

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JÉSSICA SILVA SANTOS

PREPARAÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DE ESFOLIAÇÃO EM FASE
LÍQUIDA E DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES NANOCOMPÓSITOS

São Paulo
2019

JÉSSICA SILVA SANTOS

PREPARAÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DE ESFOLIAÇÃO EM FASE
LÍQUIDA E DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES NANOCOMPÓSITOS

São Paulo

2019

JÉSSICA SILVA SANTOS

PREPARAÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DE ESFOLIAÇÃO EM FASE
LÍQUIDA E DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES NANOCOMPÓSITOS

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de graduação em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof.^aDr.^a Wang Shu Hui

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Santos, Jéssica Silva

Preparação de grafeno através de esfoliação em fase líquida e de filmes finos semicondutores nanocompósitos / J. S. Santos -- São Paulo, 2019.
52 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.grafeno esfoliação filmes I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, que sempre esteve ao meu lado durante minha trajetória e me deu apoio sempre que necessário. Assim como meu pai, já falecido, mas que sempre me incentivou a estudar.

Dedico também aos meus amigos que fiz durante a graduação, em especial à Caroline Melo Andrade e ao Matheus Gusmão, essenciais na minha vida. Dedico ainda à minha amiga de infância, Paula Dias, que me apoiou em todos os momentos, ao longo de mais de 20 anos de amizade.

Por fim, dedico à Professora Wang Shu Hui por todo apoio, paciência e conselhos. Com certeza, foi fundamental para a minha evolução e para a condução e realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Wang Shu Hui, por todo o apoio necessário, pela orientação e pela ajuda durante toda minha iniciação científica e durante todo este trabalho.

Agradeço também ao Satoru e ao Renato que aceitaram participar da minha banca e que contribuíram com seu conhecimento para esta experiência.

Por fim, agradeço a Empresa Nacional Grafite LTDA. por ter doado o grafite bruto utilizado neste trabalho, que possui 99,6% de carbono.

RESUMO

SANTOS, J.S. **Preparação de grafeno através de esfoliação em fase líquida e de filmes finos semicondutores nanocompósitos**. 2019. 52f. Trabalho de formatura. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Grafite em pó, fornecido pela Nacional Grafite LTDA, foi submetido a pré-tratamento térmico usando o solvente orgânico NMP (N-metil-2-pirrolidona). A esfoliação química foi realizada em fase líquida, dispersando o grafite pré-tratado em NMP, seguida por sua centrifugação e filtração. A dispersão filtrada foi concentrada para a preparação dos filmes finos semicondutores nanocompósitos.

Os filmes finos foram caracterizados por espectroscopia Raman, medições de transmitância UV-Vis e medições de resistência elétrica. Os resultados da espectroscopia Raman sugeriram que a esfoliação do grafite foi realizada devido ao deslocamento da banda 2D para frequências mais baixas em relação a 2700 cm^{-1} , enquanto o incremento da relação I_D/I_G , intensidades relativas das bandas D e G, indica uma incidência mais alta de defeitos no plano basal que é indicativo de grafeno e que os "flocos" constituintes nessas amostras são menores do que os observados no grafite original.

Os resultados sugerem que a esfoliação química do grafite na fase líquida é uma alternativa promissora para a produção em larga escala de grafeno com poucas camadas.

Palavras-chave: Grafeno. Esfoliação. Filmes. Grafite.

ABSTRACT

SANTOS, J.S. **Graphene preparation by liquid phase exfoliation and nanocomposite semiconductor thin films.** 2019. 52f. Trabalho de formatura. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Graphite powder, provided by Nacional Grafite LTDA. was subjected to thermal pre-treatment using organic solvent NMP. Chemical exfoliation was carried out in liquid phase by dispersing pre-treated graphite in NMP, followed by centrifugation and filtration. Filtered dispersion was concentrated for the preparation of nanocomposite semiconductor thin films.

The thin films were characterized by Raman spectroscopy, UV-Vis transmittance measurements, and electrical resistance. The results from Raman spectroscopy suggested that the exfoliation of graphite was accomplished, due to the displacement of the 2D band to lower frequencies relative to 2700 cm^{-1} , while the increment of the I_D/I_G ratio, relative intensities of D and G bands, indicates a higher incidence of defects in the basal plane which is indicative of graphene and that the constituent "flakes" in these samples are smaller than those observed in the original graphite.

The results suggest that the chemical exfoliation of graphite in liquid phase is a promising alternative for large scale production of graphene with few layers.

Keywords: Graphene. Exfoliation. Films. Graphite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Nanotecnologia	17
2.2. Grafeno	17
2.3. Esfoliação do grafite para obtenção de grafeno	19
2.4. Produção de filmes finos	22
2.5. Nanocompósitos de grafeno	23
2.6. Principais desafios	24
3. MÉTODOS.....	27
3.1. Pré-tratamento térmico do grafite	27
3.2. Dispersão de grafeno de alta concentração e análise por espectroscopia UV-Vis	27
3.2.1.Procedimento para dispersão	28
3.2.2.Medida de correlação entre concentração e absorbância	30
3.3. Dispersão de grafeno de baixa concentração e análise por espectroscopia UV-Vis.....	31
3.3.1.Procedimento para dispersão	31
3.3.2.Análise da banda com máxima absorbância	32
3.3.3.Análise do pico com máxima absorbância	32
3.4. Preparação da dispersão de grafeno	33
3.5. Preparação da dispersão de grafeno por precipitação e redispersão	34
3.6. Preparação de dispersão dopada de poli (3,4-etilenodioxitiofeno) /poli(estirenosulfonato) (PEDOT/PSS)	34
3.7. Espectroscopia Raman	34
3.8. Preparação de filmes	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Resultados da espectroscopia UV-Vis com alta concentração de grafeno	37
4.2. Resultados da espectroscopia UV-Vis com baixa concentração de grafeno ...	39
4.3. Resultados da espectroscopia Raman	42
4.4. Propriedades elétricas dos filmes	47
5. CONCLUSÕES.....	48
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

A produção de grafeno em larga escala ainda representa desafio tecnológico [1] o que motivou a produção de grafeno a partir de grafite bruto esfoliado em solvente orgânico neste trabalho, que aborda as condições de dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos para a obtenção de nanoplacas de grafeno.

O número de publicações sobre nanocompósitos de grafeno cresceu exponencialmente ao longo dos últimos anos, pois quase não existiam registros antes de 2006, para mais de mil publicações anualmente até 2014. [2]

O grafeno, uma monocamada de átomos de carbono com hibridização sp^2 arranjada numa estrutura bidimensional, tem atraído muita atenção nos anos recentes, devido a suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas excepcionais [3].

O aumento do interesse pelo tema pode ser atribuído ao Prêmio Nobel de Física de 2010, recebido pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, por conta de experimentos com o grafeno e pelo grande destaque da mídia para o material, que foi descrito como “mais forte que diamante, condutor de calor (melhor que qualquer outro material) e, misturado com plástico, superflexível”. [1] Entre as possíveis aplicações de destaque encontram-se telas *touch screen*, painéis de luz e células para captação de energia solar. Além delas, há ainda a produção de semicondutores de grafeno para a fabricação de novos componentes eletrônicos.

Eletrodos de grafeno podem aumentar de 20 a 30% a capacitância de supercapacitores. O fato de apresentar elevada área superficial faz o material um candidato natural para aumentar a capacidade de armazenamento de íons de eletrólito utilizado para fabricação do dispositivo. [4]

Neste trabalho o grafite bruto utilizado foi submetido a pré-tratamento térmico [5] para facilitar a obtenção do grafeno esfoliado com auxílio de

ultrassom em solvente orgânico. Os materiais obtidos foram testados e avaliados no que diz respeito às suas propriedades elétricas (medidas de resistência elétrica de 2 pontas). Além disso, foi realizada a espectroscopia UV-Vis e a espectroscopia Raman para a caracterização dos materiais obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia consiste na investigação e manipulação da matéria em escala nanométrica, isto é, com partículas da ordem de um bilionésimo de metro e abaixo de seu tamanho crítico, tamanho abaixo do qual um material exhibe novas propriedades, não observadas em escala macroscópica.

A nanotecnologia, de forma simplificada, pode ser compreendida como a capacidade de criar novos materiais e produtos a partir de tecnologias que manipulam átomos e moléculas. É ainda ter o controle dos materiais em escala nanométrica, onde os átomos revelam características peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica, entre outros (DURAN, et al., 2006, Apud MELO 2009). [6]

O tema “materiais contendo grafeno” tem atraído muita atenção nos últimos anos devido a suas inúmeras aplicações nos ramos da ciência, tecnologia, medicina, entre outros. Através do uso de nanopartículas semicondutoras é possível melhorar a eficiência de conversão em energia elétrica de células fotovoltaicas. Adicionalmente, estes materiais nanoestruturados podem ser utilizados na indústria aeroespacial devido à sua leveza, propriedades óticas e de blindagem eletromagnética e aumento na resistência mecânica.

2.2. Grafeno

O grafeno é composto apenas por átomos de carbono que estão organizados numa folha plana 2D, com cada átomo de carbono ligado a outros

três átomos de carbono em estrutura hexagonal. Devido à sua rede de hibridização sp^2 apenas, o grafeno possui propriedades térmicas e elétricas interessantes, entre as quais destacam-se: alto módulo de elasticidade (1 TPa), condutividade térmica elevada ($5,1 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), propriedades ópticas (transmite 92,7% da luz incidente) e alta condutividade elétrica ($6 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$) [2].

O grafeno apresenta uma gama de propriedades incomuns, como alta condutividade térmica e alta rigidez mecânica, que rivalizam com os valores observados para o grafite ($3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 1 TPa, respectivamente) e com resistência a fratura comparável à dos nanotubos de carbono, com tipos similares de defeitos. [7]

Um caminho possível para aproveitar essas propriedades para aplicações seria incorporar folhas de grafeno em um material compósito. A fabricação de tais compósitos exige não só que as folhas de grafeno sejam produzidas em escala, mas que elas também sejam incorporadas, e homoganeamente dispersas em diferentes matrizes. [7]

Devido à composição do grafeno, que é composta por carbono de modo homogêneo sem heteroátomos, suas interações com polímeros são limitadas a forças fracas de Van der Waals. Embora fracas, estas forças compõem em maior parte a força interfacial entre grafeno e polímeros comuns, como o polietileno, devido ao contato íntimo e à área de superfície específica muito grande. [2]

O óxido de grafeno (GO) é amplamente utilizado como alternativa ou precursor de materiais de grafeno devido à sua alta dispersibilidade e processabilidade em meio aquoso. As camadas atômicas simples resultantes, material semelhante a grafeno, possuem alta densidade de grupos epóxi e hidroxila em ambos os lados do plano de carbono basal e grupos carboxila ao redor de suas bordas. A Figura 1 mostra o grafeno (a) e o óxido de grafeno (b), nos quais os átomos cinza são carbonos, os vermelhos são oxigênios e os brancos são hidrogênios. [2]

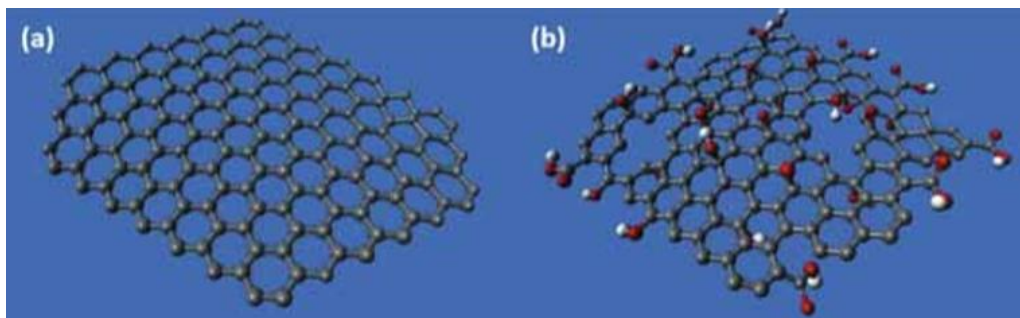


Figura 1. (a). Grafeno **(b).** Óxido de grafeno. [2]

Em contraste com o grafite puro, as folhas derivadas de grafeno em óxido de grafite (folhas de óxido de grafeno) são fortemente oxigenadas, contendo grupos funcionais hidroxila e epóxi em seus planos basais, além de grupos carbonila e carboxila localizados nas bordas da folha. A presença desses grupos funcionais torna as folhas de óxido de grafeno fortemente hidrofílicas, o que permite que o óxido de grafite inche rapidamente e se disperse na água. [7]

2.3. Esfoliação do grafite para obtenção de grafeno

Em relação aos métodos possíveis para a obtenção de grafeno, destacam-se a esfoliação micromecânica, deposição química de vapor associada ou não ao crescimento epitaxial e esfoliação química em fase líquida. [5]

A esfoliação química em fase líquida é uma abordagem muito mais prática para a produção de grafeno de modo escalável e a baixo custo, especialmente através de grafite bruto natural, que é barato e disponível em grandes quantidades. [5]

A esfoliação química em fase líquida consiste na exposição de grafite bruto em conjunto com solvente líquido a uma fonte de energia, que irá promover a sua esfoliação, isto é, a separação dos planos de grafeno do

grafite, ligados por interações de Van der Waals, como mostra a Figura 2 [8]. A fonte de energia mais comum é obtida via ultrassom, em um processo conhecido como sonicação.

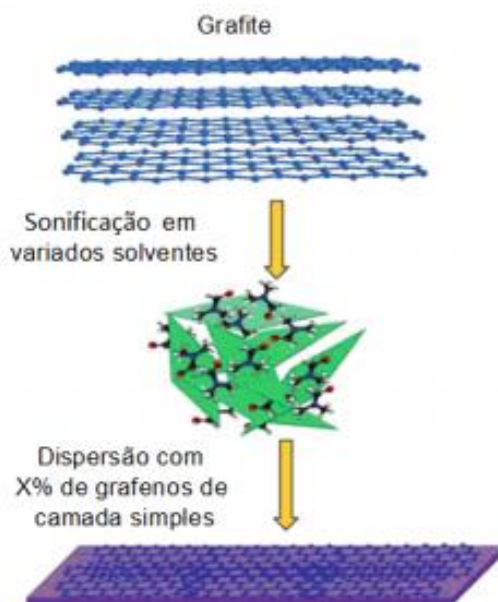


Figura 2. Esfoliação química em fase líquida do grafite. [8]

A esfoliação química em fase líquida permite a obtenção de grandes quantidades de grafeno, isto é, o método é escalável e pode ser obtido grafeno com poucos defeitos [9]. O material obtido permanece suspenso por longos períodos, o que facilita sua utilização e é indicador de sua qualidade. Entretanto, para facilitar a esfoliação, o grafite pode ser submetido a pré-tratamento térmico, que consiste no aquecimento do grafite bruto em solvente líquido seguido de centrifugação. Neste caso, as moléculas de solvente aloca-se entre os planos de grafeno, o que facilita sua separação. O sobrenadante então é retirado e segue para a esfoliação química em fase líquida.

Barwich et al [10] realizaram um estudo no qual foi detectado que normalmente em N-metil-2-pirrolidona (NMP) leva-se cerca de ~ 90 min para atingir uma concentração de 1 mg / ml. No entanto, para o grafite pré-tratado

em NMP, pode ser alcançada a concentração de 1 mg / ml após a sonicação por apenas 1 min.

Ao contrário do pré-tratamento em NMP, o tratamento em água tem a vantagem considerável de que o grafeno produz sedimentos fora da dispersão sob gravidade, facilitando a coleta do pó tratado. No entanto, o grafite pré-tratado com NMP possui concentrações consideravelmente maiores de grafeno, quando eventualmente redisperso em NMP. Sugere-se que o solvente de pré-tratamento possa ser escolhido dependendo dos detalhes da aplicação. [10]

Os métodos de mistura em solução têm sido empregados como uma poderosa estratégia amplamente utilizada em combinação com alto cisalhamento (por exemplo, por sonicação) para uma gama de matrizes comuns de polímeros incluindo poli(álcool vinílico) (PVA), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliuretano (PU) e polianilina (PANI) [2].

Apesar de todas as vantagens, como a estabilidade da dispersão, o uso de surfactantes, o controle da espessura de grafeno multicamada e o longo tempo de sonicação precisam ser considerados. O principal desafio é produzir grafeno esfoliado em fase líquida de maneira estável, contendo poucas camadas (preferencialmente menor que 10). [5]

Em relação à escolha do solvente para a esfoliação do grafite, as dispersões com surfactantes são adequadas para a preparação de compósitos grafeno-polímero, entretanto não são adequadas para a fabricação de filmes de grafeno e podem impactar de maneira significativa nas aplicações elétricas. [5]

A NMP é um excelente solvente para a esfoliação de grafite para produzir grafeno devido à forte interação entre o solvente e o grafeno, o que significa que o estímulo energético para esfoliação e subsequente solvatação é pequeno. É importante ressaltar que as dispersões de grafeno resultantes são estáveis por até 3 meses sem precipitação significativa e consistem principalmente de folhas de grafeno simples a poucas camadas. Nesta pesquisa de trabalho de conclusão de curso, temos dispersões estáveis há

mais de dois anos. Além disso, filmes de grafeno em vidro de quartzo podem ser fabricados pela deposição da dispersão de grafeno resultante em DMF (Dimetilformamida). Portanto, as dispersões de grafeno descritas aqui podem ser usadas para uma ampla gama de aplicações. [5]

2.4. Produção de filmes finos

Os filmes finos de carbono atraem o interesse de cientistas devido às suas estruturas incomuns e suas propriedades. Eles são mais densos, duros e mais resistentes a ataques químicos do que outros hidrocarbonetos ou polímeros carbonáceos [11]. Em relação aos filmes de grafeno, devido às suas características como flexibilidade, alta transmitância e alta condutividade térmica e elétrica, podem ser utilizados como eletrodos transparentes de carbono (ETC), como trilhas condutoras, sensores, entre outras aplicações.

A literatura relata preparação de nanocompósitos de rGO (óxido de grafeno reduzido) com o polímero condutor polianilina (PANI) e com nanofios metálicos de cobre (CuNW) ou prata (AgNW). Os nanocompósitos de rGO/PANI foram obtidos *in situ* em um sistema interfacial líquido/líquido, produzindo filmes finos transparentes e condutores. Diferentes nanocompósitos, com diferentes proporções de rGO1/PANI, foram obtidos. Todos os filmes apresentaram valores de resistência de folha bastante baixos e elevada transparência, em destaque os filmes rGO1/PANI-1/16 e rGO1/PANI-1/32 que mostraram resultados comparáveis aos eletrodos transparentes e condutores convencionais. Através da obtenção de filmes de rGO e CuNW, foi possível ainda preparar outro nanocompósito também na forma de filmes finos, com características de eletrodos transparentes condutores. O filme de rGO neste nanocompósito atuou em duas vertentes diferentes, uma como agente de ponte interligando nanofios isolados para melhorar a condutividade do material e outra como uma película protetora contra oxidação do material metálico. [12]

2.5. Nanocompósitos de grafeno

Os nanocompósitos poliméricos foram propostos como componentes estruturais devido às suas propriedades mecânicas melhoradas, inércia e estabilidade química, além das técnicas de processamento versátil e custo reduzido. Em relação às matrizes elastoméricas e flexíveis, existe ainda contribuição em relação à elasticidade, força, flexibilidade e outras propriedades físicas exclusivas. [2]

Eletrodos de grafeno de larga escala foram utilizados para aplicações industriais com custo e produtividade razoáveis. O óxido de grafeno é conhecido por se tornar altamente condutor após redução química ou redução térmica, ou uma combinação de ambas as técnicas [2]. Os nanocompósitos de óxidos de grafeno e polímeros são potencialmente úteis para a integração em dispositivos eletrônicos se um tratamento eficaz de redução for aplicado, para remoção dos grupos que contêm oxigênio.

Interfaces mecânicas fortes são fundamentais para a fabricação de nanocompósitos resistentes. Os nanocompósitos polímero-grafeno têm a vantagem de aliar alta condutividade térmica, elétrica e mecânica em um único material.

O fator mais importante junto com o aumento da área interfacial específica é o controle da transferência de tensão através da interface, o que pode ser conseguido através de ligação covalente, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals. [2]

A resistência interfacial geralmente controla as propriedades mecânicas finais. Dispersão fina de um componente de reforço determina a alta área específica de interface. Dispersão deficiente e agregação excessiva de carbono na matriz polimérica resultam em uma menor área interfacial, junto a interfaces enfraquecidas, o que leva a propriedades mecânicas pobres.

A intercalação eficiente de camadas de reforço e de matriz pode levar a interações interfaciais mais fortes e a uma melhoria localizada nas propriedades. Assim, uma dispersão e esfoliação uniformes de componentes grafíticos dentro da matriz de polímero são importantes para melhorar o desempenho.

As propriedades mecânicas de um material nanocompósito são julgadas com base no aprimoramento do desempenho, como caracterizado pelo módulo de elasticidade, força elástica, alongamento e tenacidade. É difícil obter um material multicomponente exibindo valores recordes para todos esses fatores devido a mecanismos de reforço conflitantes. Normalmente, os esforços para melhorar uma dessas características mostram um efeito adverso sobre outras propriedades. Muitas aplicações exigem alta resistência, exigindo assim um equilíbrio entre o aumento da resistência mecânica e o módulo elástico.

Numerosas publicações recentes sobre este tópico incluem estudos sobre impressão a jato de tinta de filmes de nanocompósitos com padrões altamente condutivos, nanocompósitos flexíveis de alta performance e blindagem eletromagnética, elastoméricos e condutores. Entretanto, a produção em grande escala de nanocompósitos de grafeno-polímero é raramente mencionada, apesar das inúmeras aplicações prospectivas sugeridas em sensoriamento, permeação de gás, conversão/armazenamento de energia, gerenciamento térmico e outras aplicações eletrônicas.

2.6. Principais desafios

A versatilidade dos nanocompósitos grafeno/polímero indica sua aplicação potencial na indústria automotiva, aeroespacial e eletrônica. Entretanto, há alguns desafios, o primeiro é o custo. [9]

As propriedades dos nanocompósitos dependem fortemente da distribuição espacial de inclusões anisotrópicas. Como resultado de campos de

alto cisalhamento ou alongação, o processamento por fusão tende a produzir morfologia de plaquetas altamente alinhada de cargas semelhantes do que a mistura de solventes. [9]

O principal problema para a adição de propriedades do grafeno aos nanocompósitos é ter um bom controle de dispersão e distribuição das nanofolhas de grafeno. [9]

A morfologia é um grande desafio e, na verdade, é um problema sensível para a integração de componentes de grafeno que, considerando sua flexibilidade e alta proporção, podem ser facilmente dobrados, amassados e enrugados, mesmo se submetidos a modestas forças de cisalhamento. [9]

Algumas técnicas de mistura, tais como alta velocidade de agitação, fluxo de convecção e sonicação podem melhorar a uniformidade da mistura, mas geralmente os impactos negativos associados são ignorados. De fato, estas técnicas de mistura podem separar grandes flocos de grafeno, o que pode ser desfavorável para atingir desempenho máximo em propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do nanocompósito. Algumas técnicas de polimerização e montagem *in situ* são levadas em consideração a fim de solucionar problemas associados à distribuição não homogênea e dispersão grosseira de componentes de grafeno. [9]

Poucos resultados foram relatados na fabricação de nanocompósitos poliméricos com grafeno com resultados satisfatórios. Isto se deve principalmente à inércia química de superfícies gráficas e dificuldades na esfoliação. O grafeno é altamente hidrofóbico e não dispersível na maioria dos solventes orgânicos convencionais, que é outro desafio para o processamento de materiais. As forças de interações entre grafeno e várias matrizes poliméricas são, em geral, muito limitadas também. [9]

Embora o grafeno tenha de longe as melhores propriedades de todos os potenciais componentes de reforço, as opções de ligação são limitadas às forças fracas de van der Waals, interações hidrofóbicas e interações devido a composição de carbono sp^2 homogênea. Portanto, para a melhoria de ligações

interfaciais do grafeno com várias matrizes poliméricas, devem ser consideradas técnicas de obtenção do reforço que resultem em grafeno com superfície e bordas adequadas, além dos grupos funcionais envolvidos. [9]

A condutividade elétrica é muito comprometida para o óxido de grafeno pela cisão de ligações sp^2 , alta concentração de defeitos e oxigênio na superfície. Portanto, para aplicações que exigem a condutividade final dos nanocompósitos poliméricos contendo grafeno, o óxido de grafeno deve ser reduzido através de métodos químicos e térmicos antes, durante e após a fabricação de nanocompósitos. [9]

A condutividade elétrica pode ser restaurada para valores altos, pelo menos 1000 Sm^{-1} , o que já se torna viável para algumas aplicações elétricas. Além disso, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas com a restauração da rede de carbono híbrido sp^2 e a redução de defeitos superficiais. [9]

3. MÉTODOS

A metodologia aplicada a seguir foi baseada na empregada por Ou *et al*, 2013 [5]. O método utilizado consiste no pré-tratamento térmico do grafite e sua posterior esfoliação e sonicação em solvente orgânico.

Neste trabalho, foi utilizado grafite proveniente da Empresa Nacional Grafite LTDA., 99,6% de carbono. A partir do grafite bruto, foi elaborada uma curva padrão de dispersão e a banda de absorção do grafeno foi analisada.

Para a elaboração de uma curva padrão de dispersão foi utilizada a espectroscopia UV-Vis ($\lambda=400\text{nm}$ até $\lambda=800\text{nm}$) e dispersões contendo alta concentração de grafite esfoliado.

Para a análise da banda de absorção do grafeno e a sua máxima absorbância foi utilizada a espectroscopia UV-Vis ($\lambda=200\text{nm}$ até $\lambda=800\text{nm}$) com baixa concentração de grafeno.

3.1 Pré-tratamento térmico do grafite

O pré-tratamento térmico foi realizado em todas as amostras antes de preparação da dispersão. No processo, o grafite (9g) é adicionado a NMP (50ml) em um balão de reação e o balão é selado. A mistura resultante é submetida a aquecimento em banho de óleo a 200°C por 20 horas. Após o tratamento, a mistura foi resfriada e filtrada. O precipitado foi lavado com 150 ml água destilada e 100 ml de etanol absoluto e seco em uma estufa a vácuo a temperatura ambiente até massa constante (rendimento = 99,2%).

O mesmo processo de pré-tratamento térmico do grafite foi realizado com sucesso em quantidades maiores de grafite. Neste caso, foi realizado aquecimento do grafite em NMP ou em NMP contendo 1,0 % de PVP (polivinilpirrolidona) ($M_w=10^6$ g/mol) a 200 °C. Neste processo, 50g de grafite

são adicionados a 300 ml de NMP ou NMP-1% de PVP em um balão de reação e o balão é selado. A mistura resultante é submetida a aquecimento em banho de óleo a 200°C por 20 horas. Após o tratamento, a mistura foi resfriada e filtrada. O precipitado foi lavado com 600 ml água destilada e 400 ml de etanol absoluto e seco em uma estufa a vácuo a temperatura ambiente até massa constante (rendimento = 99,2 %).

3.2 Dispersão de grafeno de alta concentração e análise por espectroscopia UV-Vis

3.2.1 Procedimento para dispersão

A dispersão de alta concentração de grafeno em solução NMP/PVP (100ml/10mg) foi preparada. A amostra apresenta concentração inicial de 20mg/ml e foi suspensa por 15 minutos utilizando o agitador orbital (vortex, 2800 rpm) em intervalos de 20s. Em seguida, foi submetida a banho ultrassônico já aquecido a 60°C por 60 minutos. A amostra foi retirada em intervalos de 10 minutos e foi verificado se houve deposição. Em caso afirmativo, foi necessário redispersar com o agitador orbital durante 5 minutos.

A Tabela 1 contém os horários e tempos de tratamento nos 60 minutos iniciais a que a amostra foi submetida a banho de ultrassom.

Como ocorreu deposição após 60 minutos iniciais de banho de ultrassom, foram adicionados 2 ml de solução NMP/PVP (100ml/10mg) à amostra e o processo de ressuspensão foi efetuado. A Tabela 2 contém os horários e tempos de tratamento da amostra para a ressuspensão.

Tempo	Equipamento	Aspecto
5 minutos	Agitador	Não ocorreu deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não ocorreu deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não ocorreu deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não ocorreu deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não ocorreu deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual

Tabela 1. Equipamentos e tempos em que a amostra foi submetida a tratamento durante os 60 minutos iniciais de banho de ultrassom.

Tempo	Equipamento	Aspecto
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual

Tabela 2. Equipamentos e tempos em que a amostra foi submetida ao banho de ultrassom.

Como ocorreu deposição, foi adicionado 1ml de solução NMP/PVP (100ml/10mg) à amostra e o processo de ressuspensão foi efetuado novamente. A Tabela 3 contém os horários e tempos de tratamento da amostra para efetuar a ressuspensão.

Tempo	Equipamento	Aspecto
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Pequena precipitação
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual

Tabela 3. Equipamentos e tempos em que a amostra foi submetida ao banho de ultrassom.

Após todo este processo de ressuspensão, o material foi mantido em banho de ultrassom em um período de cerca de 220 horas. Durante todo o período de análise e elaboração do trabalho, a solução manteve-se em suspensão, isto é, um aspecto desejado para a condução dos estudos.

3.2.2 Medida de correlação entre concentração e absorbância

A cubeta de vidro para espectroscopia UV-Vis na faixa de 400nm a 800nm foi preparada para abrigar transferências quantitativas, isto é, com o auxílio do espectrofotômetro foi medida a absorbância da solução NMP/PVP (100ml/10mg), utilizada como referência. As amostras possuem concentrações entre 0,1 mg/ml e 0,01 mg/ml. Em seguida, descartou-se a solução presente na cubeta, a fim de que o recipiente abrigasse a dispersão de grafite esfoliado de concentração inicial de 12,5 mg/ml. Foram realizadas transferências quantitativas da solução NMP/PVP (100ml/10mg) para a cubeta, enquanto retirava-se volume equivalente da dispersão de grafite esfoliado. Após cada diluição quantitativa, as medidas de absorbância da dispersão de grafite esfoliado foram realizadas através do espectrofotômetro.

Para efetuar o tratamento de dados, foi utilizado o software "Origin 8.0". Durante a espectrofotometria há intenso espalhamento de luz (ruído). Através

da ferramenta “smoothing” do software “Origin 8.0” é possível obter a curva suavizada, isto é, o espectro sem ruído.

Para corrigir os valores de base de intensidade é necessária a criação da linha de base em cada curva suavizada, de modo a tornar possível comparações entre elas. Então, foi feita uma estimativa do ponto inicial e final do espectro (pontos mínimos) e a partir destes pontos a linha de base foi criada.

Desta maneira, pode-se determinar a medida de correlação entre concentração (mg/ml) e absorvância (u.a) de cada amostra para um comprimento de onda fixo (550 nm).

3.3. Dispersão de grafeno de baixa concentração e análise por espectroscopia UV-Vis

3.3.1 Procedimento para a dispersão

A dispersão de baixa concentração de grafeno em solução NMP/PVP (100ml/10mg) foi preparada. A amostra apresenta concentração inicial de 0,1 mg/ml e foi suspensa em intervalos de 20s, por 5 minutos, utilizando o agitador orbital (vortex, 2800 rpm). Em seguida, foi submetida a banho ultrassônico já aquecido a 60°C por 90 minutos. A amostra foi retirada em intervalos de 10 minutos e foi verificado se houve deposição. Em caso afirmativo, foi necessário redispersar com o agitador orbital.

A Tabela 4 contém os horários e tempos de tratamento nos 90 minutos iniciais a que a amostra foi submetida a banho de ultrassom.

Tempo	Equipamento	Aspecto
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Deposição eventual
5 minutos	Agitador	Não houve deposição
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual
10 minutos	Ultrassom	Diluição eventual

Tabela 4. Horários, equipamentos e tempos em que a amostra foi submetida a tratamento durante os 90 minutos iniciais de banho de ultrassom.

3.3.2. Análise da banda com máxima absorbância

A cubeta de quartzo para espectroscopia UV-Vis na faixa de 200nm a 800nm foi preparada para abrigar transferências quantitativas, isto é, com o auxílio do espectrofotômetro foi medida a absorbância da solução NMP/PVP (100ml/10mg) utilizada como referência. Em seguida, descartou-se a solução presente na cubeta, a fim de que o recipiente abrigasse a dispersão de grafite esfoliado de concentração inicial de 0,1 mg/ml. Foram realizadas transferências quantitativas da solução NMP/PVP (100ml/10mg) para a cubeta, enquanto retirava-se volume equivalente da dispersão de grafite esfoliado. Após cada diluição quantitativa, as medidas de absorbância da dispersão de grafite esfoliado foram realizadas através do espectrofotômetro.

Para efetuar o tratamento de dados, foi utilizado o software “Origin 8.0”. Durante a espectrofotometria há intenso espalhamento de luz (ruído). Através da ferramenta “smoothing” do software “Origin 8.0” é possível obter a curva suavizada, isto é, o espectro sem ruído.

3.4 Preparação de dispersão de grafeno

A 400 ml de NMP foram adicionados 4g de grafite pré-tratado termicamente, formando uma dispersão a 10mg/ml inicial em NMP. A mistura foi mantida por pelo menos 200 horas em banho de ultrassom, centrifugada a 3500rpm/30min e o sobrenadante foi filtrada por membrana de vidro 0,7 μ m. A dispersão resultante de mG_NMP (grafeno multicamada em N-metil-2-pirrolidona) é guardada na geladeira.

Para a determinação da concentração, foram coletadas duas amostras de 3ml e submetidas a evaporação para a determinação da quantidade de sólido residual. As amostras foram evaporadas a 180 °C por 15h sobre placa de aquecimento, seguido por aquecimento em estufa a vácuo a 120°C por 4h. Antes de pesar as amostras elas foram mantidas em dessecador a temperatura ambiente por 8h, tendo sido obtido a concentração de 5,25 \pm 0,35 mg/ml.

3.5. Preparação de dispersão de grafeno por precipitação e redispersão

A 10 ml de mG_NMP foram adicionados 300 μ L de solução de polietilenoimina (PEI) em isopropanol (iPOH) a 1mg/ml. Ocorre separação de fases, o sobrenadante foi removido após centrifugação (2500 rpm/10min) e o precipitado foi lavado com 3 ml de iPOH, e o procedimento foi repetido 3x. O precipitado resultante foi, então, redisperso em 5 ml de solução 1M de ácido acético (HAc) em iPOH. Para ajudar na redispersão foram adicionados sucessivamente 40 μ L de solução de PEI em iPOH 1mg/ml (3x, totalizando 120 μ L) e 40 μ L de HAc (seguidos de 20 μ L, e 40 μ L totalizando 100 μ L). As concentrações finais de mG (grafeno multicamada) e PEI são de 10,6 mg/ml e 0,084 mg/ml, respectivamente. Esta dispersão foi utilizada para a preparação dos filmes compósitos com poli(3,4-etilenodioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT/PSS).

3.6. Preparação de dispersão dopada de poli(3,4-etilenodioxítiofeno)/poli(estireno sulfonato) (PEDOT/PSS)

O produto comercial denominado PEDOT/PSS de alta condutividade fornecido pela Sigma-Aldrich foi utilizado neste trabalho. Esta dopagem melhora o desempenho do PEDOT/PSS [13]. A dispersão coloidal PEDOT:PSS é tratada com dimetilsulfóxido (DMSO), o qual é adicionado numa proporção final de 20% em volume. A mistura é homogeneizada em banho ultrassônico (40KHz/60W) por 15 minutos. A presença do DMSO possibilita a separação dos polímeros PEDOT e PSS que apresentam interação eletrostática entre si, deixando o filme formado da dispersão coloidal mais ativado para o fluxo de portadores de carga [13].

3.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz, isto é, na diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada, o que permite diferenciar espécies químicas. Nos compostos grafíticos, a banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) é característica de todos os materiais carbonosos com hibridização sp^2 . A banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) se origina do fenômeno de dupla ressonância e é, em geral, associada à concentração de defeitos de borda, portanto sua intensidade pode ser associada às dimensões das folhas de grafeno. A banda 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) é em parte o modo de vibração de segunda ordem da banda D [8].

Neste trabalho foram analisadas as razões entre as intensidades das bandas características de materiais grafíticos: I_D/I_G e I_{2D}/I_G , o que torna possível estimar o número de camadas de grafeno e os defeitos originados pelo pré-tratamento térmico. O equipamento utilizado neste trabalho possui as

seguintes especificações: WITEC, Confocal Raman Microscope Alpha300 R, laser verde, 532 nm; 45 mW.

3.8. Preparação de filmes

Os filmes com o grafite esfoliado em solvente orgânico foram preparados a partir de solução contendo PEDOT:PSS com DMSO. A dispersão PEDOT:PSS com DMSO foi preparada a partir da dispersão coloidal PEDOT:PSS, adicionando-se 20% em volume de DMSO. Então, a solução passou por banho de ultrassom por 60 minutos, para que houvesse mistura e que se tornasse homogênea. A mistura foi depositada em lâminas de vidro para a preparação dos filmes finos semicondutores.

Houve adição de DMSO para a separação dos polímeros PEDOT e PSS, que possuem interação eletrostática entre si, deixando o filme formado da dispersão coloidal mais ativado para o fluxo das partículas portadoras de carga.

Os Filmes 1, 2, 3 e 4 foram depositados com a solução PEDOT/PSS (cod 739332) (11 mg/ml) + DMSO, juntamente a mG em NMP (5,3 mg/ml). Primeiro, PVOH foi depositado (100 μ L) a fim de melhorar a adesão da solução à lâmina, que foi seca a 100 °C/20 min. Depois, a solução contendo mG em NMP foi depositada e seca a 120°C/20 min. Este processo de deposição de solução e secagem foi repetido por duas vezes, com 120 μ L totais de solução.

As amostras continham composições distintas, com valores decrescentes de mG, a fim de verificar as condições de preparação e deposição em uma solução com diferentes teores de mG em NMP, associado à PEDOT/PSS com DMSO.

A Tabela 5 contém as concentrações das soluções utilizadas para a elaboração dos filmes semicondutores.

Filme	PEDOT/PSS (11 mg/ml) + DMSO	mG em NMP (5,3 mg/ml)	% mG
1	0,7	0,5	30,08
2	0,8	0,34	20,38
3	0,9	0,17	10,21
4	1	0,09	5,14

Tabela 5. Concentrações e características dos Filmes 1, 2, 3 e 4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os grupos funcionais cromóforos de um material absorvem luz em um comprimento de onda particular, portanto medidas de luz absorvida por amostras utilizando espectrofotômetro podem ser utilizadas para identificar e/ou caracterizar um material. Usando espectrofotometria UV-Vis, foram obtidos espectros cujas absorbâncias para concentrações específicas foram caracterizadas.

4.1 Resultados da espectroscopia UV-Vis com alta concentração de grafeno

As amostras iniciais continham grafite pré-tratado, sonicado e suspenso em solução NMP/PVP (100ml/10mg) com concentração inicial de 12,5 mg/ml. A solução obtida não apresentou estabilidade por um longo período de tempo, o que é um indício de que havia grafeno com muitas camadas na amostra.

Foram obtidas curvas de absorvância na região do UV-Vis ($\lambda=400\text{nm}$ até $\lambda=800\text{nm}$), após sucessivas diluições efetuadas a partir desta mesma solução com a finalidade de se obter a curva padrão do grafite esfoliado, que contém a relação entre a absorvância e a concentração. Abaixo, na Figura 3, os espectros originais da amostra.

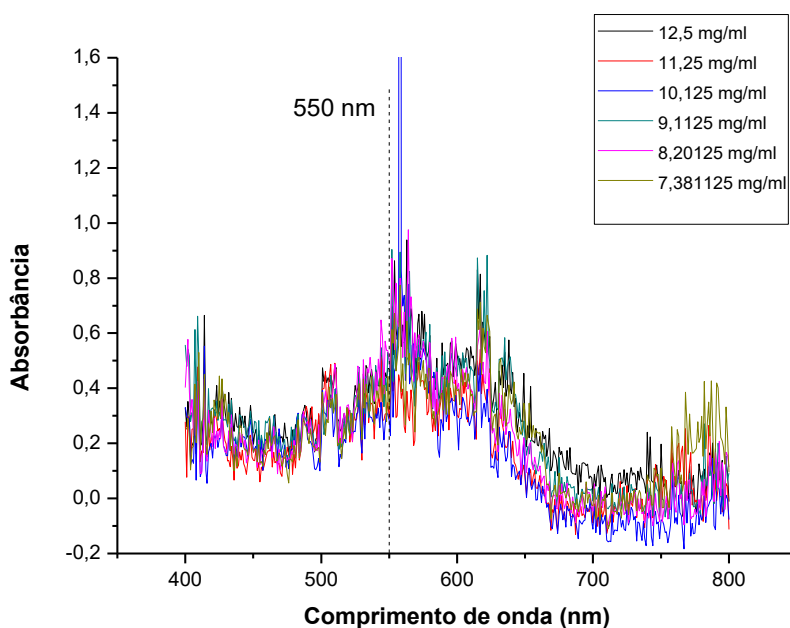


Figura 3. Espectros originais das amostras que contém grafite esfoliado.

A partir dos valores de absorvância em um comprimento de onda fixo (550nm) para cada concentração e após suavização, obteve-se a curva padrão, apresentada no Gráfico 1:

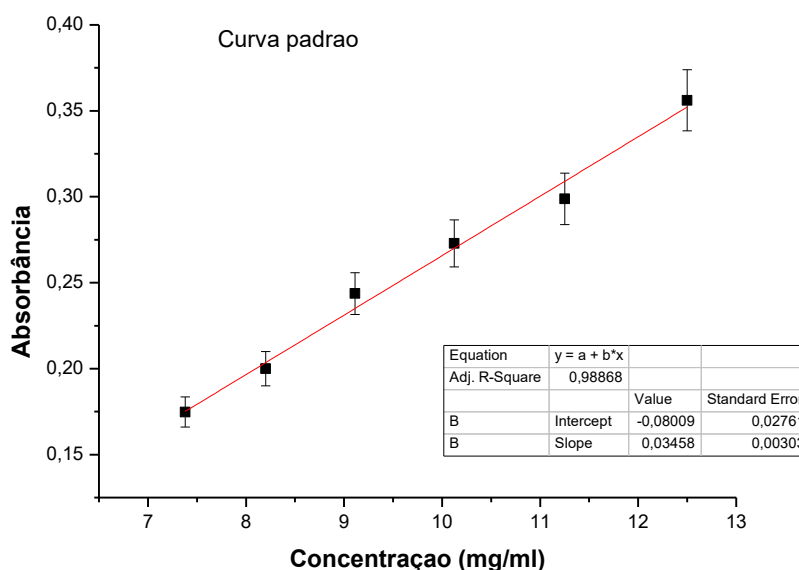


Gráfico 1. Curva padrão da amostra que contém grafite esfoliado.

Foi realizada espectroscopia na região UV-Vis em todas as soluções sucessivamente diluídas de modo quantitativo. Através dela, é possível verificar a interação das ondas eletromagnéticas luminosas com o material analisado.

A curva padrão obtida para o grafite esfoliado (gráfico 1) mostra que há uma forte correlação linear positiva entre a concentração (mg/ml) e a absorbância (u.a.) das soluções obtidas através de diluições sucessivas ($R^2 = 0,98868$), conforme a Lei de Lambert-Beer: $A = l \cdot \alpha \cdot c$, onde 'A' é a absorbância, 'l' é o caminho óptico (cm), 'c' é a concentração (mg/ml) e ' α ' é o coeficiente de extinção em ml/mg.cm. [8]

O coeficiente de extinção da amostra pode ser determinado pelo coeficiente angular da curva padrão obtida [8]. O coeficiente de extinção obtido neste trabalho foi de 0,03458 ml/mg.cm.

4.2. Resultados da espectroscopia uv-vis com baixa concentração de grafeno.

Foi realizada a espectroscopia uv-vis na faixa de 200nm – 800nm. As Figuras 4 e 5 contêm os espectros originalmente obtidos. A Figura 4 contém os espectros originais com a banda de 270nm em evidência:

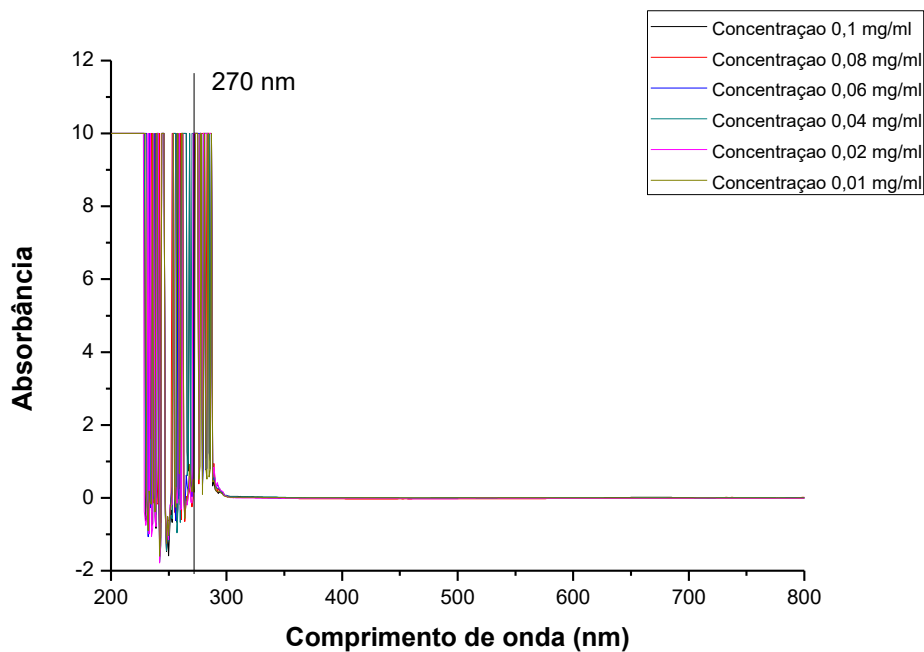


Figura 4. Espectros originais da amostra que contém grafite esfoliado e sonicado.

A Figura 5 contém os espectros originais na faixa de 300 nm – 650 nm:

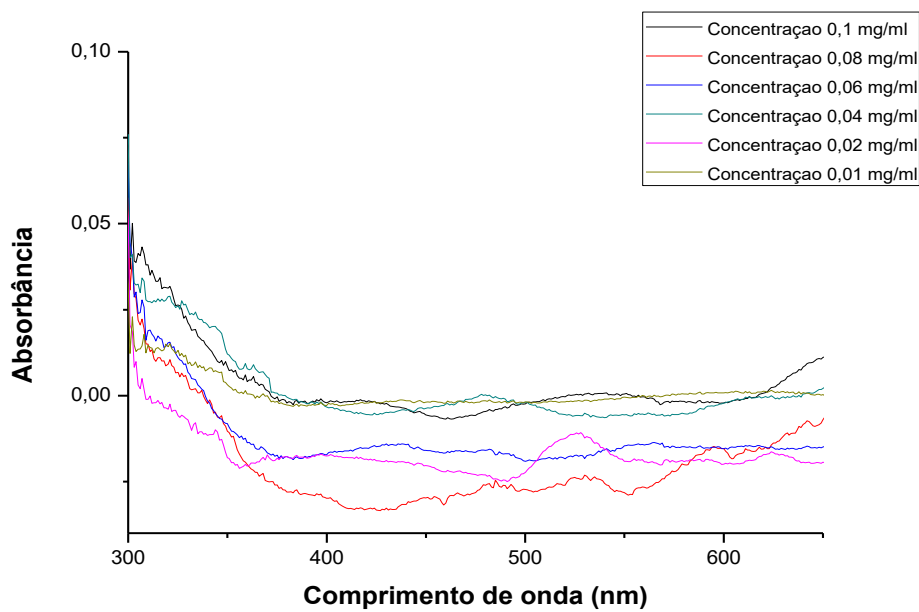


Figura 5. Espectros originais da amostra que contém grafite esfoliado e sonicado.

Para a remoção do ruído, foi aplicado o “*smoothing*”. A Figura 6 apresenta as curvas suavizadas.

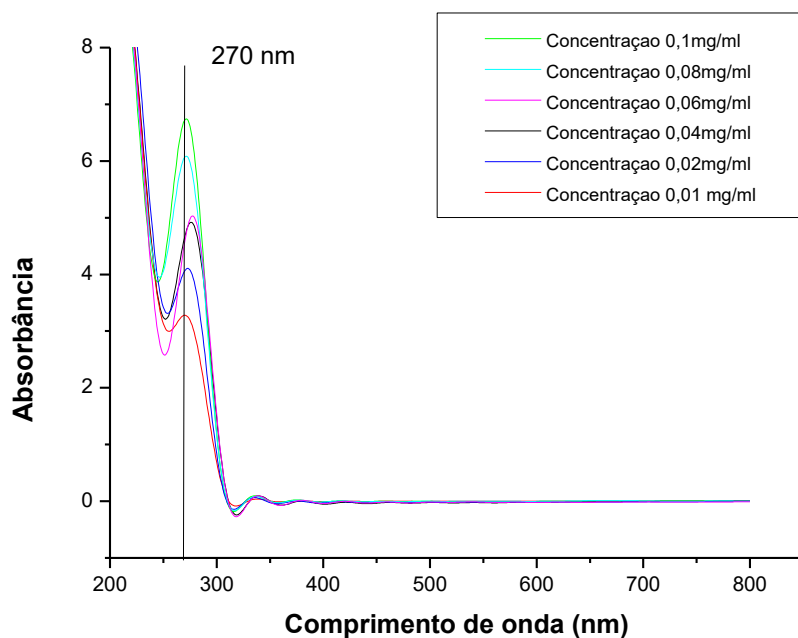


Figura 6. Espectros após suavização

Em todas as curvas obtidas na Figura 6, o pico de máxima absorvância obtido estava próximo de 270nm, o que é um indicativo de que esta banda é característica do grafeno. Além disso, para $\lambda=270\text{nm}$, os valores de absorvância, em unidade arbitrária, aumentam com a concentração de grafeno da solução. Observa-se, entretanto, que os valores de absorvância para todas as amostras são muito elevados ($A > 1$), portanto seria necessário fazer maiores diluições para a observação quantitativa ($A < 1$) desta banda.

Na literatura, há registro de que a banda próxima a 280nm encontrada é resultado de uma excitação coletiva dos elétrons π polarizados ao longo dos planos dos grafenos [8], isto é, transição $\pi-\pi^*$ nas ligações C=C do grafeno [9].

Neste trabalho, o pico de máxima absorvância obtido em ambas amostras (Figuras 4 e 5) está localizado por volta de 270nm, valor razoável se comparado ao encontrado na literatura.

4.3. Resultados da espectroscopia Raman

A Figura 7 apresenta o espectro referente à amostra que contém grafite bruto da empresa Nacional Grafite LTDA.

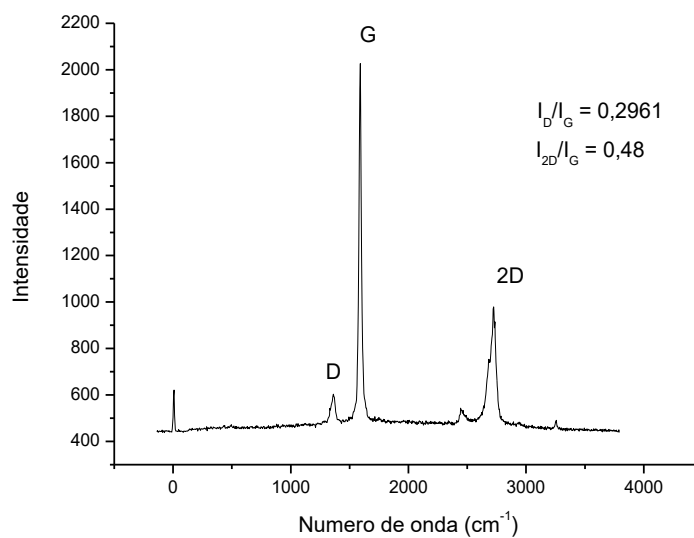


Figura 7. Espectro Raman da amostra que contém grafite bruto fabricado pela empresa Nacional Grafite LTDA.

A Figura 8 apresenta o espectro referente à amostra que contém grafite pré-tratado da empresa Nacional Grafite LTDA.

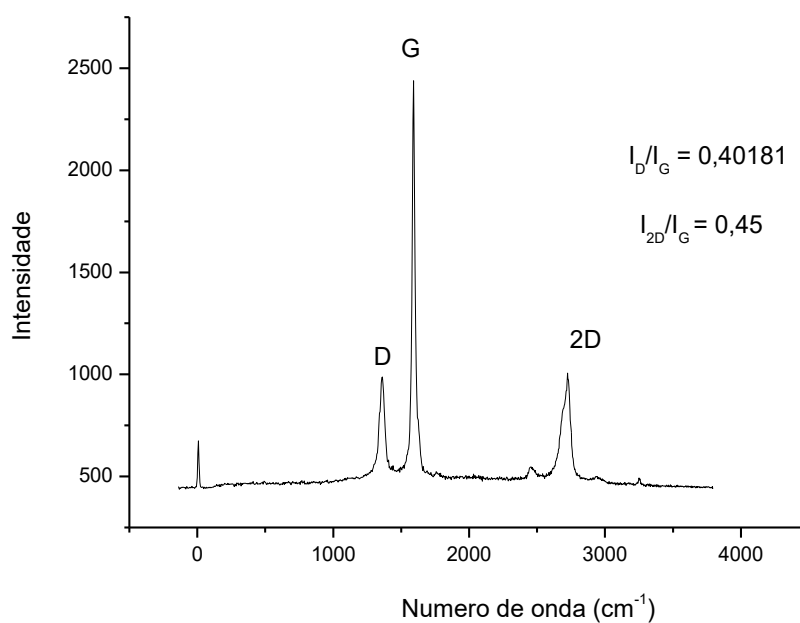


Figura 8. Espectro Raman da amostra que contém grafite pré-tratado da Nacional Grafite LTDA.

As amostras possuem uma banda G bem definida ($\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$), uma pequena banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), se comparada à banda G e a banda 2D (2700 cm^{-1}). Estas bandas são características de materiais gráfiticos com uma relativamente pequena intensidade da banda D, o que indica que o pré-tratamento não resulta em danos em larga escala para o plano basal do grafeno, como descrito na literatura. As amostras pré-tratadas termicamente apresentaram uma maior razão I_D/I_G que as amostras que contém grafite inicial, sugerindo que a média dos tamanhos dos “flakes” diminuiu, como era esperado. [14]

Houve aumento da razão I_D/I_G na amostra que contém grafite da Nacional Grafite LTDA. pré-tratado termicamente, em relação ao grafite bruto.

As razões I_{2D}/I_G de 3,31, 1,56 e 0,54 correspondem a mono, bi e grafeno multi-camada, respectivamente, com base na literatura analisada. A intensidade do pico 2D no grafeno de uma camada é maior e o pico é mais alongado que os picos correspondentes ao grafeno de duas e de mais camadas [9].

Neste trabalho, as razões I_{2D}/I_G encontradas em todas as amostras indicam que há presença de grafeno de muitas camadas.

A dispersão utilizada para a preparação dos filmes compósitos também foi analisada e o seu espectro Raman é mostrado na Figura 9.

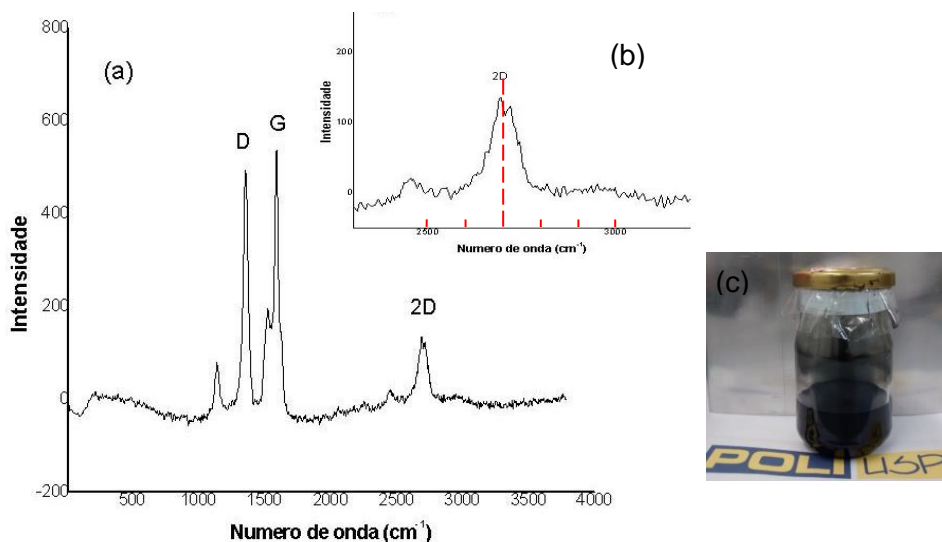


Figura 9. Resultados da dispersão de grafeno. (a) Espectro Raman de uma camada depositada sobre vidro; (b) detalhe do espectro Raman com a absorção atribuída a 2D, faixa 2300-3200 cm^{-1} ; e (c) foto da dispersão de grafeno que originou o filme.

A análise da Figura 9 mostra que os picos D e G possuem praticamente a mesma intensidade. Em comparação com a literatura, os resultados do pré-tratamento térmico podem ser observados, conforme imagens de SEM (A) do pó de grafite inicial e pós gráficos pré-tratados em (B) água e (C) NMP (Figura 10). [10]

O grafite inicial consiste em flocos bem definidos com um tamanho lateral típico de $\sim 500 \mu\text{m}$, que está em forte contraste com os pós pré-tratados que estão cheios de flocos menores e mal definidos, nestas imagens (Figuras 10B e 10C). [10]

Na figura 10D, os espectros Raman dos pós pré-tratados são comparados com os do grafite inicial. Todos três pós mostram uma banda G bem definida ($\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$), uma pequena banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e a chamada banda 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Essas bandas são características de materiais gráficos com a intensidade relativamente pequena da banda D, indicando que o pré-tratamento não resultou em danos em grande escala ao plano basal. [10]

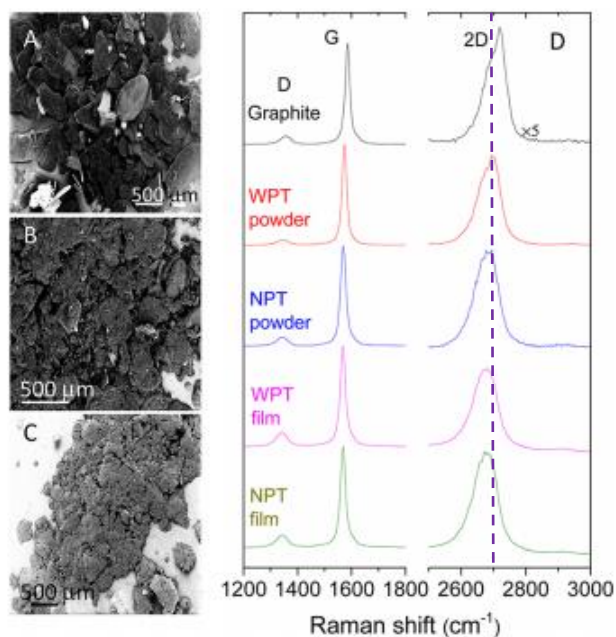


Figura 10. (A) pó de grafite bruto (B) pó pré-tratado em água (C) pó pré-tratado com NMP (D) Espectro Raman do pó de grafite inicial, pó pré-tratado em água, pó pré-tratado em NMP e filmes filtrados a vácuo preparados a partir de dispersões feitas por sonicção dos pré-tratados em NMP. [10] A linha tracejada foi acrescentada para enfatizar o deslocamento do pico 2D em função da redução da espessura das partículas.

A faixa 2D do pó do pré-tratado em água é semelhante à do grafite, com evidência clara do deslocamento, sugerindo que o pó consiste em principalmente grafite com pequenas quantidades de grafeno reagregado. No entanto, o pó pré-tratado em NMP tem um pico 2D mais simétrico com pouca evidência do deslocamento do pico de grafite. De fato, esse pico se assemelha mais aos observados para flocos de grafeno de poucas camadas. Isto sugere novamente que o NMP proporciona um pré-tratamento mais eficaz, e o pó resultante consiste em uma proporção maior de grafeno reagregado. Deve notar-se que ambos os pós apresentaram uma maior razão D:G do que o pó inicial, sugerindo que o tamanho médio dos flocos diminuiu, como seria de esperar. [10] Comparando a Figura 9, que contém o espectro Raman obtido experimentalmente, pode-se concluir que o tamanho médio dos flocos de grafeno diminuiu em relação ao material inicialmente analisado.

4.4. Propriedades elétricas dos filmes

As propriedades elétricas dos filmes semicondutores foram medidas através da resistência de 2 pontas. A partir destes valores, a condutividade, a resistividade e a resistência de folha foram calculadas.

Considerou-se que os filmes possuíam comprimento de 2,2 mm e espessura de $5 \cdot 10^{-5}$ mm para que tais medidas elétricas fossem realizadas.

A Tabela 6 contém os resultados de medidas de resistência, resistividade, condutividade e resistência de folha para cada um dos filmes.

Filme	% mG	Resistência (k Ω)	Restividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade (S.cm ⁻¹)	Condutividade (S.m ⁻¹)	Resistência de folha (Ω/\square)
1	30,08	61	0,93	1,08	108	185.773
2	20,38	194	2,95	0,34	34	590.818
3	10,21	269	4,10	0,24	24	819.227
4	5,14	60	0,91	1,09	109	182.727

Tabela 6. Propriedades elétricas dos filmes produzidos.

Nota-se, através da Tabela 6, que não existe correlação entre as resistividades nas faixas de concentração de mG analisadas, isto é, o desvio padrão é consideravelmente alto (1,58) para estas amostras. No Gráfico 2 é possível observar a oscilação entre a % mG do filme e a medida de resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$).

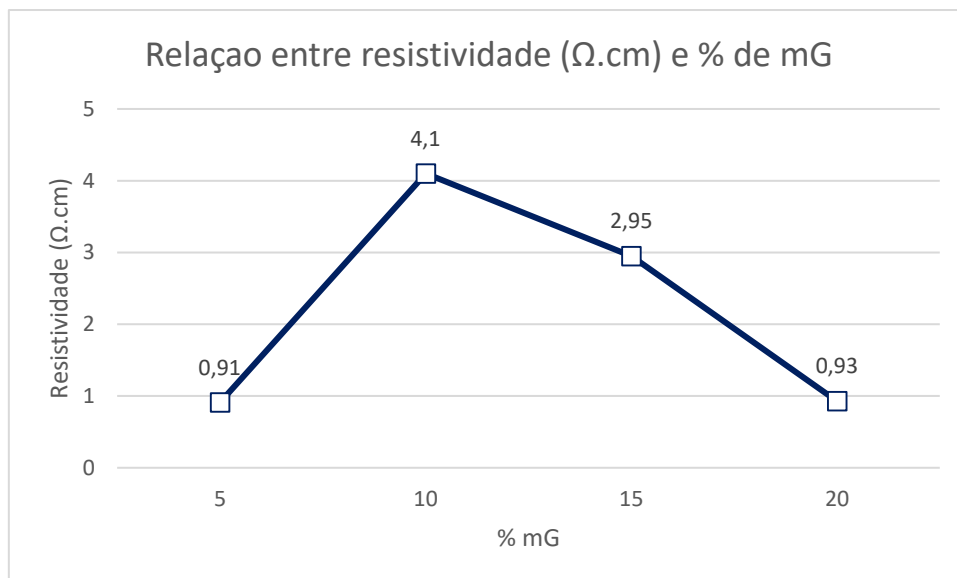


Gráfico 2. Relação entre a resistividade e a % de mG.

5. CONCLUSÕES

O pré-tratamento térmico foi realizado com o objetivo de facilitar a obtenção de grafeno a partir da esfoliação do grafite em solvente orgânico. Após a centrifugação, a dispersão obtida foi pouco estável para ambas amostras e houve deposição de material, provavelmente composto por grafeno com muitas camadas.

Através do Gráfico 1 podemos verificar que há uma correlação linear positiva entre a concentração de grafeno/grafite esfoliado (mg/ml) e a absorvância, isto é, uma dependência linear entre os dois parâmetros, o que está de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

Através da Figura 6, podemos observar uma absorvância máxima por volta de 270nm em todas as curvas, o que é um indício de que se trata de uma banda característica do material analisado. Na literatura, há registro de que a banda próxima a 280nm encontrada é resultado de uma excitação coletiva dos elétrons π polarizados ao longo dos planos dos grafenos [8], isto é, transição $\pi-\pi^*$ nas ligações C=C do grafeno [9].

A análise por microscopia Raman revela que a razão I_D/I_G aumentou em quase todas as amostras, o que sugere que o pré-tratamento térmico aumenta razoavelmente os defeitos no plano basal do grafeno. Além disso, a amostra de grafite pré-tratado termicamente apresentou a maior razão I_D/I_G , indicativo de que é composta por “flakes” menores, em relação às outras analisadas.

A Figura 9, obtida experimentalmente, mostra que o tamanho médio dos flocos de grafeno diminuiu em relação ao inicialmente esperado, pois a intensidade das bandas D e G são similares.

Em relação às medidas elétricas mostradas na Tabela 6 e no Gráfico 2, observa-se que não existe correlação entre as resistividades nas faixas de concentração de mG analisadas, que são baixas.

Portanto, através das técnicas de caracterização utilizadas e da comparação com a literatura há indicativos de que o material analisado é constituído por grafeno de muitas camadas e que o pré-tratamento térmico não resultou em defeitos significativos nos planos basais do grafeno.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. P. Kauling, A. T. Seefeldt, D. P. Pisoni, R. C. Pradeep, R. Bentini, R. V. B. Oliveira, K. S. Novoselov, A. H. Castro Neto, **The Worldwide Graphene Flake Production**, *Adv. Mater.* 2018, 30, 1803784
- [2] Kesong H., Dhaval D. K., Ikjun C., Vladmir V. T. **Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications**. School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0245, USA. 2014.
- [3] Jeffrey R. Potts ^a, Daniel R. Dreyer ^b, Christopher W. Bielawski ^{b,*}, Rodney S. Ruoff ^a. **Graphene-based polymer nanocomposites**. ^aDepartment of Mechanical Engineering and the Texas Materials Institute, The University of Texas at Austin, 204 E. Dean Keeton St., Austin, TX 78712, USA. ^b Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, One University Station A5300, Austin, TX 78712, USA. 2011.
- [4] J. E. D.Vieira Segundo^{*1}, E. O. Vilar^{*2}. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos**. ¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, etimogenes@gmail.com. ²Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, oliveiravilar@gmail.com ^{*}Laboratório de Engenharia Eletroquímica, Av. Aprígio Veloso, 882, Bloco CX, Bodocongó, Campina Grande, PB, Brasil. 2017.
- [5] E. Ou, Y. Xie, C. Peng, Y. Song, H. Peng, Y. Xiong, W. Xupara, *RSC Adv.*, **High concentration and stable few-layer graphene dispersions prepared by the exfoliation of graphite in different organic solvents**, 2013, 3, 9490–9499

[6] Tavares, V. E. **Aplicação da nanotecnologia na construção civil: uma visão geral de suas aplicações, os nanotubos de carbono e as novas tecnologias em estudo**. Monografia. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil, 2014.

[7] Sasha Stankovich¹ *, Dmitriy A. Dikin¹ *, Geoffrey H. B. Dommett¹ , Kevin M. Kohlhaas¹ , Eric J. Zimney¹ , Eric A. Stach³ , Richard D. Piner¹ , SonBinh T. Nguyen² & Rodney S. Ruoff¹. **Graphene-based composite materials**. 2006.

[8] Nascimento, J.P. **Esfoliação Química do Grafite Natural em misturas de Solventes Orgânicos: a Obtenção de Grafenos de Poucas Camadas**. 2013. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das radiações, Minerais e Materiais) -Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2013.

[9] Hossain et al. **High yield and high concentration few-layer graphene sheets using solvent exfoliation of graphite with pre-thermal treatment in a sealed bath**. Department of Chemistry and Bioactive Material Sciences, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea. *Materials Letters* 123 (2014) 90–92.

[10] Sebastian Barwich, Umar Khan and Jonathan N Coleman. *J. Phys. Chem. C*. **A Technique To Pretreat Graphite Which Allows the Rapid Dispersion of Defect-Free Graphene in Solvents at High Concentration**. 2013, 117, 19212-19218.

[11] D. L. C. Silva ^a, L. R. P. Kassab ^b, J. R. Martinelli ^a, A. D. Santos ^c, S. J. L. Ribeiro^d, M. F. Pillis. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono pela Técnica de Magnetron Sputtering**. ^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil ^b Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Brasil ^c Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brasil ^d Instituto de Química, Universidade Estadual “Júlio de Mesquita”, Araraquara, SP, Brasil. 2015.

[12] Domingues, S. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Paraná, Brasil, 2013.

[13] Satoru Yoshida. **Sistemas poliméricos à base de PEDOT:PSS para aplicação como circuitos e eletrodos de dispositivos**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais. 2015

[14] Arlene O' Neill, Umar Khan, Peter N. Nirmalraj, John Boland, and Jonathan N Coleman. **Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents** J. Phys. Chem. C 14 mar 2011, 115, 5422-5428.