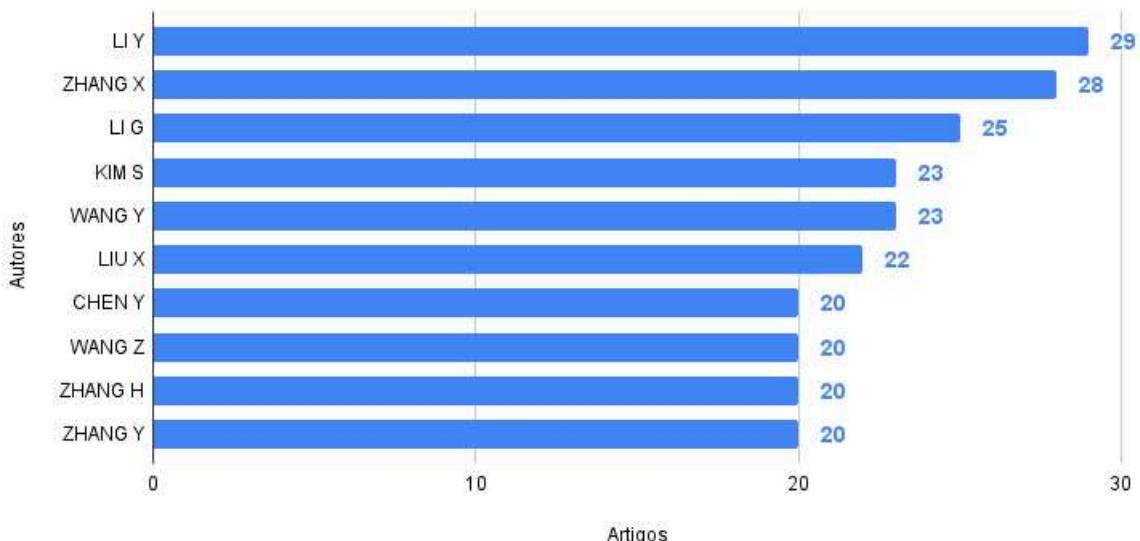


Fonte: Autor (2024)

com mais publicações. A China aparece em primeiro lugar (328 publicações), seguida pela Índia (135 publicações) e Coreia do Sul (119 publicações).

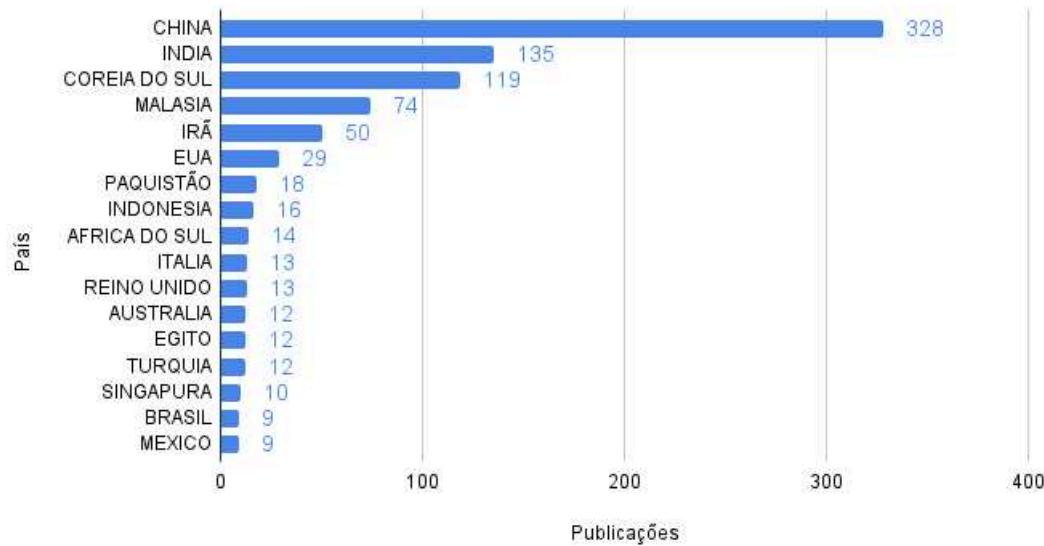
A Ásia é o continente que desonta no ranking da pesquisa sobre síntese de grafeno e aplicações, não por coincidência é de se esperar que os autores mais citados, são de origem oriental. Ainda é possível perceber que no Brasil, embora a pesquisa seja incipiente, é um país que se destaca no contexto da América Latina, com 9 publicações.

Figura 3 – Os dez autores mais relevantes em publicações de 2010 a 2024 sobre o conjunto dos termos pesquisados



Fonte: Autor (2024)

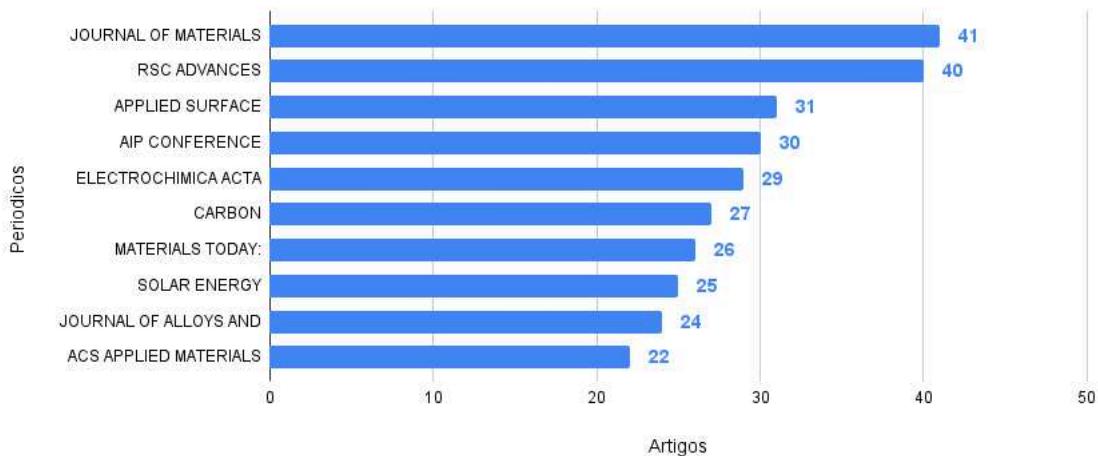
Figura 4 – Países com maior número de publicações do conjunto de documentos encontrados.



Fonte: Autor (2024)

A Figura 5 apresenta os 10 periódicos com mais publicações. O *Journal of materials science: materials in electronics* é o periódico com o maior número de documentos, 41 publicações. Em seguida aparece o *RSC Advances* com 40 e *Applied Surface Science* com 31 publicações.

Figura 5 – Periódicos com mais publicações extraídos da pesquisa com os termos retornados



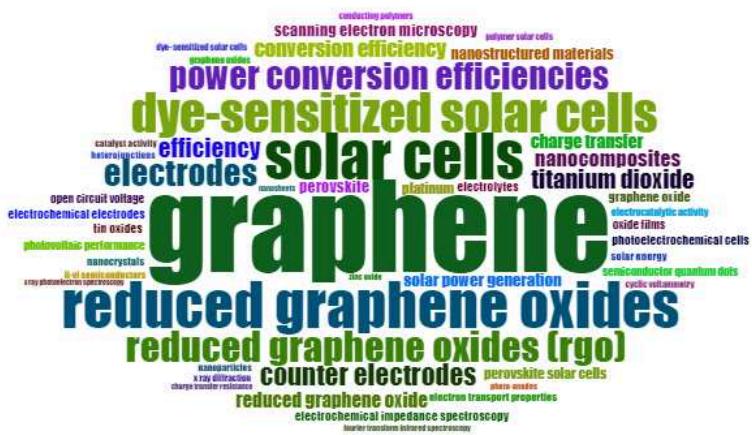
Fonte: Autor (2024)

Com o intuito de melhor visualizar as principais palavras encontradas dentro do conjunto de documentos retornados, foi utilizada uma "nuvem de palavras" (*WordCloud*). A ferramenta busca auxiliar o pesquisador a verificar as palavras que mais se repetem nos documentos, quanto maior a palavra, maior o número de aparições dos resultados encontrados. Na Figura 6

pode-se observar que os termos que mais aparecem são: "grafeno", "óxido de grafeno reduzido", "células solares" e "células solares sensibilizadas por corantes". Destaca-se, o grande interesse e relevância da síntese de óxido de grafeno reduzido para aplicação em sistemas fotovoltaicos dado o aproveitamento de suas excelentes propriedades ópticas e elétricas.

A Figura 7 apresenta as dez palavras-chave mais frequentes ao longo dos últimos quatorze anos da pesquisa. Os termos "grafeno" e "óxido de grafeno reduzido" foram os que mais cresceram ao longo do tempo o que concorda de maneira geral com a Figura 6.

Figura 6 – Nuvem de palavras destacando as palavras-chave encontradas no conjunto de documentos.

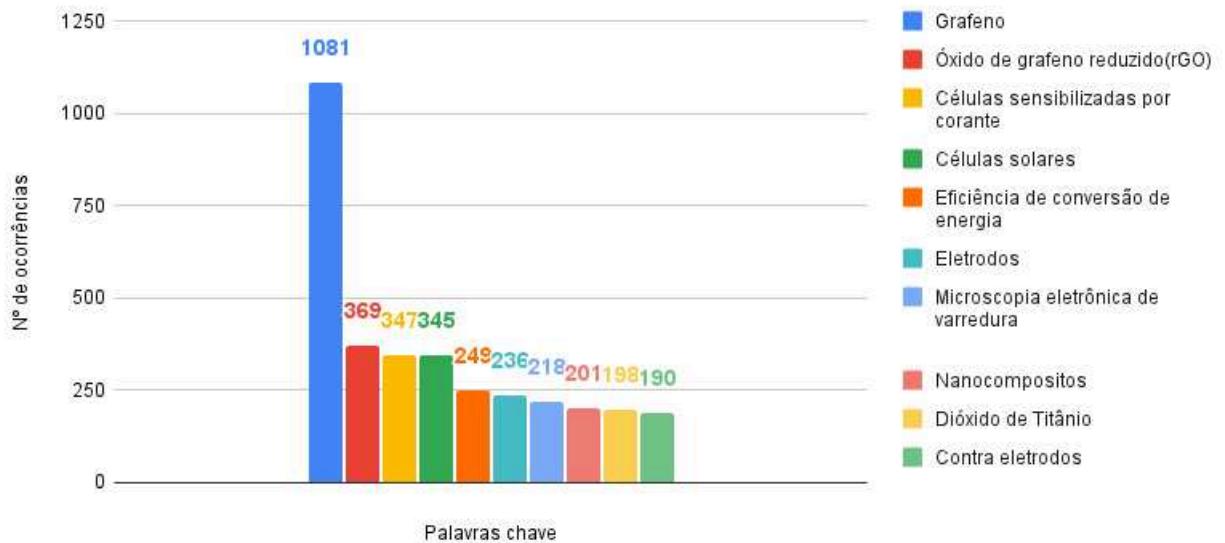


Fonte: Autor (2024)

A análise bibliométrica realizada, buscou evidenciar o desenvolvimento da pesquisa acadêmica sobre a síntese de grafeno e aplicações ao longo dos últimos 14 anos. Os resultados demonstram que apesar de ser uma temática bastante explorada na comunidade científica, há ainda uma crescente relevância global. O estudo revelou um grande interesse na obtenção de óxido de grafeno reduzido e aplicação em células solares, bem como a eficiência que estas produzem.

Sendo assim, a análise fornece dados significativos sobre o desenvolvimento e as tendências em uma pesquisa acadêmica. Explorando a importância do estudo e servindo como base para futuras investigações.

Figura 7 – As dez palavras mais frequentes ao longo dos últimos quatorze anos da pesquisa.



Fonte: Autor (2024)

3.4 Síntese do Grafeno

A produção e obtenção de grafeno têm se dado por diversas rotas diferentes que estão sendo continuamente aperfeiçoadas, para atender as diversas aplicações existentes no mercado. Dispositivos eletrônicos, fotônica, materiais compósitos, armazenamento e geração de energia, bioaplicações, dentre outras, são algumas potenciais aplicações para o grafeno. Porém, cada aplicação exige um processo adequado, que pode envolver um ou mais métodos de obtenção de grafeno, envolvendo fatores como: qualidade do material, defeitos estruturais e o substrato escolhido (NOVOSELOV *et al.*, 2012).

Sendo assim, fazem-se necessários estudos e pesquisa para produção de um material de baixo custo que tenha alta qualidade e possibilite a sua aplicação em larga escala. Dentre os métodos de síntese de grafeno relatados na literatura, os mais relevantes são: esfoliação mecânica de grafite, deposição de vapor química em substratos metálicos (CVD), decomposição térmica em carbeto de silício (SiC) e redução química via óxido de grafeno (rGO) (SINGH *et al.*, 2011). A Tabela 3 mostra de maneira esquemática os métodos de síntese de grafeno mais estudados na literatura, pois produzem material em larga escala.

Tabela 3 – Principais rotas de síntese de grafeno em relação a escabilidade, tamanho e qualidade.

Top Down		Bottom Up	
Fonte: Grafite		Fonte: Gases Precursors	
Esfoliação Mecânica	Redução de GO	Crescimento Epitaxial (SiC)	CVD
Tamanho nm- μm		Tamanho: Wafer	
Baixo Custo Alta qualidade	Baixo Custo Fácil dispersão	Alta transparência Alta condutividade Flexibilidade	

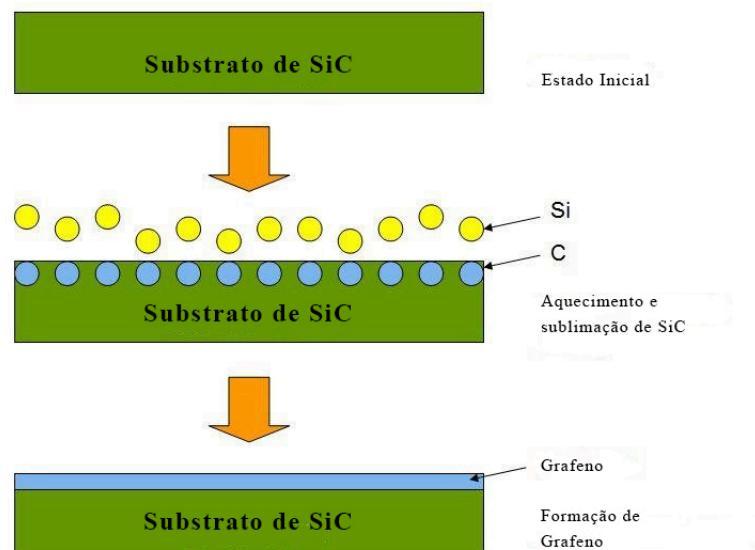
Fonte: Adaptado de (MAHMOUDI *et al.*, 2018)

3.4.1 Crescimento Epitaxial em carbeto de Silício (SiC)

O método de Crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC) é um procedimento do tipo *bottom-up*, isto é, a síntese do grafeno se dá através do rearranjo dos átomos de carbono. Essa metodologia produz um material altamente cristalino e adequado para a utilização no campo da eletrônica de potência. (WHITENER; SHEEHAN, 2014)

A abordagem consiste em um tratamento térmico do carbeto de silício (SiC) a elevadas temperaturas, em torno de 1300°C, no vácuo. Em altas temperaturas, os átomos de silício se dissipam e os átomos de carbono presentes no composto se rearranjam, proporcionando a formação de estruturas grafíticas. A Figura 8 mostra o processo de forma esquemática, como se dá a formação do material. (SOLDANO *et al.*, 2010)

Figura 8 – Representação esquemática do processo de síntese de grafeno pelo método de crescimento suportado em SiC



Fonte: Adaptado de (SOLER, 2014)

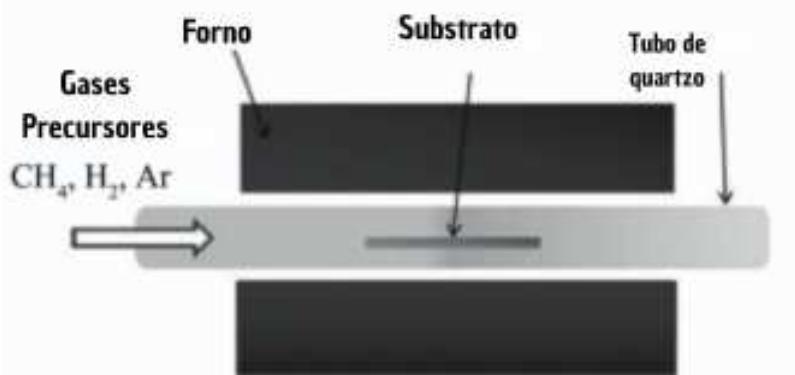
Apesar de o método por crescimento do grafeno a partir do carboneto de silício produzir um material de alta qualidade, o processo exige altas temperaturas (acima de 1.000 °C) e um alto custo para a produção dos substratos exigidos no processo, tornando essa rota desvantajosa para aplicação em células solares. (DAS *et al.*, 2014)

3.4.2 Deposição química em fase vapor (CVD)

O método de Deposição química a vapor (CVD) é outra técnica dita *bottom-up*. O procedimento consiste na exposição de substratos que são decompostos termicamente a altas temperaturas. O processo torna-se vantajoso, pois produz um material de alta qualidade e capaz de ser utilizado em larga escala, promissor na área de eletrônica e capaz de integração com dispositivos de tecnologia CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor* - semicondutor de óxido metálico complementar) (CHOI; LEE, 2011).

A produção de grafeno através da técnica CVD envolve o fluxo de gases precursores como: metano, hidrogênio e argônio, em um tubo de quartzo contendo um substrato, geralmente cobre, em um forno a altas temperaturas. O grafeno depositado é formado de uma única camada, de duas camadas ou até várias camadas, dependendo de algumas condições como: a taxa de fluxo de gás, a pressão e a temperatura (CASTRO, 2011). O processo CVD é descrito na Figura 9

Figura 9 – Representação esquemática do processo de síntese de grafeno pelo método CVD



Fonte: Adaptado de (CHOI; LEE, 2011)

A abordagem CVD pode utilizar outros substratos metálicos como catalisador. Os mais comuns são: Níquel (Ni), Paládio (Pd), Rutênio (Ru), Irídio (Ir), com diferentes hidrocarbonetos (metano, benzeno, acetileno e etileno). No entanto, o crescimento do grafeno pelo método CVD é feito principalmente utilizando o Cu e Ni como substratos. O Ni utilizado como substrato

produz filmes com um grande número de rugas e dobras. Portanto, crescimento de grafeno por método CVD com substrato de Cu demonstra uma técnica escalável (MATTEVI *et al.*, 2011; ADETAYO; RUNSEWE, 2019).

A qualidade do grafeno obtido pelo método CVD possibilita aplicações em eletrônica, como displays ativos, eletrônicos orgânicos transparentes e dispositivos ópticos. Uma das vantagens da técnica é o menor custo do substrato de cobre e menor temperatura de processamento exigida em relação ao método SiC. No entanto, não é um recurso apropriado para obtenção de grandes quantidades de grafeno (WHITENER; SHEEHAN, 2014).

Uma série de questões precisa ser resolvida para que o método CVD seja amplamente utilizado na produção de grafeno. Crescimento de grafeno em camadas finas nos metais precisam ser alcançados, o controle do tamanho dos grãos, os *ripples* e o controle do número e orientação cristalográfica relativa das camadas de grafeno, são algumas destas. Além disso, faz-se necessário que o processo de transferência do substrato seja aperfeiçoado para que diminua os defeitos estruturais no grafeno e se tenha a recuperação do metal sacrificial (NOVOSELOV *et al.*, 2012).

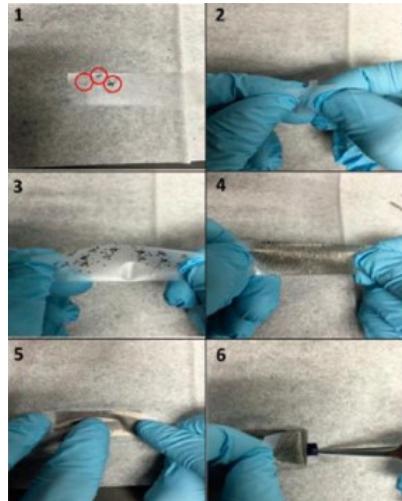
3.4.3 Esfoliação micromecânica

A esfoliação micromecânica ou método da fita adesiva (*scotch tape*) é a técnica mais fundamental para síntese de grafeno, pois se dá por separação mecânica. Nesse processo, o material é obtido pela quebra das forças de *Van der Waals* existentes na estrutura carbônica da grafite, através de repetidas colagens e descolagens do material exposto a um pedaço de fita adesiva, conforme descrito na Figura 10 (GEIM; NOVOSELOV, 2007; WHITENER; SHEEHAN, 2014).

Geim e colaboradores utilizaram uma folha de grafite pirolítica altamente orientada (*highly oriented pyrolytic graphite- HOPG*) e fita adesiva para produzir uma folha de grafeno de camada única e com cerca de um pouco menos de 100 planos atômicos. A grafite é submetida a uma fita adesiva, onde é feito o processo de descamação do material. O procedimento é repetido diversas vezes para se produzir flocos de grafite mais finos e com melhor cristalinidade. Depois de obtido, o material é então depositado sobre um substrato de silício (Si) coberto com dióxido de silício (SiO_2)(*wafer de Si/SiO₂*) dissolvido em acetona, de forma que os *flakes* sejam melhor visualizados para estudo de suas propriedades ópticas e eletrônicas (PHIRI *et al.*, 2017).

Como o processo não necessita de equipamentos especiais e não passa por nenhum procedimento térmico ou químico produz um material com alta cristalinidade e com boa qua-

Figura 10 – Método de Esfoliação Micromecânica ou fita adesiva



Fonte: (CAMARGOS *et al.*, 2017)

lidade estrutural dos filmes, porém, por ser um processo "artesanal", torna-se lento, sendo desvantajoso para a comercialização em escala. (CASTRO, 2011).

3.4.4 Redução química do óxido de grafeno (*rGO*)

A redução química do óxido de grafeno é uma das maneiras mais comuns para a produção de grafeno em larga escala, devido ao seu baixo custo, excelente rendimento e capacidade de dispersar o material funcionalizado em vários tipos de solventes. Além disso, é uma técnica muito promissora para várias aplicações industriais, como em células fotovoltaicas, sensores e eletrônica, devido às suas propriedades térmicas, elétricas e ópticas excepcionais. (SINGH *et al.*, 2016; PHIRI *et al.*, 2017).

As rotas mais conhecidas de síntese de óxido de grafeno (GO) são: método Brodie, método Staudenmaier e o método Hummers. Todos estes se baseiam na oxidação da grafite em pó natural com fortes oxidantes em meios ácidos, tais como: ácido nítrico (HNO_3) e permagnato de potássio ($KMnO_4$). *Brodie*, em 1859, foi um dos primeiros a relatar, a oxidação do grafite, misturando clorato de potássio ($KClO_3$) reagindo com ácido nítrico gerando uma reação fumegante. Mais tarde, *Staudenmaier* aprimorou o método de *Brodie* adicionando H_2SO_4 concentrado. Esta substituição proporciona um processo de síntese perigoso e demorado. O método Staudenmaier-Hofmann-Hamdi envolve a adição de $KClO_3$ a uma mistura de H_2SO_4 concentrado, HNO_3 e grafite. O processo foi misturado lentamente com a concentração de 10:1 (10g de $KClO_3$ para 1 g de grafite), porém era explosivo. O método proposto por *Hummers* e *Offeman* conhecido na literatura como método *Hummers* modificado, o óxido de grafite é obtido

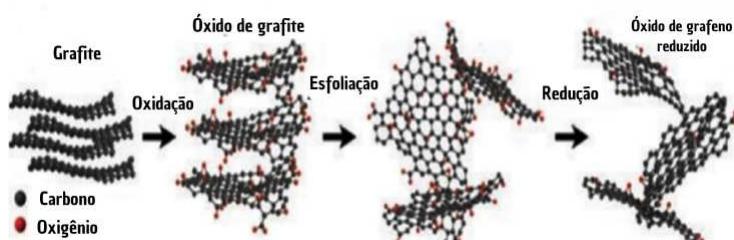
pelo tratamento da grafite com fortes oxidantes ($KMnO_4$, $NaNO_3$) em meio ácido (H_2SO_4). O processo demora poucas horas e não há formação de materiais tóxicos (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; ADETAYO; RUNSEWE, 2019).

O método *Hummers* modificado é a rota mais comum para obtenção do óxido de grafeno (GO). O processo de produção do material é geralmente obtido a partir da oxidação do pó da grafite natural com a introdução de grupos funcionais como hidroxila (-OH) ou epóxi (C-O-C) no plano basal e carbonila (C=O) e carboxílico (-COOH) nas bordas. Esse tratamento químico interrompe as ligações do tipo sp^2 da grafite, fazendo com que o material torne-se hidrofílico, podendo ser facilmente disperso em água. A introdução desses grupos funcionais provoca um aumento no espaçamento entre as camadas atômicas quando a grafite torna-se GO (ALAM *et al.*, 2017; PHIRI *et al.*, 2017).

Em seguida, o material é esfoliado pela técnica de sonificação em água, posteriormente centrifugado. O precipitado deste procedimento é coloidal e contém folhas de poucas ou camada única denominado óxido de grafeno (GO). Outra maneira de esfoliação do óxido de grafite consiste no aquecimento a algumas centenas de graus em uma atmosfera inerte. Isto provoca uma redução térmica explosiva do material, produzindo grandes quantidades de CO_2 e H_2O nos espaços intersticiais entre as camadas de grafite (WHITENER; SHEEHAN, 2014).

Durante o processo de sonificação, a presença dos grupos funcionais oxigenados produz defeitos estruturais nas folhas de grafeno e o material perde sua mobilidade eletrônica. Sendo assim, o GO é reduzido, para que se restaure a condutividade elétrica, geralmente, a redução química de GO é feita com agentes tais como: hidrazina (N_2H_4), aminoácidos, dopamina, ácido ascórbico, borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e etc. Sendo esse último mais eficaz do que a hidrazina como agente redutor, pois embora seja lentamente hidrolisado pela água, a cinética química lenta proporciona a redução dos grupos carbonila (C=O) presentes e apresenta melhores propriedades elétricas. O processo de redução química do GO é demonstrado na Figura 11 (SHIN *et al.*, 2009; PEI; CHENG, 2012).

Figura 11 – Etapas do processo de síntese do rGO.



Fonte: Adaptado de (ADETAYO; RUNSEWE, 2019)

O método *Hummers* demonstra-se um processo atraente para a síntese de grafeno em comparação com o método CVD devido à sua capacidade de produzir grafeno de camada única em grande escala e o custo para produção ser relativamente baixo. Além disso, a reação torna-se segura, pois não há formação do dióxido de cloro (ClO_2) e névoa ácida. Em contrapartida, a síntese química do grafeno tem algumas desvantagens, como: a produção de defeitos estruturais, o que facilmente deteriora as propriedades do grafeno ao longo do tempo (CHOI; LEE, 2011; CHEN *et al.*, 2013; CAO; YUAN, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão mostrados todos os materiais e equipamentos utilizados, bem como os procedimentos experimentais envolvidos para a síntese do grafeno. A metodologia empregada tem como foco as interações que ocorrem nas reações utilizando as grafites: granulada (*flake*) e pura. O óxido de grafeno reduzido foi obtido utilizando uma abordagem química, mais especificamente o método *Hummers* modificado. Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho seguem a metodologia descrita na literatura por Oliveira (2018) e Chen *et al.* (2013) com algumas modificações.

Conforme Peng *et al.* (2016), a estrutura cristalina do grafeno pode variar a depender da grafite natural utilizada no processo de síntese. Sendo assim, a metodologia experimental utilizou duas grafites diferentes, apresentadas na Figura 12, de modo a se obter o melhor produto possível para aplicações futuras no mercado.

Figura 12 – Grafites utilizadas no processo de síntese de GO e rGO. Grafite *flake* (lado esquerdo) e Grafite pura malha (lado direito)



Fonte: Autor (2024)

Os materiais utilizados para oxidação da grafite e sua posterior redução são relatados a seguir: A grafite em pó graflake 99550 (granulometria *mesh* 50, carbono - 99,8%), doada gentilmente pela Nacional de Grafite LTDA e grafite em pó puro malha (Exôdo científica, granulometria *mesh* 140, carbono - 95%). No processo de síntese do óxido de grafeno (GO) foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido sulfúrico (H_2SO_4 - Dinâmica 95%), nitrato de

sódio ($NaNO_3$ - Neon 99,5%), permanganato de potássio ($KMnO_4$ - Dinâmica 99%), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido clorídrico (HCl Vetec 37%). O agente redutor utilizado para obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO) foi o borohidreto de sódio ($NaBH_4$ - Neon 98%). Todos os reagentes utilizados foram de elevada pureza.

4.1 Procedimento experimental

Em um bêquer de 400 ml, foram adicionados 3g de grafite, 1,5g de $NaNO_3$ e 140 ml de H_2SO_4 , agitados mecanicamente por 10 minutos. O bêquer com a mistura foi colocado em banho de gelo e sob agitação magnética para deixar a solução homogênea. Em seguida, $KMnO_4$ foi acrescentado lentamente, de modo a manter a temperatura no valor de 20°C ($\pm 2^\circ C$). O processo de adição de $KMnO_4$ levou em média um tempo de 30 min. Ao final da adição do $KMnO_4$, o meio reacional continuou sob agitação em banho de gelo por 2h, em seguida colocado num banho térmico e deixado por mais 5h, a temperatura se manteve em aproximadamente 35°C ($\pm 2^\circ C$). A mistura foi deixada em repouso em temperatura ambiente após um período de 14 horas. Em seguida, colocada em banho térmico a uma temperatura de 35°C ($\pm 2^\circ C$) e novamente agitada por mais 4h, a temperatura do banho aumentou para 70°C ($\pm 5^\circ C$), a mistura foi novamente agitada por mais 2h. Posteriormente, foram adicionados 100 ml de água desionizada e finalmente a reação é concluída com adição de 30 ml de H_2O_2 e agitada por mais 30 min em temperatura ambiente.

A reação é então lavada com solução de água destilada e ácido clorídrico (37%) para deixar a solução com pH neutro. O material foi então centrifugado por mais 40 min em uma velocidade de 2500 rpm para separar a parte sólida e a líquida, depois foi colocado em estufa por 24h seguidas em uma temperatura de 40°C para secar.

4.1.1 GO

Para obtenção do óxido de grafeno, o material seco foi disperso em 10 ml de água destilada e levado para o banho ultrassom (Quimis Modelo 93360) por 60 min. Após esse procedimento, a dispersão foi centrifugada a 2500 rpm com objetivo de decantar a grafite. Após a centrifugação, o material decantado é descartado e o sobrenadante é colocado para secagem na estufa em 60 °C pelo período de 24h (por questões técnicas, foram secas em intervalos de 6h). O material produzido é então denominado óxido de grafeno. As amostras foram definidas como

GO-1, obtido a partir da grafite *flake* e GO-2 obtido da grafite pura malha. Conforme, descrito na Figura 11, a etapa seguinte é a redução do material para obtenção do rGO.

4.1.2 rGO

Para a redução do GO, foi utilizado como agente redutor: o borohidreto de sódio ($NaBH_4$). A adição de $NaBH_4$ foi feita na seguinte proporção: 4 mg de $NaBH_4$ para cada 1 ml de GO, em seguida a mistura foi colocada em banho de óleo por 3h em um sistema de refluxo. Após esse período, a solução descansa até a temperatura ambiente, depois é filtrada num sistema composto por suporte para filtração em vidro pirex 47 mm com filtro LCR com PTFE modificado 0,45 μm e uma bomba a vácuo. O material é filtrado e lavado até atingir o pH neutro (pH-7). Os sólidos obtidos foram denominados rGO-1 e rGO-2, oriundos da grafite *flake* e da grafite pura malha, respectivamente. A próxima etapa consiste nas caracterizações das amostras de grafite, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.

4.2 Caracterizações

As caracterizações de um material tornam-se imprescindíveis na pesquisa, pois permitem analisar aspectos importantes como: a investigação da morfologia do material, suas propriedades, defeitos e camadas (MBAYACHI *et al.*, 2021). Para as caracterizações das amostras foram utilizadas as técnicas de Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2.1 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raio é uma técnica que procura obter informações sobre a composição e avaliar a natureza cristalina do material através da formação dos picos característicos. Quando um material cristalino é atingido por um feixe monocromático, é observada a reflexão ou difração raio-X em vários ângulos com respeito ao feixe primário (SIBILIA, 1988).

A relação entre o comprimento de onda do feixe λ , o ângulo de difração 2θ e a distância d entre os planos atômicos é dada pela conhecida relação da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Assim, é possível obter a distância interplanar do material cristalino, esta depende

unicamente das dimensões da célula unitária do cristal (SIBILIA, 1988).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando o difratômetro PANalytical X’Pert PRO com um feixe incidente de radiação gerado por tubo de Co K α ($\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$). A fenda de abertura para o feixe incidente utilizada possui 0,013 mm e os padrões obtidos foram registrados na faixa 2θ de 10° a 100°.

4.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizado o equipamento espectrofotômetro UV-2600 *Shimadzu*. Para as medidas, as amostras de GO foram inseridas em cubetas de quartzo. As medidas de absorção foram realizadas entre 200 a 800 nm. Para a preparação das amostras, foram realizadas diluições (0,5mg/3,5ml). As medidas foram realizadas no programa de pós-graduação em Química - PGQUIM - Central Analítica da UFC.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é usada para a identificação de materiais, determinar a composição de misturas e deduzir informações úteis da sua estrutura molecular. A identificação das substâncias torna-se possível, pois cada material produz espectros infravermelhos diferentes e além disso, a partir das frequências de absorções, é possível determinar ou não a presença de grupos químicos na estrutura (SIBILIA, 1988).

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um infravermelho (IR) *Prestige* especrômetro com números de onda variando de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará (UFC). As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada para estudo da morfologia e da superfície de materiais sólidos. A utilização dessa técnica para o estudo da caracterização de grafeno, permite vantagens tais como: detecção de impurezas, dobras e descontinuidades existentes durante o processo de síntese (MBAYACHI *et al.*, 2021).

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas utilizando o

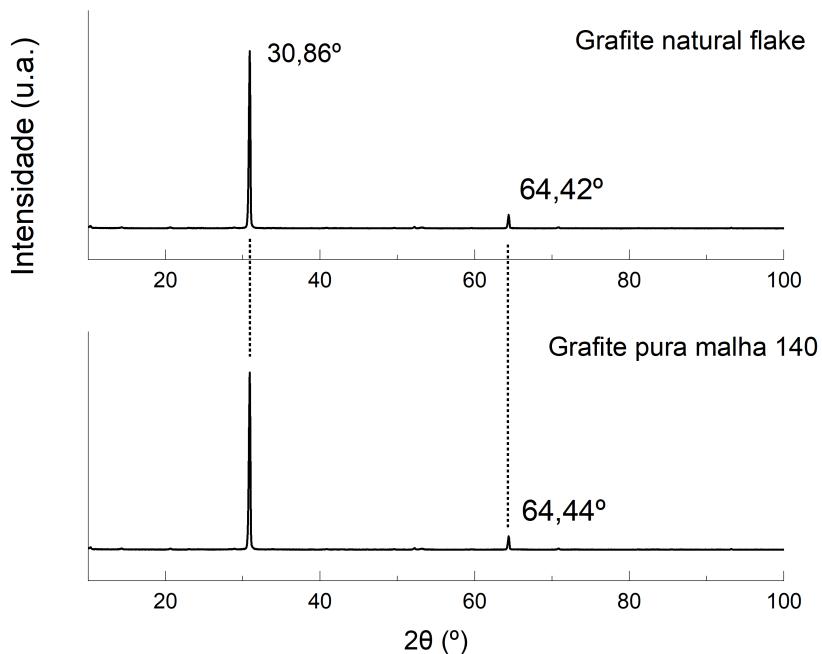
equipamento Inspect S50 (FEI) com resolução nominal de 3 nm. Para as medidas, as amostras em formato de pó, foram colocadas em eppendorf (0,5 mg). As medidas foram realizadas na Central Analítica da UFC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios- X

A Figura 13 demonstra o padrão da difração de raios-X das grafites utilizadas. É possível verificar que a formação de pico intenso em torno de $30,86^\circ$ para ambas e um pico menor em torno de $64,42^\circ$ e $64,44^\circ$ para a grafite *flake* e malha pura, respectivamente. Confirmando a natureza cristalina do material de acordo com Peng *et al.* (2016). O pico de difração $2\theta = 30,86^\circ$ corresponde ao plano basal (002) e de espaçamento interplanar igual a $d = 0,336$ nm, valor bem próximo aos relatados por Peng *et al.* (2016) para as amostras de grafite *lumpy* e *flaky*.

Figura 13 – Difratoogramas das amostras utilizadas como matéria prima

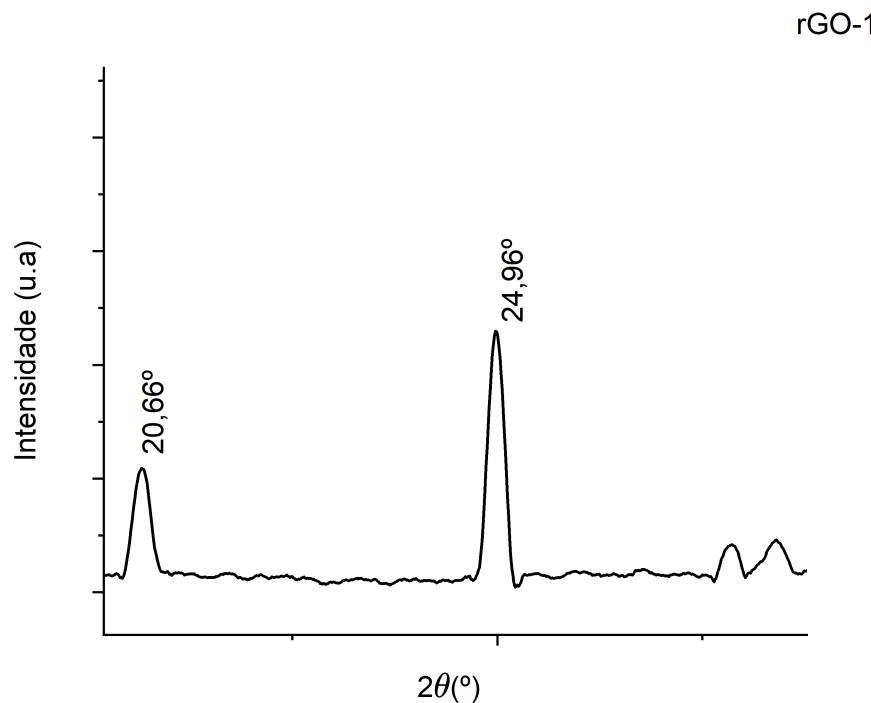


Fonte: Autor (2024)

As Figuras 14 e 15 apresentam os difratogramas do rGO-1, obtido a partir da grafite natural flake, e do rGO-2, a partir da grafite natural pura.

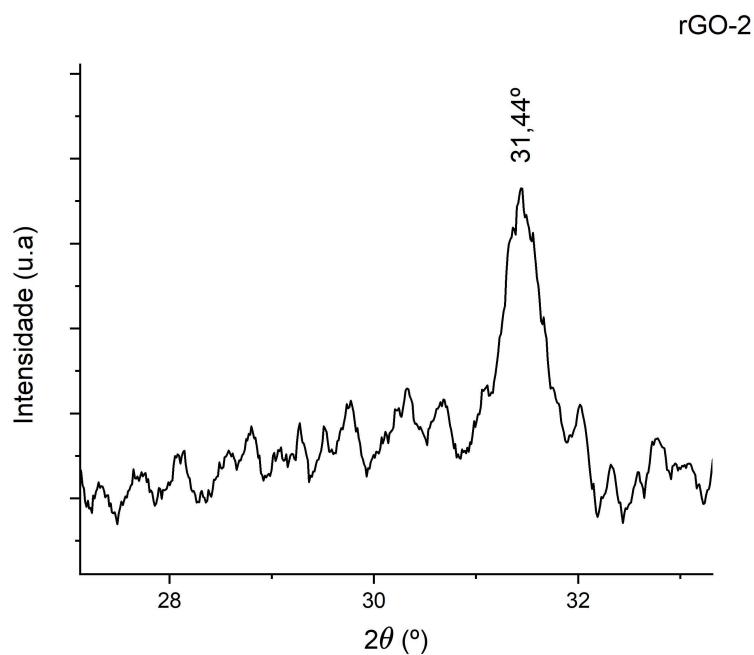
Para o raio-X do rGO-1, é possível notar um pico dominante e amplo em aproximadamente $2\theta = 24,96^\circ$, que de acordo com a lei de Bragg corresponde ao plano (002) e de espaçamento interplanar igual a 0,356 nm. Já para a amostra rGO-2, o pico dominante se encontra em $2\theta = 31,44^\circ$, que corresponde a um espaçamento interplanar de 0,330 nm. Os valores são próximos aos relatos por Oliveira (2018), $d = 0,370$ nm, e Peng *et al.* (2016), $d = 0,352$ nm.

Figura 14 – Difrastrograma da amostra de óxido de grafeno reduzido obtido a partir da grafite natural flake



Fonte: Autor (2024)

Figura 15 – Difrastrograma da amostra de óxido de grafeno reduzido obtido a partir da grafite natural pura

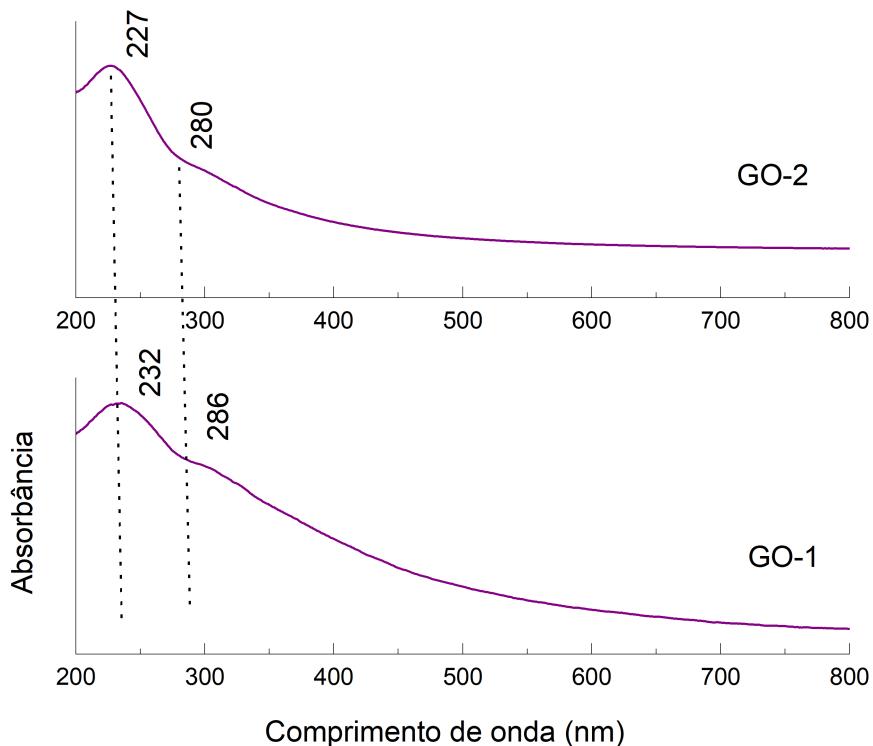


Fonte: Autor (2024)

5.2 Espectroscopia UV/visível

Na Figura 16 são apresentadas as análises de UV-vis para as amostras de GO-1 e GO-2. Nesta, pode-se observar a presença de uma banda em torno de 232 nm para a amostra GO-1 e 227 nm para a amostra GO-2. Esses dois notáveis picos correspondem a presença da conjugação $\pi - \pi^*$ devido as ligações C=C. Já os picos de 286 e 280 nm correspondem as transições n- π^* indicando a presença da carbonila (C=O) (PENG *et al.*, 2016). Os valores das bandas de absorção encontrados são bem próximos aos observados por Oliveira (2018).

Figura 16 – UV-Vis das amostras de GO obtidas via método *Hummers* modificado



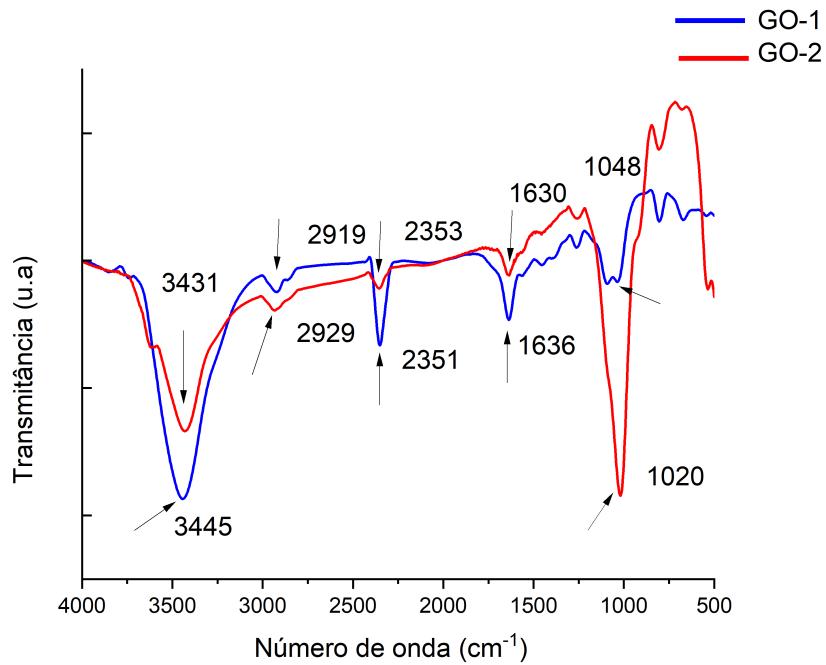
Fonte: Autor (2024)

5.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia FTIR é uma técnica útil de caracterização que permite visualizar a presença de diferentes grupos funcionais no óxido de grafeno, como grupos oxigenados. Os espectros de FTIR para as amostras de GO podem ser visualizados na Figura 17.

A imagem demonstra um pico amplo entre $3445\text{ }cm^{-1}$ para GO-1 e $3431\text{ }cm^{-1}$ para GO-2, que corresponde à vibração de estiramento e flexão dos grupos OH presentes no material. Os picos em torno de 1636 e $1630\text{ }cm^{-1}$ para GO-1 e GO-2, respectivamente, comprovam a

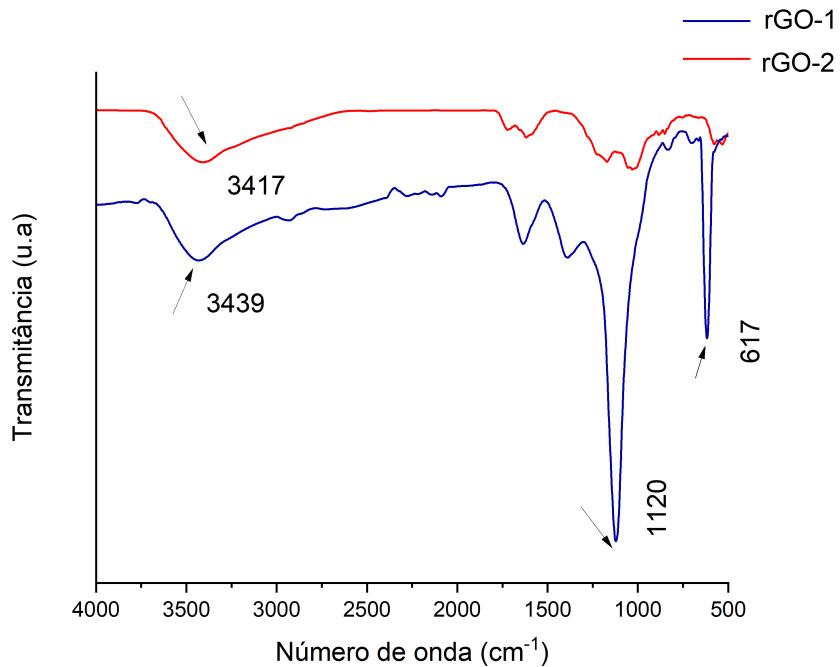
Figura 17 – Espectroscopia Infravermelho das amostras de GO obtidas



Fonte: Autor (2024)

presença do grupo C=C. Os picos de absorção observados, 1048 cm^{-1} para GO-1 e 1020 cm^{-1} para GO-2, são atribuidos à vibração de estiramento do grupo C=O (EMIRU; AYELE, 2017).

Figura 18 – Espectroscopia Infravermelho da amostras de rGO-1 e rGO-2 obtidas



Fonte: Autor (2024)

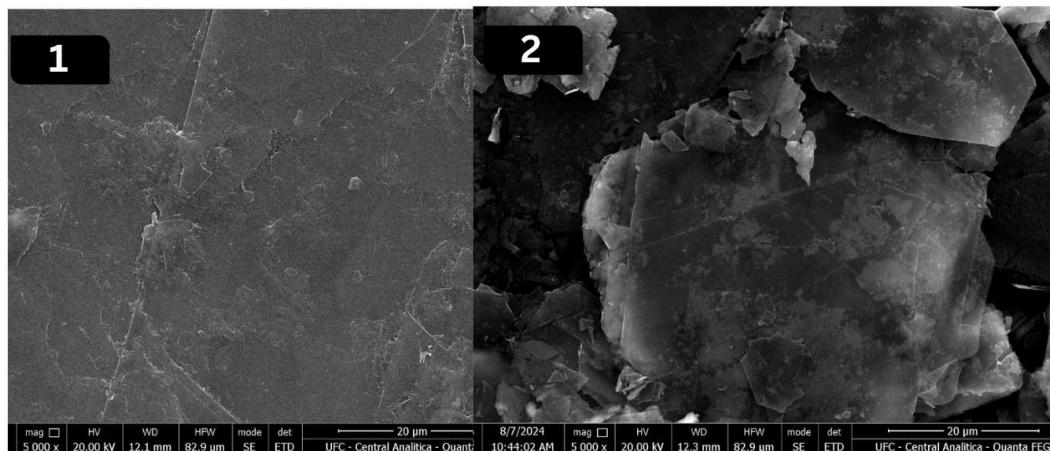
A Figura 18 apresenta a espectroscopia em infravermelho para as amostras de rGO-1

e rGO-2 obtidas. Após a redução química, é possível notar que as intensidades de picos foram diminuídas e algumas até desaparecem. As bandas em torno de 3439 cm^{-1} e 3417 cm^{-1} para rGO-1 e rGO-2 representam as vibrações de estiramento O-H. Para rGO-1, há um aumento de intensidade de pico de vibração de estiramento de C = O em torno de 1120 cm^{-1} , o que possivelmente indica a remoção dos grupos hidroxila e carboxila após o processo de redução com o borohidreto de sódio. Assim, demonstra-se que ocorreu a redução química do grafeno através do uso do agente redutor, borohidreto de sódio. O aparecimento de um pico intenso em torno de 617 cm^{-1} indica que o rGO-1 não foi completamente reduzido, indicando a presença de grupos funcionais. Já para rGO-2, não há surgimento de picos intensos o que demonstra uma falha no processo de redução (PENG *et al.*, 2016) (EMIRU; AYELE, 2017).

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 19 demonstra a estrutura das grafites utilizadas como fonte para a síntese de grafeno. Na figura, é possível observar que a amostra de grafite natural flake (1) possui estruturas em monocamadas e a superfície é mais lisa que a grafite pura malha (2) (PENG *et al.*, 2016).

Figura 19 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das grafites natural utilizadas: Grafite flake (1) e grafite pura malha (2).

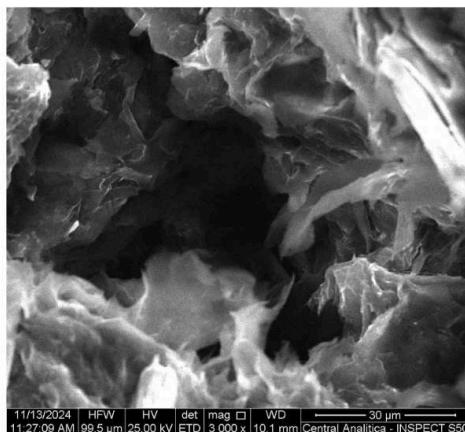


Fonte: Autor (2024)

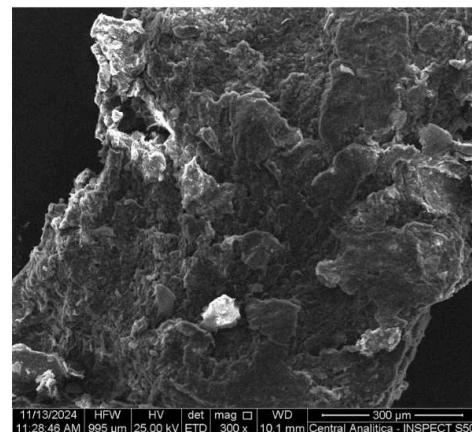
A Figura 20 demonstra a estrutura dos materiais obtidos, GO-1 e GO-2. De modo geral, o óxido de grafeno obtido apresenta estrutura rugosa, indicando a expansão da grafite durante o processo de oxidação e à introdução dos grupos funcionais contendo oxigênio. A imagem 2 apresenta uma lacuna no material GO-2, demonstrado de maneira aprofundada na imagem 1. Tal falha é resultado da não oxidação total do material (SALEEM *et al.*, 2018).

Figura 20 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do GO-1 (3) e (4) e GO-2 (1) e (2) obtidos.

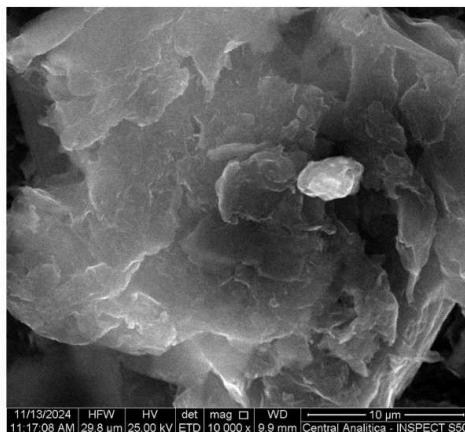
1.



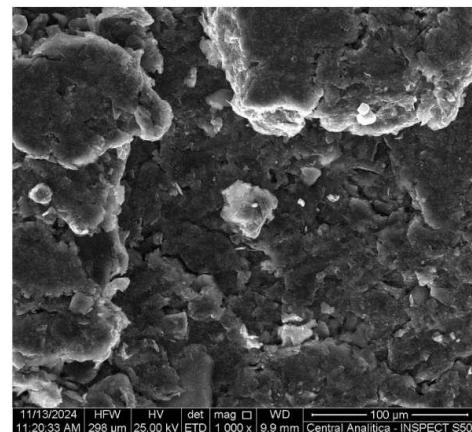
2.



3.



4.



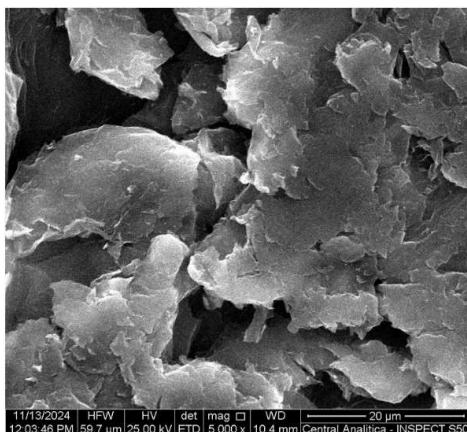
Fonte: Autor (2024)

A Figura 21 demonstra a estrutura dos óxidos de grafeno obtidos rGO-1 e rGO-2.

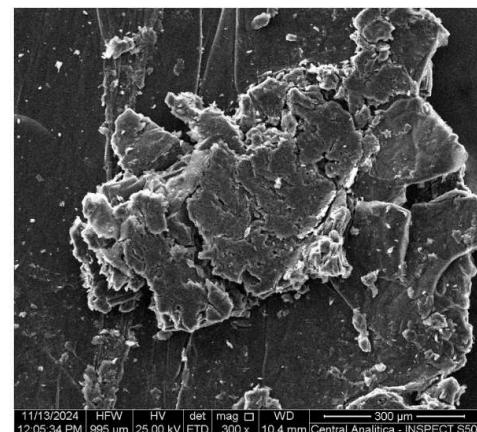
As imagens apresentam a formação do material em multicamadas com formações morfológicas irregulares. A estrutura do rGO-2 (imagens 1 e 2) tem superfície mais lisa que a do rGO-1 (imagens 3 e 4).

Figura 21 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do rGO-1 (3) e (4) e rGO-2 (1) e (2) obtidos.

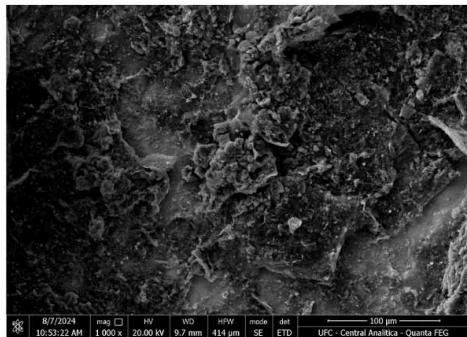
1.



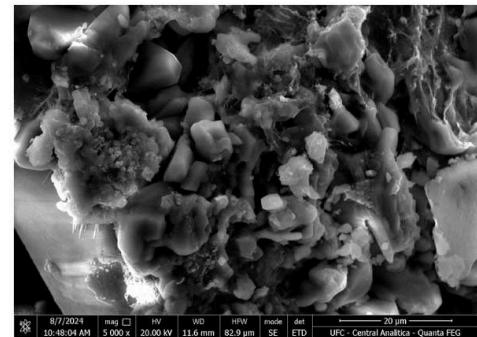
2.



3.



4.



Fonte: Autor (2024)

6 CONCLUSÃO

O óxido de grafeno reduzido sintetizado neste trabalho utilizou duas grafites diferentes através do método de redução química via *Hummers* modificado. Para a validação da obtenção dos materiais desejados, foram realizadas análises de espectroscopia UV-Vis, infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Inicialmente, foi realizada uma análise bibliométrica por meio da programação em R, utilizando o *software Bibliometrix*, de forma a demonstrar a relevância da pesquisa, organizar as fontes e as principais tendências. Sobretudo, o estudo revelou grande interesse sobre o material nas últimas décadas, sua aplicação em células solares e aproveitamento de suas propriedades eletrônicas e ópticas.

As caracterizações de DRX e UV-Vis demonstram que os valores encontrados foram próximos aos relatados na literatura, indicando que as matérias-primas utilizadas podem ser utilizadas em pesquisas futuras, aproveitando a sua potencialidade para uso em dispositivos optoeletrônicos.

Os espectros de FTIR apresentaram a presença dos grupos oxigenados, conforme a literatura consultada, para as amostras GO-1, GO-2 e rGO-1. Foi possível observar que o $NaBH_4$ conseguiu a remoção parcial dos grupos oxigenados no material.

Este estudo contribuiu para a pesquisa em obtenção de grafeno a partir do uso de um método de síntese mais barato e ecológico, como o método *Hummers* modificado, que pode ser uma possibilidade para a produção em larga escala do grafeno, sendo um material promissor para diversas atividades industriais, bem como reduzir os impactos ambientais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o desenvolvimento de pesquisas posteriores, recomenda-se a aplicação do rGO em células solares de forma que se aproveitem suas propriedades ópticas e elétricas, avaliando o seu desempenho e tornando a geração de energia solar mais eficiente e economicamente viável.

Além disso, sugere-se aos futuros pesquisadores a caracterização utilizando a técnica de espectroscopia Raman, pois esta análise permite que as propriedades eletrônicas e vibracionais do grafeno sejam investigadas simultaneamente.

Abaixo citam-se algumas sugestões para a melhoria da pesquisa em síntese de grafeno:

1. Aplicação do material em filmes;
2. Variação nas concentrações do agente redutor ($NaBH_4$);
3. Variação das fontes de grafite utilizadas;
4. Uso de outro agente redutor, tal como ácido ascórbico.

REFERÊNCIAS

- ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. **Open Journal of Composite Materials**, v. 09, p. 207–229, 04 2019.
- ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of graphene oxide (go) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rgo). **Graphene**, Scientific Research Publishing, v. 6, n. 1, p. 1–18, 2017.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010. PMID: 19610631. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr900070d>>.
- AVOURIS, P.; DIMITRAKOPoulos, C. Graphene: synthesis and applications. **Materials Today**, v. 15, n. 3, p. 86–97, 2012. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702112700445>>.
- BELLUCCI, F.; VASQUEZ, H.; CONTI, J. **Panorama Tecnológico Grafeno**. [S.l.], 2021. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/noticias/2021/Grafeno_setorial_2021.pdf>.
- CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. d. O.; SILVA, S. N. da. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, set. 2017. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2437>>.
- CAO, N.; YUAN, Z. Study of reduced graphene oxide preparation by hummers' method and related characterization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 07 2015.
- CASTRO, M. O. de. **Síntese de grafeno pelo método CVD**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2011.
- CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225–229, 2013. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313006891>>.
- CHOI, W.; LEE, J. **Graphene: Synthesis and Applications**. Taylor & Francis, 2011. (Nanomaterials and their Applications). ISBN 9781439861875. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=KAvtWE-qn9IIC>>.
- DAS, S.; SUDHAGAR, P.; KANG, Y.; CHOI, W. Graphene synthesis and application for solar cells. **Journal of Materials Research**, Materials Research Society, v. 29, n. 3, p. 299–319, fev. 2014. ISSN 0884-2914.
- EMIRU, T. F.; AYELE, D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 1, p. 74–79, 2017. ISSN 2314-808X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2314808X16301762>>.
- GEIM, A.; NOVOSELOV, K. The rise of graphene. **Nature**, march, v. 6, p. 183–191, 2007.
- HUMMERS, W. S. J.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>>.

- LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1157996>>.
- MAHMOUDI, T.; WANG, Y.; HAHN, Y.-B. Graphene and its derivatives for solar cells application. **Nano Energy**, v. 47, p. 51–65, 2018. ISSN 2211-2855. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285518301150>>.
- MATTEVI, C.; KIM, H.; CHHOWALLA, M. A review of chemical vapor deposition of graphene on copper. **J. Mater. Chem.**, v. 21, 02 2011.
- MBAYACHI, V. B.; NDAYIRAGIJE, E.; SAMMANI, T.; TAJ, S.; MBUTA, E. R.; KHAN, A. ullah. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100163, 2021. ISSN 2211-7156. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715621000680>>.
- NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society (APS), v. 81, n. 1, p. 109–162, jan. 2009. ISSN 1539-0756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- NOVOSELOV, K. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, p. 837–849, 08 2011.
- NOVOSELOV, K.; FALKO, V.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, p. 192–200, 10 2012.
- OLIVEIRA, G. de S. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2018.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. ISSN 0008-6223. Festschrift dedicated to Peter A. Thrower, Editor-in-Chief, 1972 - 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311008967>>.
- PENG, W.; LI, H.; HU, Y.; LIU, Y.; SONG, S. Characterisation of reduced graphene oxides prepared from natural flaky, lump and amorphous graphites. **Materials Research Bulletin**, v. 78, p. 119–127, 2016. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540816300885>>.
- PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 9–28, 2017. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510716301568>>.
- SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1–7, 2018. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417308027>>.
- SANTOS, V. O. **Efeito do viés geográfico em uma rede neural profunda através da transferência de aprendizado entre as estações de Hanford (EUA) e Petrolina (Brasil)**. Dissertação

(Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2022.

SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 54, 01 2016.

SHIN, H.-J.; KIM, K. K.; BENAYAD, A.; YOON, S.-M.; PARK, H. K.; JUNG, I.-S.; JIN, M. H.; JEONG, H.-K.; KIM, J. M.; CHOI, J.-Y. *et al.* Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 19, n. 12, p. 1987–1992, 2009.

SIBILIA, J. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. VCH, 1988. ISBN 9780895732699. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=BnLOAQAAIAAJ>>.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 64993–65011, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA07626B>>.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642511000442>>.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, p. 2127–2150, 2010.

SOLER, V. M. F. **Fabrication and Characterization of Macroscopic Graphene Layers on Metallic Substrates**. Tese (Doutorado) — Universitat de Barcelona, 2014.

TIWARI, S. V. A. **Advanced Energy Materials**. 1. ed. Wiley-Scrivener, 2014. (Advance Materials Series). ISBN 1118686292,9781118686294. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=899540481c15b8a40d0ce578fca74732>>.

WEI, D. Dye-sensitized solar cells. **International Journal of Molecular Sciences**, Elsevier, v. 11, p. 1103–1113, 2010.

WHITENER, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 46, p. 25–34, 2014. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963514000983>>.

ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. Graphene: Fundamental research and potential applications. **FlatChem**, v. 4, p. 20–32, 2017. ISSN 2452-2627. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452262717300508>>.

ZHOU, M.; ZHAI, Y.; DONG, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 14, p. 5603–5613, 2009. PMID: 19522529. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac900136z>>.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, 2010. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:197062335>>.