

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA

SÍNTESE, MODIFICAÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE
GRAFENO PREPARADO VIA ELETROQUÍMICA

NELSON GUSTAVO ALVES PEREIRA

ITAJUBÁ, 05 DE JULHO DE 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA

Nelson Gustavo Alves Pereira

Síntese, modificação química e caracterização de óxido de grafeno preparado via eletroquímica

Dissertação aprovada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: não metais

**Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Elena
Leyva Gonzalez**

**Coorientador: Prof. Dr. Álvaro Antônio
Alencar de Queiroz**

ITAJUBÁ
JULHO DE 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

Nelson Gustavo Alves Pereira

**Síntese, modificação química e caracterização de óxido de grafeno preparado via
eletroquímica**

**Dissertação aprovada por banca examinadora em 05 de
julho de 2019, conferindo ao autor o título de Mestre
em Ciência em Materiais para Engenharia.**

Banca examinadora:

Prof^a. Dra Maria Elena Leyva Gonzalez, Unifei (Orientadora)

Prof. Dr. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz (Coorientador)

Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

Prof^a. Dra Charlene Aparecida Ribeiro

**ITAJUBÁ
JULHO DE 2019**

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força que me deu para chegar até aqui e pela presença em minha vida.

Agradeço minha família, meus pais e irmãs pela força, confiança e apoio. Pessoas que tenho muita admiração e orgulho.

Agradeço aos amigos sempre me apoiando no caminho seguido

Agradeço meus amigos do LAT, principalmente a Lívia e Alexandre, pela ajuda dada, pelas conversas, sugestões e conselhos.

Agradeço a minha orientadora Maria Elena pela ajuda em todos os momentos da minha trajetória no mestrado, pela sua excelente orientação, pelos puxões de orelha, sua amizade e principalmente por todos os conselhos e ensinamentos dado.

Agradeço ao meu coorientador Álvaro por todo apoio e suporte dado durante a minha pesquisa.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e/ou material.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	10
ÍNDICE DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	11
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.2 APLICAÇÕES DO GRAFENO.....	22
3.3 OBTENÇÃO DE GRAFENO.	23
3.3.1 ESFOLIAÇÃO MECÂNICA.	24
3.3.2 CRESCIMENTO EPITAXIAL EM SiC.	25
3.3.3 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE VAPOR (CVD).	25
3.3.4 ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM FASE LÍQUIDA.	25
3.3.3.1 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO ÓXIDO DE GRAFITE.	26
3.3.3.2 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE NATURAL.	28
3.3.3.3 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE EXPANDIDO.....	28
3.3.3.4 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA LIVRE DE SONIFICAÇÃO.....	28
3.4. DOPAGEM DE GRAFENO POR HETEROÁTOMO.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAIS.	30
4.2. EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS UTILIZADAS NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	30
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	30
4.3.1 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA.	30
4.3.2 DOPAGEM DE GO EM IODETO.	31
4.3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM ANDRIDO FTÁLICO (f- GO).	31
4.3.4 DOPAGEM DE f-GO COM Cu ²⁺ E Ag ⁺	32

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	32
4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).	32
4.4.2 ANÁLISE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).	32
4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	33
4.4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	33
4.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	33
4.4.6 ESTUDO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. .	34
4.4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	37
5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).	38
5.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	39
5.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis.....	40
5.6 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	41
5.7.1. ÓXIDO DE GRAFENO	42
5.8 ESTUDO DA RESISTÊNCIA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA COM A TEMPERATURA.....	44
5.8.1. ÓXIDO DE GRAFENO.	44
5.9 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM ANIDRIDO FTÁLICO.	46
5.10 DOPAGEM DO f-GO COM ÍONS Cu^{2+} e Ag^{2+}	48
5.10.1. CARACTERIZAÇÃO POR MEV DO f-GO DOPADO COM ÍONS Ag^+ e Cu^{2+}	49
5.10.2. ESTUDO DA RESISTÊNCIA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA COM A TEMPERATURA DAS AMOSTRAS f-GO/ Cu^{2+} e f-GO/ Ag^+	51
6. CONCLUSÕES.....	54
7. REFERÊNCIAS.....	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Análise de estágios de degradação do óxido de grafeno	38
Tabela 2. Determinação da razão da área das bandas de vibração ν (O-H) e ν (C-H)	48
Tabela 3. Valores de resistência e condutividade de todas as amostras estudadas a 298 K.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Caráter base do grafeno (2D) comparado com (a) fulerenos (0D), (b) nanotubos (1D) e (c) grafite (2D) [9].....	18
Figura 2. Estrutura do grafeno [10].	19
Figura 3. (a) Imagens de microscopia de uma simples folha de grafeno (L1), folha dupla (L2), e (b) inúmeras folhas de grafeno (L3). [9].....	20
Figura 4. a) Rede do grafeno com dois átomos de carbono por célula unitária. b) Estrutura de banda de ligação de bandas π (π e π^*), considerando apenas o vizinho mais próximo. [17]...	21
Figura 5. Esfoliação mecânica: (a) e (b) as poucas camadas superiores de grafite são retiradas aos poucos pela fita adesiva. (c) a fita com as folhas grafíticas é pressionada contra o substrato de escolha. (d) alguns flocos permanecem no substrato, mesmo com a r	24
Figura 6. Esfoliação mecânica usando uma fita adesiva. [42].....	24
Figura 7. Esquema da esfoliação líquida do grafite, onde ocorre a intercalação dos íons (esferas amarelas) entre as camadas, expandindo o cristal e enfraquecendo a atração entre as camadas. Posteriormente com a sonificação as camadas são completamente separadas,	26
Figura 8. Esquema da oxidação de grafite para GO, esfoliação e redução para óxido de grafeno reduzido [54].	27
Figura 9. Ilustração esquemática do mecanismo da esfoliação eletroquímica [55].	29
Figura 10. Esquema da célula eletrolítica utilizada no trabalho [55]	31
Figura 11. Difração de raios X por planos de átomos obedecendo a lei de Bragg [58].	34
Figura 12. Esfoliação eletroquímica do grafite. (a) Formação de bolhas ao redor dos eletrodos com um potencial positivo de 2,3V; (b) Início da formação de espuma na parte superior da solução eletrolítica com um potencial de 4V; (c, d, e) Aumento gradativo do potencial e a continuação da formação da espuma na parte superior da solução eletrolítica.	36
Figura 13. Análise termogravimétrica do óxido de grafeno. Taxa de aquecimento= 20 °C/min; massa utilizada = 5,3131 mg; atmosfera= nitrogênio.....	38
Figura 14. Análise calorimetria exploratória diferencial do óxido de grafeno.....	39
Figura 15. Espectro de transmitância FTIR do óxido de grafeno.....	40
Figura 16. UV-Vis de oxido de grafeno (a) dispersão em DMF, (b) dispersão em água destilada.	41
Figura 17. Difratoograma de raios X do óxido de grafeno.....	42

Figura 18. Micrografia MEV de óxido de grafeno obtido por esfoliação de grafite, em diferentes magnificações: (a) 100 KX , (b) 500 KX, (c) 500 KX, (d) 1000 KX.....	44
Figura 19. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o oxido de grafeno.	44
Figura 20. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o oxido de grafeno dopado com iodo.	46
Figura 21. FTIR comparativo do óxido de grafeno (GO) e oxido de grafeno funcionalizado (f-GO).....	47
Figura 22. Micrografia MEV de f-GO dopado com íons Cu^{2+} . (a) 500 KX , (b) 1000 KX.....	50
Figura 23. Micrografia MEV-EDS de f-GO dopado com íons Cu^{2+} . (a) MEV(5000 X) , (b) MEV-EDS (5000 X).....	50
Figura 24. Micrografia MEV de f-GO dopado com íons Ag^+ . (a) 500 KX , (b) 1000 KX.....	50
Figura 25. Micrografia MEV-EDS de f-GO dopado com íons Ag^+ . (a) MEV(5000 X) , (b) MEV-EDS (5000 X).....	51
Figura 26. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o f-GO dopado com íons Cu^{2+}	52
Figura 27. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o f-GO dopado com íons Ag^+	52
Figura 28. Ajuste da dependência da condutividade com a temperatura ao modelo VRH nas amostras f-GO/ Ag^+ e f-GO/ Cu^{2+}	53

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1. Lei de Bragg.....	33
Equação 2. Resistividade elétrica	35
Equação 3. Condutividade	35

ÍNDICE DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

GO - Óxido de grafeno

f-GO - Anidrido ftálico

Cu^{2+} - íon cobre

Ag^+ - íon prata

Li^+ - Íon lítio

He - Hélio

N - Nitrogênio

B - Boro

KBr – Brometo de potássio

H_2SO_4 - Ácido sulfúrico

OH - Hidroxila

SiO_2 – Dióxido de silício

-COOH - Carboxila

-C=O - Carbonila

-NH₂ - Amina

SiC – Carbetto de silício

Ni – Níquel

Co – Cobalto

Cu - Cobre

NaBH_4 - Borohidreto de sódio

NMP - Metilpirrolidona

DMF - Dimetilformamida

H_2O_2 - Peróxido de hidrogênio

CO_2 – Dióxido de carbono

P – Fósforo

S – Enxofre

TGA - Análise Termogravimétrica

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho

UV – Vis - Espectroscopia ultra violeta e visível

DRX - Difração de Raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

λ - comprimento de onda

Θ – Ângulo de incidência

K – Temperatura Kelvin

CVD - Deposição química de vapor

Nm - nanômetro

AFM – Microscopia de força atômica

TPa - TeraPascal

GPa – GigaPascal

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

mmHg – Milímetros de mercúrio

mL - Mililitro

mm - Milímetro

°C – Graus Celsius

J/g – Joule/grama

Å – Angstrom

RESUMO

O grafeno é um material do século XXI com ótimas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas, com grande variedade de aplicações tecnológicas e, cuja matéria prima é um material abundante na natureza. Porém, sua produção em grande escala ainda é um desafio para a ciência. Neste sentido a presente dissertação de Mestrado visa estudar uma metodologia simples capaz de preparar óxido de grafeno (OG) a partir da esfoliação eletroquímica de grafite, assim como sua funcionalização com anidrido ftálico (f-OG) e posterior dopagem com íons Cu^{2+} e Ag^+ . A esfoliação eletroquímica do grafite (ânodo) foi realizada em célula eletroquímica usando H_2SO_4 1M como eletrólito e potencial inicial positivo de 2,3V, este potencial foi incrementado gradativamente até 10V. O óxido de grafeno obtido foi caracterizado por Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), Espectroscopia UV-vis, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Todas as técnicas de caracterização avaliadas confirmaram a incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio (hidroxilas, carboxilas e epóxi), portanto a oxidação do grafite. A comprovação da esfoliação do grafite a óxido de grafeno foi confirmada por DRX, mostrando o pico de difração do grafeno e, por MEV a partir da morfologia de camadas superpostas de grafeno. O estudo da condutividade elétrica (σ , S/m) com a temperatura (T, K) também confirmou a obtenção do óxido de grafeno, mostrando a curva σ versus T o comportamento de semimetal do grafeno. A funcionalização com anidrido ftálico foi comprovada por FTIR mostrando-se uma diminuição da concentração de grupos OH no f-OG. A dopagem do f-OG foi comprovada por MEV-EDS. O EDS confirmou a presença dos íons Cu^{2+} e Ag^+ na superfície da amostra. O comportamento da condutividade com a temperatura mostrou que as amostras apresentam tanto um comportamento de semicondutor quanto de semimetal.

Palavras-chave: óxido de grafeno, esfoliação eletroquímica, dependência da condutividade com a temperatura, funcionalização de oxido de grafeno, dopagem.

ABSTRACT

The graphene is a material of 21st century with excellent mechanical, optical and electrical properties, with wide variety of technological applications and whose raw material is an abundant material in nature. However its large-scale production is still a challenge for science. Therefore, the aims of this Master's thesis was to study a simple methodology capable of preparing graphene oxide (GO) from electrochemical graphite exfoliation, as well as its functionalization with phthalic anhydride (f-GO) and subsequent doping with Cu^{2+} and Ag^+ ions. The electrochemical graphite (as anode) exfoliation was performed in electrochemical cell using H_2SO_4 1M as electrolyte and positive potential of 2.3V, this potential was gradually increased up to 10V. The graphene oxide obtained was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared absorption spectroscopy (FTIR), UV-vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM). All characterization techniques confirmed the incorporation of functional groups containing oxygen (hydroxyl, carboxyl and epoxy), confirmed therefore the oxidation of graphite. The confirmation of graphite exfoliation to graphene oxide was obtained by XRD. XRD spectrum shows the diffraction peak of the graphene. The MEV shows morphology of overlapping layer of graphene. The study of the electrical conductivity (σ , S/m) with temperature (T, K) confirmed the obtention of graphene oxide too, showing the curve σ versus T a semimetal behavior of graphene. The functionalization of GO with phthalic anhydride was confirmed by FTIR. The FTIR spectrum showed a decreased of OH groups concentration on f-GO. The doping of f-GO was confirmed by MEV-EDS. The MEV showed a morphology of corrugated graphene sheets, the EDS confirmed a presence of Cu^{2+} and Ag^+ ions on the surface of f-GO. The dependence of conductivity with temperature of doped f-GO samples showed a semimetal and semiconductor behavior.

Keywords: graphene oxide, electrochemical exfoliation, dependence of conductivity with temperature, graphene oxide functionalization, doping


1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um material do século XXI, foi descoberto em 2004 pelos pesquisadores de origem russa, Andre Geim e Konstantin Novoselov, ambos Prémio Nobel da Física em 2010. O Grafeno é um material bidimensional (2D) constituído por uma monocamada plana de átomos de carbono. Portanto, uma de suas dimensões é exatamente um átomo de carbono. Sendo um material extremadamente fino, apresenta um arranjo altamente organizado formado por uma estrutura cristalina hexagonal de átomos de carbonos com hibridização sp^2 . [1]

Desde sua descoberta o grafeno é um material que tem sido amplamente pesquisado nas mais diversas áreas do conhecimento. Em virtude de suas excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, as aplicações do grafeno são ilimitadas. Devido a suas propriedades elétricas e ópticas, podem ser utilizados em dispositivos optoeletrônicos, eletrônicos, células de energia solar, baterias; devido a sua elevada porosidade e área superficial é amplamente estudado como absorvente podendo ser utilizado em sistemas de purificação; em compósitos de engenharia devido a sua elevada resistência mecânica. Além das inúmeras aplicações do grafeno, outra vantagem deste material é que a matéria prima a partir da qual ele é obtido, o grafite, é um material abundante e de baixo custo. [2]

O grafeno foi o primeiro cristal bidimensional estável a ser isolado. Devido a seu longo sistema π conjugado, onde os elétrons estão confinados em duas dimensões, este material tem propriedades excepcionais, os elétrons se comportam como partículas relativísticas de massa zero com elevada mobilidade eletrônica, condutividade térmica e resistência mecânica. Mas em realidade o termo grafeno corresponde a uma família de compostos, podendo estar constituída por apenas uma folha monoatômica, ou por duas, três, quatro e, até dez folhas de grafeno empilhadas de forma organizada. Portanto, os materiais chamados como grafeno podem ser de: mono-camada, bi-camada, etc. Dependendo do material assim serão suas propriedades eletrônicas.

A produção em massa de grafeno ainda é um desafio, devido principalmente à dificuldade de obter materiais com qualidade estrutural e controle do número de camadas. Resumidamente os métodos mais usuais para obter grafeno são: peeling do grafite com fita adesiva (método pelo qual ele foi obtido em 2004 por seus descobridores). O método de deposição química de vapor (CVD, do termo em inglês chemical vapor deposition). Ambos métodos citados não são procedimentos massivos, permitindo a produção de grafeno de forma

simples, porém de muito baixo rendimento. Os procedimentos massivos atualmente estudados para a obtenção de grafeno consistem na esfoliação de grafite. A esfoliação de grafite pode ser realizada por via química ou eletroquímica. A rota química é o método mais amplamente usado. Porém, é um método complexo que consiste em 3 etapas: (a) oxidação química de grafite a óxido de grafite (alguns átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3), nesta etapa são introduzidos na estrutura da rede hexagonal grupos funcionais oxigenados (hidroxilas (OH), epóxi (), ácido carboxílico (COOH); (b) o óxido de grafite é esfoliado a óxido de grafeno (separação em folhas bidimensionais); o óxido de grafeno é quimicamente reduzido a grafeno. A rota eletroquímica reduz o número de etapas, pois a oxidação do grafite e a esfoliação para obter óxido de grafeno acontece em uma etapa, sendo a segunda etapa o processo final que seria a redução do óxido de grafeno a grafeno reduzido. Um terceiro procedimento massivo para obter grafeno, é um desafio para os químicos sintéticos, e consiste na síntese química a partir de benzeno, processo que seria extremamente nocivo se levado à produção industrial.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste Mestrado foi a obtenção de óxido de grafeno, através da esfoliação eletroquímica de grafite seguido de sua funcionalização química com anidrido ftálico, visando a dopagem com íons Cu^{2+} e Ag^+ .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos propostos neste trabalho são destacados a seguir:

- Obtenção de óxido de grafeno (GO) a partir da esfoliação eletroquímica de grafite.
- Realizar a caracterização físico-químico do óxido grafeno.
- Efetuar a funcionalização química do óxido de grafeno com anidrido ftálico (f-GO).
- Realizar a dopagem do f-GO com íons de Cu^{2+} e Ag^+ .
- Estudar a dependência da condutividade elétrica de f-GO/ Cu^{2+} e f-GO/ Ag^+ com a temperatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O carbono, elemento químico com número atômico ($Z=6$) e configuração eletrônica condensada C: $[\text{He}] 1s^2 2s^2$, é o quarto elemento (em massa) mais comum no universo e o 15º elemento mais comum na crosta terrestre, apresenta basicamente oito alótropos: diamante, grafite, lonsdaleíta, C_{60} fulerenos, C_{540} , C_{70} , carbono amorfo e, nanotubos de carbono. O Carbono é também o segundo elemento em massa no corpo humano. Os alótropos mais conhecidos do carbono são o diamante, grafite, carbono amorfo e fulerenos. O diamante consiste de átomos puros de carbono com hibridização sp^3 , e é conhecido pela sua extrema dureza, devido à forte ligação covalente entre átomos de carbono (é o material natural de maior dureza, 10 na escala de Mohs). O grafite apresenta uma estrutura planar e em camadas. Cada camada de grafite é constituída de átomos de carbono (com hibridização sp^2), organizados em uma rede hexagonal com um parâmetro de rede (distância carbono-carbono) de $1,42\text{Å}$. A força de van der Waals mantém unidas as camadas. A distância entre os planos é de $3,35\text{Å}$. Esta estrutura faz do grafite o material natural mais suave, com dureza igual a 1 na escala de Mohs. Devido à fraca ligação entre os planos moleculares, estes se deslizam uns sobre os outros, portanto o grafite é amplamente usado na indústria como lubrificante. No alótropo fulereno os átomos de carbono se organizam estruturalmente em nanoescala. As estruturas cristalográficas dos membros do fulereno incluem, o fulereno esférico (buckyball) (Figura 1a), os fulerenos elipsoidais, os nanotubos de carbono cilíndrico (Figura 1b) e, o grafeno planar (Figura 1c). Com o desenvolvimento da nanotecnologia e nanoengenharia, o fulereno desempenha um papel importante nas nanoaplicações. [1,2]

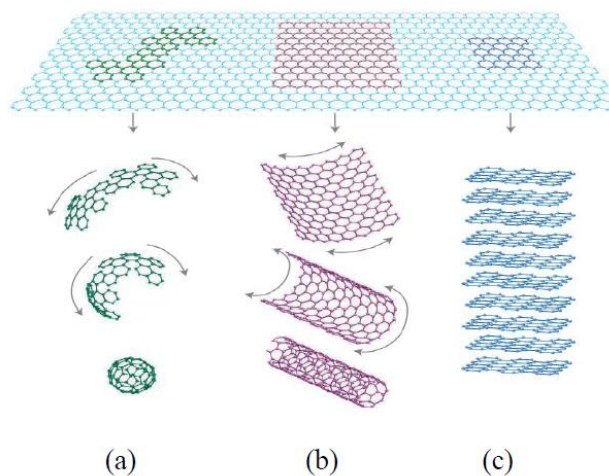


Figura 1. Caráter base do grafeno (2D) comparado com (a) fulerenos (0D), (b) nanotubos (1D) e (c) grafite (2D) [9].

O grafeno vem sendo investigado desde a década de 40. [3]. Porém somente em 2004 o mesmo foi isolado pela primeira vez por pesquisadores de origem Russa que trabalhavam na Universidade de Manchester, Novoselov e Geim, onde em 2010 ambos receberam o prêmio Nobel de Física [1, 2, 4]. O método usado foi relativamente simples, onde a monocamada de grafeno foi transferida para um substrato de dióxido de silício usando a fita Scotch. [1, 5]

O grafeno (Figura 2) se dá pela estrutura de uma monocamada plana de átomos de carbono, onde as mesmas se encontram organizadas em células hexagonais, possuindo seus átomos hibridizados em sp^2 , e possuindo em seu orbital p um elétron livre por átomo de carbono. Cada átomo de carbono se liga a outros três átomos de carbono (através dos três orbitais híbridos sp^2 , ou três orbitais moleculares sigma (σ) no plano em duas dimensões e desta forma deixa um elétron livre no orbital p . Estes elétrons dos orbitais p (formam os orbitais moleculares π). Os elétrons dos orbitais π (na terceira dimensão) representam os transportadores de carga para condução eletrônica. Os elétrons dos orbitais π possuem alta mobilidade nos sítios acima e a baixo da folha de grafeno, fortalecendo a ligação carbono-carbono na malha de grafeno. [6-8]

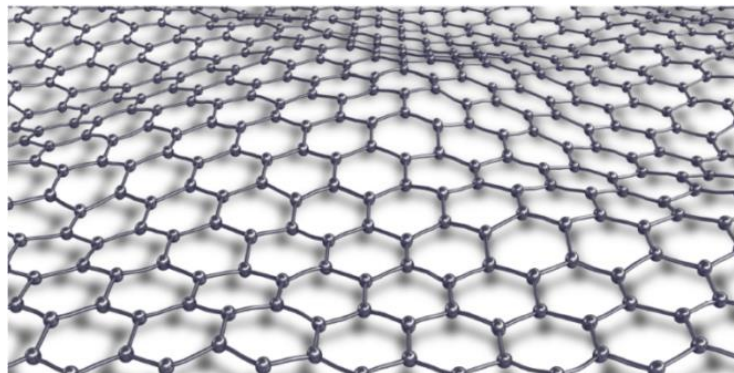


Figura 2. Estrutura do grafeno [10].

3.1 PROPRIEDADES DO GRAFENO.

O grafeno vem sendo amplamente utilizado por conta de suas propriedades mecânica, térmica, óptica, elétrica e propriedades biológicas. As propriedades mecânicas do grafeno são medidas por métodos de Microscopia de Força Atômica (AFM) através de nanoindentação e simulações numéricas (dinâmica molecular), já que os principais métodos de ensaio mecânico não podem ser utilizados para estes materiais. [11]

Devido às ótimas propriedades mecânicas do grafeno que mostram valores de Módulo de Elasticidade de 1 TPa e resistência intrínseca de 130 GPa, estes materiais se mostram favoráveis para aplicações de engenharia. [11, 12]

Experimentos mostram que a condutividade térmica do grafeno é considerada alta, tornando-o um forte candidato para materiais multifuncionais e materiais de interface térmica. [13] Uma grande variedade de valores de condutividade térmica já foi relatada para o grafeno, como por exemplo, a condutividade térmica do grafeno “isolado” à temperatura ambiente apresenta um valor de 2600 a 5300 W/mK. Já para substratos é muito menor, cerca de 370–600 W/mK, mas ainda assim é um valor maior que o apresentado por muitos metais. [14]

Quando se trata de propriedades ópticas, o grafeno pode absorver 2,3% da luz branca em uma ampla faixa de comprimento de onda. Essa absorção de luz pode variar com o número de camadas. Quando utilizado em substrato de Si/SiO₂, o grafeno acaba sofrendo interferência e com isso acaba sendo identificado por microscopia óptica (Figura 3). Na região do UV-visível, de 900 a 200 nm, o grafeno apresenta uma banda de absorção eletrônica com um valor máximo em 270 nm.[9]

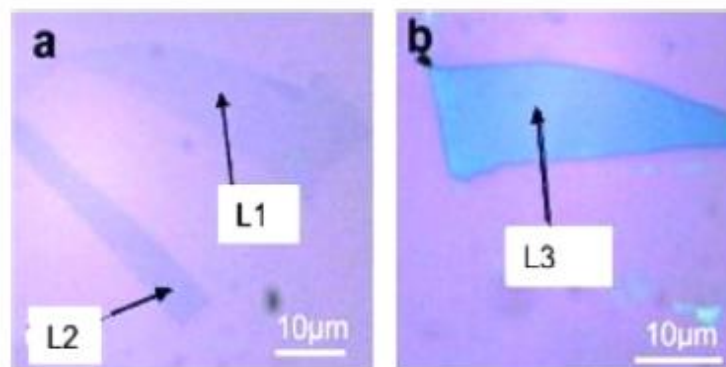


Figura 3. (a) Imagens de microscopia de uma simples folha de grafeno (L1), folha dupla (L2), e (b) inúmeras folhas de grafeno (L3). [9]

Folhas de grafeno possuem potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis e transparentes, devido a suas propriedades elétricas, considerado um semimetal ou um semicondutor de “gap zero”. O grafeno possui uma estrutura eletrônica de banda única. Na estrutura do grafeno os átomos de carbono estão arranjados de forma hexagonal onde cada átomo está presente em um canto do hexágono. Esses átomos fazem ligação com mais três átomos de carbonos vizinhos, gerando três ligações σ . O orbital π restante é acoplado com outros orbitais π -elétrons dos átomos de carbono vizinhos. Esse elétron π acaba gerando um "campo de influência" de 360° em torno do seu próprio átomo de carbono, dentro de apenas

uma camada individual de grafeno. Quando se analisa a célula unitária, nota-se a formação de dois orbitais π (ligante π e antiligante π^*), formando duas bandas π que no final são consideradas como uma banda de ligação, banda de valência de energia mais baixa (orbital molecular ligante π) e a outra uma banda de energia mais alta (orbital molecular antiligante π^*) (Figura 4) [17]. No cruzamento destas bandas é onde estão presentes os dois pontos de desigualdade (pontos de Dirac). Em temperatura ambiente o grafeno possui uma mobilidade de $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Quando há uma diminuição das impurezas, as mobilidades aumentam a $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O grafeno possui uma condutividade 100 vezes superior à do silício, com um valor de até 2.10^4 S cm^{-1} . [18] A ordem do empilhamento das camadas de grafeno influencia nas propriedades eletrônicas do grafeno. [15,16]

As propriedades ópticas também estão relacionadas com as propriedades eletrônicas e com a estrutura eletrônica de baixa energia, onde no ponto de Dirac se encontram as bandas cônicas. [17]

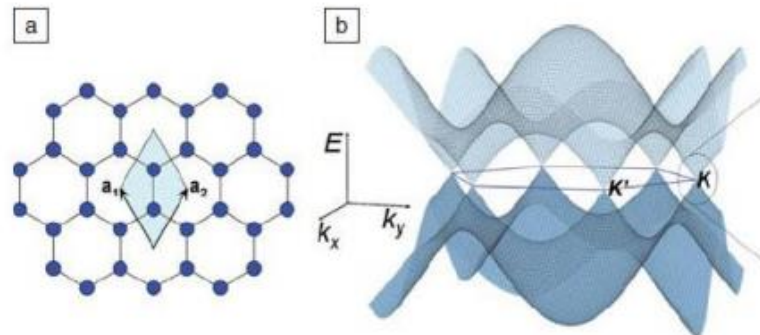


Figura 4. a) Rede do grafeno com dois átomos de carbono por célula unitária. b) Estrutura de banda de ligação de bandas π (π e π^*), considerando apenas o vizinho mais próximo. [17]

Quando se trata da reatividade da superfície do grafeno, introduz-se grupos funcionais de superfície para que a mesma possa se tornar mais reativa. Essa introdução de grupos funcionais, pode ser dado com a dopagem de átomos como nitrogênio (N) e boro (B), e grupos como carboxila ($-\text{COOH}$), carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) e grupos amina ($-\text{NH}_2$). [16]

3.2 APLICAÇÕES DO GRAFENO.

Devido às propriedades únicas do grafeno este vem sendo cada vez mais explorado em suas aplicações tecnológicas. No campo biomédico tem-se grande expectativa sobre o grafeno, pelo fato do mesmo apresentar simultaneamente ótimas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, adesão celular e baixa toxicidade. A biocompatibilidade do grafeno se dá pelas fortes ligações do carbono sp^2 em nível celular, que através da funcionalização química acabam sendo melhoradas. [19] Entre as potenciais aplicações biomédicas do grafeno, podemos destacar: transportador de fármacos, sensor biológico, materiais antibacterianos, entre outros. O grafeno possui grande importância na engenharia de tecidos, medicina regenerativa, etc. Estudos mostram que o grafeno acelera o crescimento, diferenciação e proliferação de células-tronco. Mesmo estando no seu início de pesquisa o grafeno tem mostrado aplicações na área da biotecnologia, como bioeletrônica, biossensores e medicina. [21, 22, 23]

Biossensores baseados em grafeno vem aparecendo com resultados positivos nos últimos anos. Porém é necessário que os sensores sejam confiáveis, reprodutíveis e de baixo custo, com alta sensibilidade e especificidade de detecção. Um ponto de grande importância é a toxicidade tanto do grafeno quanto do óxido de grafeno quando tratado ao nível *in vitro* e *in vivo*. Algumas propriedades como a forma planar e as cargas estão relacionadas com a citotoxicidade e acabam afetando o destino de óxido de grafeno e a biodistribuição *in vivo*. [21, 22]

Pelo fato do óxido de grafeno possuir grupos funcionais em sua estrutura, este pode ser aproveitado adaptando sua funcionalidade química e suas propriedades optoeletrônicas. Já foi demonstrado o uso de fluorescência sintonizável em aplicações biológicas para detecção e entrega de drogas. Entre as camadas do óxido de grafeno existem efeitos ópticos não lineares que devem ser úteis para aplicações de banda larga, como adsorvedores de lasers ultrarrápidos e proteção ocular [24].

Devido à alta mobilidade eletrônica do grafeno, o mesmo pode ser utilizado para aplicações de radiofrequência em transistores. Pesquisas mostram que tanto em temperaturas mais altas quanto em temperaturas baixas os resultados são satisfatórios quando comparados a dispositivos convencionais. [25, 26]

Em aplicações como supercapacitores, o grafeno é capaz de armazenar e liberar energia de forma rápida e reversível. Sendo assim podem ser utilizados como um

complemento para baterias ou células a combustível. A capacitância dos supercapacitores podem ser aumentadas de 20 a 30% com a presença de um eletrodo de grafeno, pelo fato de possuírem grande área superficial. [27, 28]

O grafeno também pode ser utilizado em combinação com materiais semicondutores, melhorando assim a adsorvidade, transparência, condutividade e, aumentando o desempenho fotoeletroquímico, entre outras propriedades. [29]

O grafeno por possuir propriedades tribológicas fascinantes (ciência que estuda a fricção, o desgaste e a lubrificação que têm lugar durante o contato entre superfícies sólidas em movimento relativo) acabou atraindo pesquisadores para a obtenção de materiais nanocompósitos autolubrificantes para futuras aplicações nas indústrias automobilística, aeroespacial e marinha. Quando se trata de grafeno como aditivo de óleo lubrificante, o mesmo provou ser um nanomaterial competitivo na área, devido à suspensão estável e propriedades como anti-desgaste melhoradas. Quando o grafeno é utilizado como um reforço em matrizes poliméricas, metálicas e cerâmicas, as mesmas apresentam diminuição da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito. [30]

Além das aplicações anteriormente mencionadas o grafeno possui várias outras aplicações. Quando se trata de suas propriedades mecânicas, o mesmo pode ser utilizado em pás de turbinas eólicas. Se tratando de suas propriedades térmicas, pode ser aplicado em materiais de dissipação de calor para um gerenciamento de energia altamente eficiente. Pelas suas propriedades morfológicas (elevada área superficial), pode ser utilizado como suporte de catalisador em células a combustível, armazenamento de H₂, em supercapacitores e baterias. Devido as suas propriedades ópticas, pode ser aplicado em células solares, fotocatalise, etc. [4]

3.3 OBTENÇÃO DE GRAFENO.

Desde a descoberta do grafeno, a maior dificuldade apresentada por este novo material é a sua obtenção, tanto respeito à qualidade como a sua produção a escala industrial. Em princípio existem quatro métodos de obtenção de grafeno, sendo eles: esfoliação mecânica e química do grafite, crescimento epitaxial de grafeno em carboneto de silício (SiC), métodos de deposição de vapor químico (CVD) e a síntese do grafeno por esfoliação líquida. A seguir serão abordadas as principais características de cada método de obtenção de grafeno.

3.3.1 ESFOLIAÇÃO MECÂNICA.

A esfoliação mecânica foi o método desenvolvido por Novoselov e Geim, é considerado um método simples e, eficiente para a obtenção do grafeno de elevada qualidade, porém é um método de baixo rendimento, inviável desde o ponto de vista industrial. O método consiste no uso de uma fita adesiva para realizar a descamação do grafite. Flocos de grafite são colocados entre a fita adesiva e a superfície é removida continuamente (Figura 5). Para a obtenção de flocos finos e de camadas únicas, é necessário utilizar uma fita limpa a cada escamação. [31] Em seguida a fita é dissolvida em acetona e, os flocos acabam sendo depositados na superfície de um substrato de Si oxidado. A aderência do grafeno ao Si oxidado se dá principalmente pelas forças de van der Waals e forças capilares. Os grafites esfoliados por Novoselov e Geim possuíam tamanhos de 10 micrometros e camadas finas e únicas (Figura 6). [32,33]

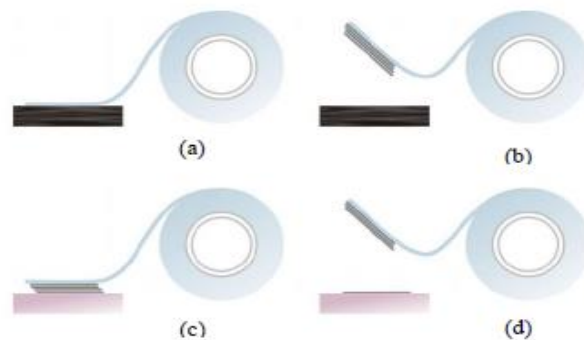


Figura 5. Esfoliação mecânica: (a) e (b) as poucas camadas superiores de grafite são retiradas aos poucos pela fita adesiva. (c) a fita com as folhas gráficas é pressionada contra o substrato de escolha. (d) alguns flocos permanecem no substrato, mesmo com a r

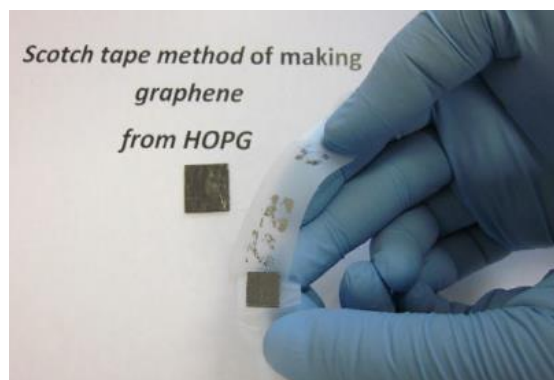


Figura 6. Esfoliação mecânica usando uma fita adesiva. [42]

3.3.2 CRESCIMENTO EPITAXIAL EM SiC.

Carbetos são cristais binários onde um dos elementos é o carbono. O crescimento de grafeno em carbetos se dá a partir do aquecimento de carbetos, fazendo com que os átomos do elemento químico diferente do carbono acabam sublimando-se. O excesso de carbono acaba se religando na forma de grafeno. Dentre os carbetos, o mais utilizado é o carbetos de silício (SiC). O processo pode ocorrer em atmosfera inerte controlada (como exemplo argônio) ou em vácuo. O grafeno em SiC é epitaxial e pode ser gerado em ambos os lados do carbetos. Não é necessário um novo substrato para transferência do grafeno, o próprio SiC já serve como um substrato. O método possui a desvantagem do controle da uniformidade e da espessura do filme. [34]

3.3.3 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE VAPOR (CVD).

Nesse método há um forno com um gás (metano, etileno ou benzeno), que contém carbono em sua composição, e uma superfície de metal (Ni, Co ou Cu), que é colocada dentro do forno. O forno atinge uma temperatura, onde as moléculas do gás se dissociam e o carbono adere à superfície do metal formando o grafeno. Os grafenos podem ser transferidos do substrato através de um ataque químico simples, sem a necessidade de um tratamento mecânico ou químico complicado. A superfície metálica tem a função de catalisador, acelera a quebra de moléculas e captura o carbono. [35, 36]

3.3.4 ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM FASE LÍQUIDA.

Esse método utiliza a presença do grafite (natural, expandido, oxidado, etc.) em diversos solventes (orgânicos ou soluções aquosas) juntamente com uma fonte de energia. A fonte de energia permite a produção de dispersões coloidais de grafeno (Figura 7). Quando o grafite é exposto a uma fonte de energia, o mesmo acaba sendo esfoliado (quebra das ligações Van der Waals entre os planos de grafite) obtendo-se uma polidispersão de camadas variadas. [37] A esfoliação química acaba tornando a rede sp^2 em uma folha $sp^2 - sp^3$, possuindo uma menor estabilidade $\pi-\pi$ de empilhamento e também acaba aumentando o espaçamento interplanar do grafite. Esse tipo de esfoliação acaba oferecendo um caminho para uma produção em larga escala de grafeno. [31]

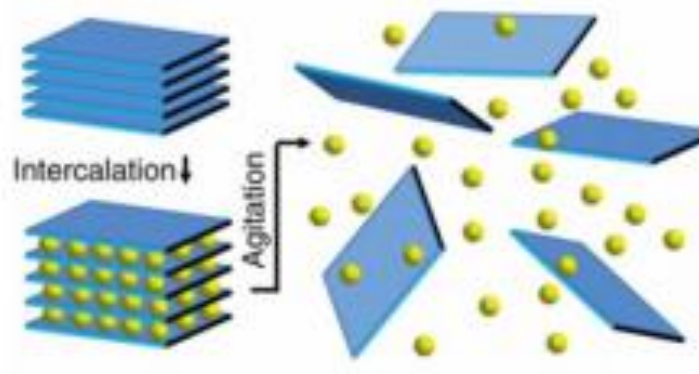


Figura 7. Esquema da esfoliação líquida do grafite, onde ocorre a intercalação dos íons (esferas amarelas) entre as camadas, expandindo o cristal e enfraquecendo a atração entre as camadas. Posteriormente com a sonificação as camadas são completamente separadas,

São quatro os métodos de obtenção por esfoliação química em fase líquida: por óxido de grafite, por grafite natural, grafite expandido e esfoliação livre de sonificação.

3.3.3.1 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO ÓXIDO DE GRAFITE.

Primeiramente ocorre a obtenção do óxido de grafeno (GO), seja pelo método de Hummers, Brodie ou Staudenmaier. Em seguida ocorre a sua redução.

O método de Brodie e Staudenmaier consiste na intercalação oxidativa do clorato de potássio juntamente com ácido nítrico e sulfúrico concentrado, resultando em um processo exotérmico e produzindo flocos de grafite modificados re-hibridizados contendo porções hidroxilo e carboxilo.

O método de Hummers (Figura 8), consiste em dispersar o grafite em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio por algumas horas. É um método simples por possuir uma taxa de oxidação rápida e eficiente, mesmo exigindo processos químicos longos e altas temperaturas.

A ultra sonificação poder ser utilizada para aumentar ainda mais o processo de separação das folhas de óxido de grafeno (GO). A intercalação oxidativa acaba introduzindo grupos como hidroxilas (OH) e epóxi (\triangle) no plano basal, enquanto que os grupos carboxilas (COOH) se encontram nas bordas, estes grupos funcionais podem ser comprovados por espectroscopia FTIR e ressonância magnética (RMN). Esses grupos acabam estabilizando o GO em solventes polares. Esse processo acaba trazendo defeitos na estrutura do grafite. [31]

O GO acaba se tornando isolante pelo fato de que as ligações covalentes C-O interrompem a conjugação sp^2 . A redução (seja do tipo química, térmica ou eletroquímica) do GO pode ser uma forma de se recuperar a estrutura do grafeno fazendo com que as propriedades elétricas do mesmo sejam parcialmente recuperadas. [38]

Os grupos funcionais contendo oxigênio podem ser quimicamente, termicamente ou eletroquimicamente reduzidos. Pode ser reduzido o tipo, a fração e a distribuição dos grupos funcionais de oxigênio durante o processo de redução.

Alguns exemplos de redutores químicos do GO são boro hidreto de sódio (NaBH_4), hidroxilamina, ácido ascórbico, glicose, fenil hidrazina, hidroquinona pirrole e soluções alcalinas. A hidrazina também pode ser utilizada como agente redutor, removendo os grupos de oxigênio, mesmo que no final reste apenas alguma presença dos mesmos. A redução com monohidrato de hidrazina reduz a dispersão aquosa de GO, pois acaba diminuindo as reações colaterais com solventes. O ponto negativo é o surgimento de impurezas heteroatômicas. [39,40]

Quando se trata de redução térmica acaba surgindo defeitos e vacâncias no plano basal, devido à evolução do carbono para a forma de monóxido de carbono ou dióxido de carbono. [40]

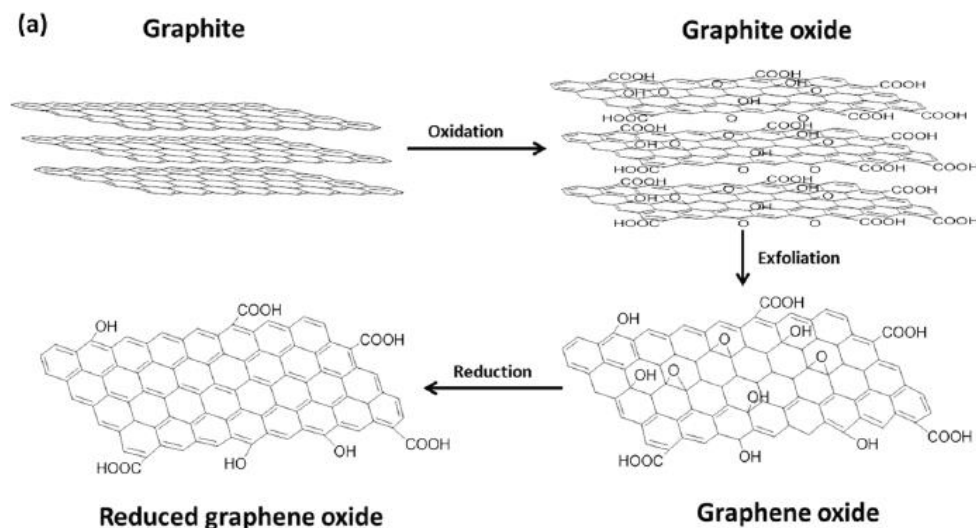


Figura 8. Esquema da oxidação de grafite para GO, esfoliação e redução para óxido de grafeno reduzido [54].

3.3.3.2 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE NATURAL.

A estrutura do grafeno obtido por esse método acaba sendo superior quando comparado com a obtenção pela redução do óxido de grafeno. A esfoliação ocorre da forma de sonificação e centrifugação na presença de solventes orgânicos, como NMP (N-metilpirrolidona) e DMF. [41]

A energia de superfície do solvente deve ser similar ou menor que a do grafite, para que as dispersões coloidais tenham sucesso. [42]

3.3.3.3 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE EXPANDIDO.

Quando se fala de expansão, significa que a distância interplanar será aumentada. No método, através de reações químicas, são introduzidas moléculas (H_2SO_4 , H_2O_2 e ácido acético) entre os planos do grafite. Em seguida essas moléculas através de tratamento térmico ou de micro-ondas se decompõem e produzem gases que conseqüentemente se expandem e aumentam o espaço interplanar. Após a expansão, o grafite é esfoliado em fase líquida por sonificação e centrifugação [42].

3.3.3.4 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA LIVRE DE SONIFICAÇÃO.

O primeiro método nesse tipo de esfoliação contém a presença de CO_2 supercrítico. O CO_2 supercrítico consiste na atmosfera que o grafite irá ser adicionado. O CO_2 supercrítico será intercalado nos interplanos do grafite. Em seguida realiza uma rápida depressurização do sistema, fazendo com que o CO_2 supercrítico expanda o grafite gerando grafenos que são coletados em meio aquoso com surfactantes [43].

O segundo método consiste de uma esfoliação eletroquímica (Figura 9), que consiste de célula eletroquímica, sendo o ânodo e o catodo grafite. O eletrólito usado é um solvente iônico. Aplica-se um potencial elétrico nos eletrodos, ocorrendo esfoliação de folhas de grafeno no ânodo. A esfoliação se dá com a oxidação anódica do solvente e a intercalação aniônica no grafite. [44]

O terceiro método é a auto esfoliação do grafite em fase líquida. Devido às fortes forças repulsivas induzidas por moléculas que estão intercaladas nos planos de grafeno e grafite, o grafite se auto esfolia. [45]

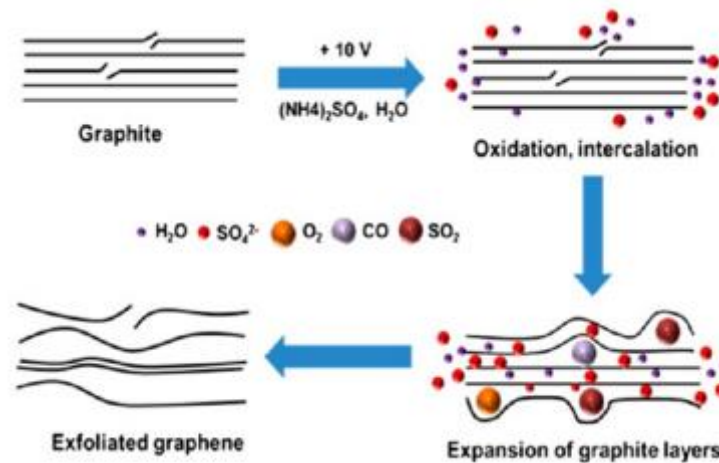


Figura 9. Ilustração esquemática do mecanismo da esfoliação eletroquímica [55].

3.4. DOPAGEM DE GRAFENO POR HETEROÁTOMO.

O grafeno pode sofrer dopagem por heteroátomo, introduzindo elementos como N [46-48], B [48], P [49] e S [50]. Estudos teóricos e experimentais demonstram que o uso de heteroátomos dopantes em estruturas de carbono ajustam a lacuna de energia eletrônica e as propriedades eletrônicas/químicas do grafeno.

Cada vez mais surgem novos estudos em relação à dopagem de grafeno com heteroátomos como os elementos anteriormente citados e, também com iodo. A dopagem com o iodo é um processo mais complicado, pelo fato de que o iodo possui o raio atômico maior que do carbono, e a dopagem está envolvida com transferência de carga superficial. [51, 52]

Estudos mostram que a dopagem envolvendo nitrogênio e boro podem ser eficientes, fazendo com que o grafeno se torne um ânodo promissor para baterias de íon lítio de alta potência e alta energia sob condições de carga e descarga de alta taxa. Acredita-se que com a dopagem do grafeno, os defeitos heteroatômicos possibilitem uma melhor mobilidade do eletrodo-eletrólito, a melhor condutividade elétrica e estabilidade térmica, permitindo uma rápida absorção de Li⁺ na superfície e a ultrarrápida difusão e transporte. [48]

Nanofolhas de grafeno dopadas com enxofre vem sendo estudadas, foi mostrado que o S afeta as propriedades eletroquímicas das nanofolhas, podendo estas serem usadas como material anódico em bateria de lítio, aumentando a sua capacidade específica. [50]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, métodos e equipamentos utilizados nesse trabalho para a produção do óxido de grafeno, funcionalização, dopagem e caracterização são apresentados neste capítulo.

4.1 MATERIAIS.

No presente trabalho, utilizou-se para a esfoliação eletroquímica, um bastão de grafite puro 8B de procedência comercial, eletrodo de prata como contra eletrodo. Os reagentes utilizados foram: ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-97%, iodeto de potássio (KI), benzeno (C_6H_6), dimetilformamida (DMF), anidrido ftálico ($C_4H_2O_3$), ácido fosfórico (H_3PO_4), álcool etílico (C_2H_5OH), sulfato de cobre ($CuSO_4$), nitrato de prata ($AgNO_3$), procedentes da Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

4.2. EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS UTILIZADAS NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Os equipamentos envolvidos foram: Fonte de Alimentação Mod. FA-3005 Digital de 1 canal, tensão até 32 V, corrente até 5A (Marca Instrutherm), bomba de vácuo e ar comprimido 695 mmHg (Marca Primatec), ultra-som com aquecimento (marca Ultra-sônica), estufa com circulação forçada de ar (Marca Venticell), prensa manual (acessório de FTIR Shimadzu), esta prensa aplica uma pressão aproximada de 8 toneladas na amostra. As principais vidrarias utilizadas são detalhadas a seguir: béquer, kitassato, funil de buchner, sistema de refluxo, balão de fundo redondo (25 mL), almofariz e pistilo de ágata.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

4.3.1 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA.

A esfoliação eletroquímica se realizou seguindo trabalhos relatados na literatura, usando-se uma célula de eletrólise como mostra a Figura 10. [55, 58] A célula usada é constituída por dois eletrodos, sendo o ânodo de grafite e o cátodo uma placa (10x20 mm) de prata. A distância de separação entre eles foi de 4 cm. Os eletrodos foram imersos em solução eletrolítica de ácido sulfúrico 0,1M. A esfoliação ocorreu aplicando-se uma tensão de corrente

contínua de +2,3V por 5 minutos. Em seguida a tensão foi aumentada para +3V durante 5 minutos. E assim a tensão foi aumentada crescentemente até +10V em intervalos de 1V, permanecendo 5 minutos em cada tensão. Após a esfoliação gradual do grafite, coletou-se a espuma de grafeno da parte superior da solução e a mesma foi lavada com água destilada sob filtração a vácuo. Levou-se a espuma para secar em estufa a 60 °C durante 12 horas.

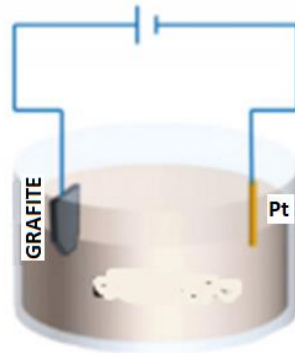


Figura 10. Esquema da célula eletrolítica utilizada no trabalho [55]

4.3.2 DOPAGEM DE GO EM IODETO.

Pesou-se 1,2 g de KI e dissolveu-se em 25 ml de água destilada. Em seguida adicionou-se o óxido de grafeno (GO). Colocou-se a mistura em ultrassom por 30 minutos. Após este tempo colocou-se a mistura na estufa a 200°C por 24 horas. Após secagem da solução lavou-se o material com água destilada, filtrou-se a vácuo e secou a 60°C na estufa. Após secagem o pó foi prensado em prensa manual, no formato de disco para a medida da resistência elétrica.

4.3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM ANDRIDO FTÁLICO (f-GO).

Para a funcionalização química do óxido de grafeno com anidrido ftálico. Montou-se um sistema de refluxo. Pesou-se 1g de óxido de grafeno e 2g de anidrido ftálico. Adicionaram-se ambos em um balão de fundo redondo de 25 ml. Em seguida adicionou-se 10ml de benzeno, 3 gotas de ácido fosfórico (catalisador) e esferas de vidro. Deixou-se o sistema de refluxo à temperatura de 100°C durante 3 horas. Após o tempo deixou-se decantar para poder retirar a fase benzeno. Em seguida adicionou-se álcool etílico para retirar o

anidrido ftálico que não funcionalizou o GO. Agitou-se por 1 hora. Após a retirada do anidrido ftálico em excesso, dissolvido em álcool etílico. Colocou-se o f-GO para secar em estufa em 80°C por 24 horas.

4.3.4 DOPAGEM DE f-GO COM Cu^{2+} E Ag^+ .

Para a dopagem de f-GO com Cu^{2+} e Ag^+ , foi pesado 0,20g de f-GO seco e adicionou-se a uma solução aquosa de CuSO_4 1M. De igual forma 0,20g de f-GO foi acrescentando a uma solução aquosa de AgNO_3 1M. Ambas as dispersões de f-GO em sais de metais foram mantidas em ultra-som por 24 horas. Em seguida filtraram-se a vácuo as soluções, lavando com água destilada e deixou-se secar o produto a 60°C por 24 horas.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para caracterizar o comportamento térmico do óxido de grafeno a partir das suas principais temperaturas de degradação térmica e, respectivas perdas de massa. O equipamento utilizado um TGA-50 Shimadzu (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI). Para a análise de TGA foi utilizada uma massa de, aproximadamente, 5 mg por amostra, na faixa de temperatura de 25-800°C com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

4.4.2 ANÁLISE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

A análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra de GO foi realizada no Calorímetro da Shimadzu, modelo DSC 60 Plus (Laboratório de Alta Tensão). Para a análise por DSC foi usado cadinho de alumínio hermeticamente fechado. Aproximadamente 4mg de amostra de GO foram aquecidas de 25°C a 150°C, em seguida resfriada a 25°C e novamente aquecida até 300°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25mL/min.

4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

As amostras de GO e f-GO foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do termo em inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro Shimadzu, modelo IR Tracer 100 (Laboratório de Alta Tensão), na região de 600–4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Para a obtenção dos espectros as amostras foram preparadas em pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

4.4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis

Para caracterizar o espectro de absorção do grafeno na região do UV-Vis foram analisadas duas dispersões de GO, uma em meio aquoso e a outra em dimetilformamida (DMF). O equipamento utilizado foi espectrômetro da marca Varin, modelo: Cary 50 Bio (Centro de Estudos em Química/IFQ-UNIFEI), na região de comprimento de onda entre 200 e 700 nm, uma cubeta de quartzo com 10 mm de largura.

4.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Método analítico preciso e eficiente que consiste em determinar estruturas cristalinas e amorfas. Isto se torna possível pois em um material cristalino por exemplo, os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo ou periódico de longo alcance e a distância entre os planos cristalinos é comparável ao comprimento de onda dos raios-X [58]. O fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (equação 1).

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

Equação 1. Lei de Bragg

Onde d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado, λ é o comprimento de onda da radiação incidente figura 11 [58].

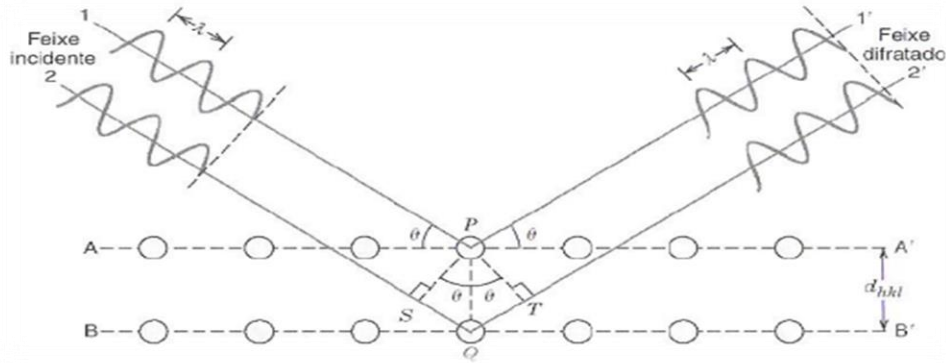


Figura 11. Difração de raios X por planos de átomos obedecendo a lei de Bragg [58].

Os espectros de raios-X do GO depositado acima de SiO_2 a partir da dispersão em DMF foram obtidos em difratômetro Rigaku Japan (Laboratório de Cristalografia na UNIFAL), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. Os difratogramas foram coletados na faixa de $5,00$ a $90,00^\circ$ ângulo (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $5,0 \text{ s/passos}$

4.4.6 ESTUDO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

A caracterização elétrica das amostras foi realizada no Laboratório de Sensores e Dispositivos (IFQ-UNIFEI). As amostras foram prensadas em formato cilíndrico, medido $13,0 \text{ mm}$ de diâmetro e $1,0 \text{ mm}$ de espessura. O estudo da resistividade elétrica em função da temperatura foi realizado em criostato, o sistema diminui a temperatura utilizando um fluxo de hélio e, um termopar registra a temperatura da amostra. As medidas de resistência elétrica são registradas na fonte de corrente (marca Keithley modelo 2400). Para realizar as medidas as amostras foram fixadas aos contatos (fios de ouro) do criostato, usando uma cola condutora (baseada em base polimérica e grafite). As medidas de resistência elétrica foram realizadas na faixa de temperatura de 310 K a 10 K com uma taxa de resfriamento de 1 K/min .

A resistividade elétrica (ρ , Ωm) é determinada a partir da equação 2

$$\rho = RA/l$$

2)

Equação 2. Resistividade elétrica

Onde R é o valor da Resistência (Ω), l espessura da amostra (m) e, A área da seção transversal (m^2)

A condutividade (σ , Sm^{-1}) é determinada pela equação 3.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

3)

Equação 3. Condutividade

Na dissertação foi estudada a dependência da temperatura com a condutividade do óxido de grafeno obtido por esfoliação eletroquímica e, f-GO dopado com Cu^{2+} e Ag^+ . Este estudo teve como objetivo identificar o mecanismo de condução dos transportadores de carga no óxido de grafeno e comparar os resultados com os da literatura, concluindo assim sobre o material obtido.

4.4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para o estudo da morfologia do GO e f-GO dopado com Cu^{2+} e Ag^+ , utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Superscan SSX-550 SEM-EDX (Shimadzu Corporation) (Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/IEM-UNIFEI), com um feixe de elétrons de 15 kV e acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram analisadas na forma de pó, fixadas a suporte por fita dupla face de carbono e previamente metalizadas com ouro em equipamento IC-50 íon coater (Shimadzu).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados em relação a produção do óxido de grafeno, assim como a sua caracterização, pela análise termogravimétrica, análise calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia na região do UV-Vis, difração de raio x e microscopia eletrônica de varredura. Serão apresentados também os resultados relativos ao estudo da resistividade do óxido de grafeno com a temperatura. Seguidamente, são mostrados os resultados obtidos na dopagem do óxido de grafeno com iodeto de potássio, assim como sua modificação com anidrido ftálico visando a dopagem com íons Cu^{2+} e Ag^{2+} .

5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

Através da esfoliação eletroquímica foram produzidas suspensões de óxido de grafeno. Durante o experimento observamos que no potencial inicial positivo de 2,3V, ocorre formação de bolhas de ar (eletrólise da água) ao redor do ânodo e do cátodo (Figura 12 (a)). Em seguida, quando o potencial foi elevado para 3V a ocorrência de bolhas de ar ao redor dos eletrodos se intensifica. Quando o potencial é aumentado para 4V se inicia a formação de espuma na parte superior da solução eletrolítica e o grafite começou a expandir e dissociar-se pela solução (figura 12 (b)). O potencial foi aumentado gradativamente até atingir 10V, sempre permanecendo por 5 min em cada potencial. A formação de espuma na parte superior da solução eletrolítica foi constante até o fim da esfoliação, como mostrado na Figura 12 (c, d, e).

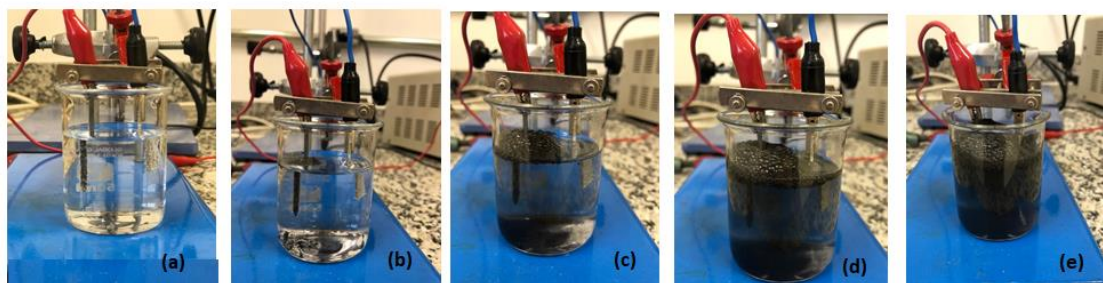


Figura 12. Esfoliação eletroquímica do grafite. (a) Formação de bolhas ao redor dos eletrodos com um potencial positivo de 2,3V; (b) Início da formação de espuma na parte

superior da solução eletrolítica com um potencial de 4V; (c, d, e) Aumento gradativo do potencial e a continuação da formação da espuma na parte superior da solução eletrolítica.

Com o fim da esfoliação retirou-se a espuma da parte superior da solução e lavou-se a mesma com água destilada sob filtração a vácuo. Em seguida colocou-se para secar em estufa a 60°C durante 12 horas. Após secagem do material, transferiu-se o mesmo para uma solução de dimetilformamida (DMF).

Notou-se que na solução de DMF ocorreu uma separação de fase, uma parte mais densa contendo partículas de grafite que não foram esfoliados, enquanto a parte menos densa deve consistir em nanoflocos de óxido de grafeno. Dividiu-se então a suspensão e a parte da solução foi utilizada para investigar as características do material.

5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A Figura 13 mostra a curva termogravimétrica para o óxido de grafeno. O perfil de degradação observado é semelhante ao reportado na literatura para óxido de grafeno [68]. Observamos na Figura 13 que óxido de grafeno obtido pela esfoliação do grafite inicia a degradação antes de 100°C. Na curva de TGA se observam quatro estágios bem definidos de perda de massa com o aumento da temperatura (Tabela 1). A segunda perda ocorre em torno de 100°C que pode ser atribuído à remoção de água adsorvida. A perda subsequente em torno de 187°C é atribuída à perda de oxigênio lábil (ligações fracas) presente nos grupos funcionais (hidroxila, epóxi e ácido carboxílico). A última perda de massa ocorre a partir de 541°C e envolve a pirólise do esqueleto de carbono do óxido de grafeno. [59]

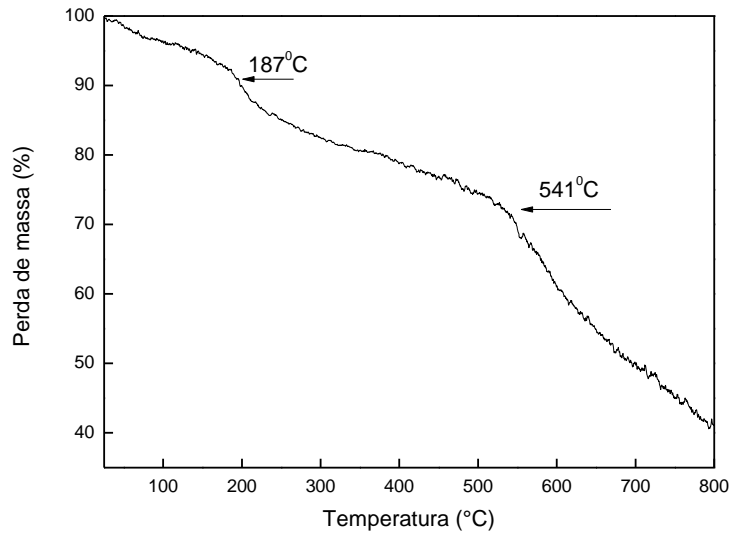


Figura 13. Análise termogravimétrica do óxido de grafeno. Taxa de aquecimento= 20 °C/min; massa utilizada = 5,3131 mg; atmosfera= nitrogênio.

Características	Estágios de degradação			
	25°C-100°C	100°C-187°C	187°C-541°C	541°C - 800°C
Perda de massa (%)	4,00	3,44	21,04	30,88
Resíduo (%) a 800°C	40,64			

Tabela 1. Análise de estágios de degradação do óxido de grafeno

Este resultado é a primeira evidência da esfoliação do grafite e obtenção de óxido de grafeno. Pois tanto o grafite quanto o óxido de grafite apresentam perfil de degradação térmica bem diferente do observado na Figura 13. O grafite é estável termicamente, não degradando na faixa de temperatura estudada, já o óxido de grafite apresenta perda relativa ao oxigênio lábil dos diferentes grupos funcionais, e logo mantém estabilidade térmica [69].

5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

A Figura 14 mostra a curva da análise DSC para o óxido de grafeno. A curva apresenta um forte pico exotérmico centrado em aproximadamente 196 °C. Esse pico

corresponde à degradação do óxido de grafeno perdendo o oxigênio lábil, como foi discutido no item anterior.

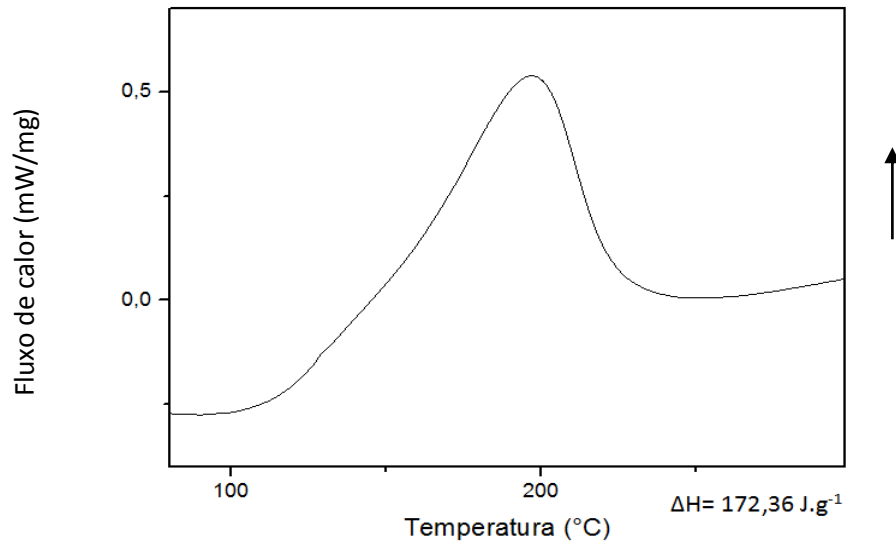


Figura 14. Análise calorimetria exploratória diferencial do óxido de grafeno.

O oxigênio reage com o carbono produzindo $\text{CO}(\text{g})$ ou $\text{CO}_2(\text{g})$ e liberando calor ($172,36 \text{ J/g}$), processo exotérmico. Podemos observar que a temperatura na qual acontece esse evento exotérmico está relacionada com o segundo estágio de degradação mostrado na curva TGA [60, 61].

5.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

Na Figura 15 mostra o espectro FTIR do óxido de grafeno. As bandas de vibração características encontradas no espectro são: banda de absorção em 1092 cm^{-1} característica da vibração de estiramento da ligação C-O. A banda em 1398 cm^{-1} corresponde à vibração de dobramento da ligação C-H. A banda de absorção em 1647 cm^{-1} é correspondente a vibração de estiramento C=C dos anéis aromáticos. A banda de absorção de baixa intensidade em 1741 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento C=O. Observa-se duas bandas 2924 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} correspondentes à vibração de alongamento de ligações C-H. A banda larga em 3439 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento de O-H. [58, 62]

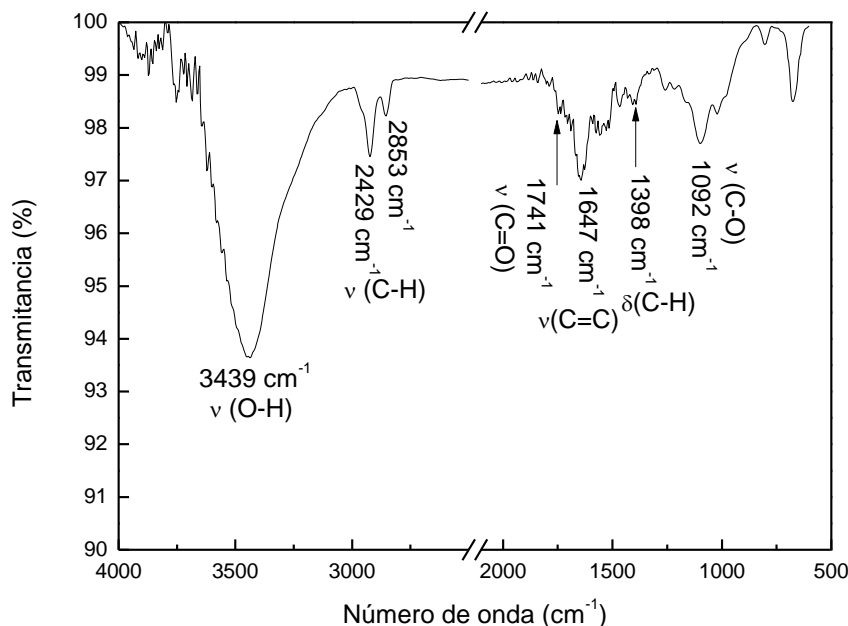


Figura 15. Espectro de transmitância FTIR do óxido de grafeno.

A análise FTIR do óxido de grafeno demonstra a presença de diferentes tipos de funcionalidade de oxigênio. A intensidade elevada da banda de vibração de estiramento da ligação O-H sugere também a presença de umidade na amostra.

5.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis

Os resultados para espectroscopia UV-Vis mostram as transições eletrônicas HOMO-LUMO (do orbital molecular ocupado de mais alta energia ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia) relativas aos orbitais moleculares que absorvem no UV-vis presentes no óxido de grafeno disperso em DMF. Observa-se na Figura 16 (a) o aparecimento de uma banda com máximo em 272 nm. Esta banda de absorção eletrônica é característica de óxido de grafeno em DMF, sendo atribuída à transição eletrônica dos orbitais moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$, presente no grupo C=C aromático. Outra banda de menos intensidade, aparece como um ombro em 360 nm sendo atribuída à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila (C=O).[63-65]

Na Figura 16 (b) onde o óxido de grafeno foi disperso em água destilada, se observam ambas as bandas características da transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C=C e $n \rightarrow \pi^*$ do grupo C=O. Estas bandas são observadas a comprimento de ondas menores, 231nm e 292nm,

respectivamente. O deslocamento a menores comprimentos de onda (λ) está relacionado à maior interação dos grupos (C=C, C=O) com a água (mais polar) o que estabiliza o orbital de mais baixa energia e, portanto o aumenta a energia da transição eletrônica, diminuindo portanto o comprimento de onda ($\Delta E = h c / \lambda$).

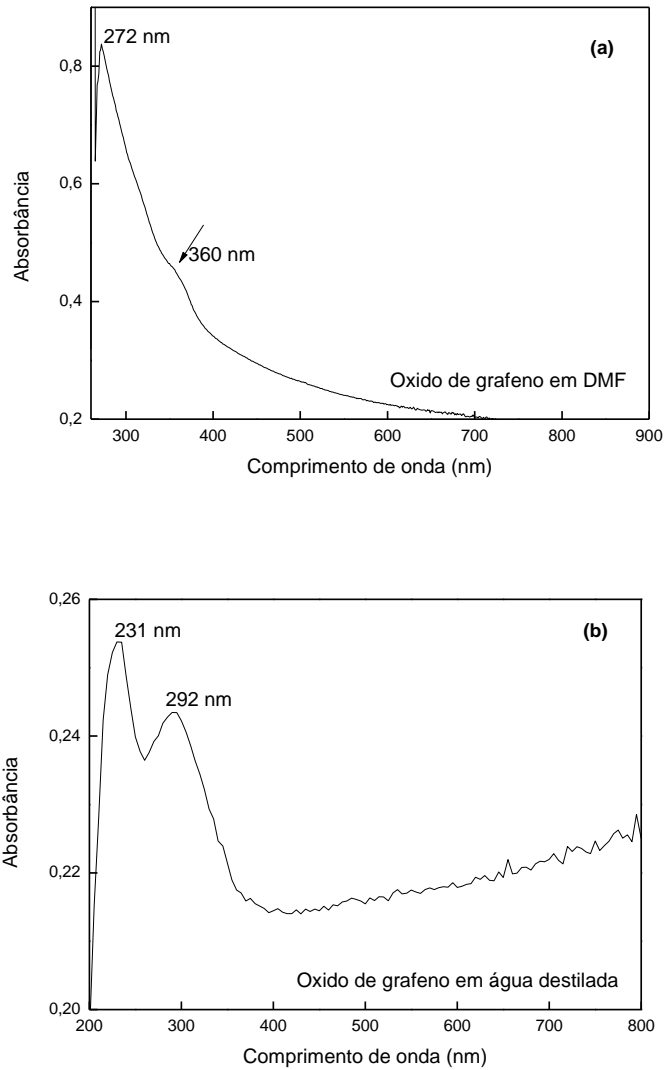


Figura 16. UV-Vis de oxido de grafeno (a) dispersão em DMF, (b) dispersão em água destilada.

5.6 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 17 mostra o espectro de DRX do óxido de grafeno obtido a partir da esfoliação eletroquímica do grafite. O resultado mostra a presença de 3 formas de carbono:

óxido de grafeno (GO), grafeno e grafite. O óxido de grafeno mostra o plano cristalino [002] em $9,1^\circ$. Ao aplicar a lei de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), onde d é o espaçamento interplanar, encontramos que o espaçamento interplanar é de $9,6 \text{ \AA}$ valor semelhante ao relatado na literatura. Já o grafeno mostra o plano cristalino [002] em $24,5^\circ$ e possui um espaçamento de $3,6 \text{ \AA}$. Por último o grafite apresenta o plano cristalino [002] em 30° e possui um espaçamento interplanar de $2,9 \text{ \AA}$. O pico é intenso do plano cristalino de grafite corresponde ao arranjo hexagonal e ao empilhamento das camadas atômicas de carbono altamente orientadas. [66, 67].

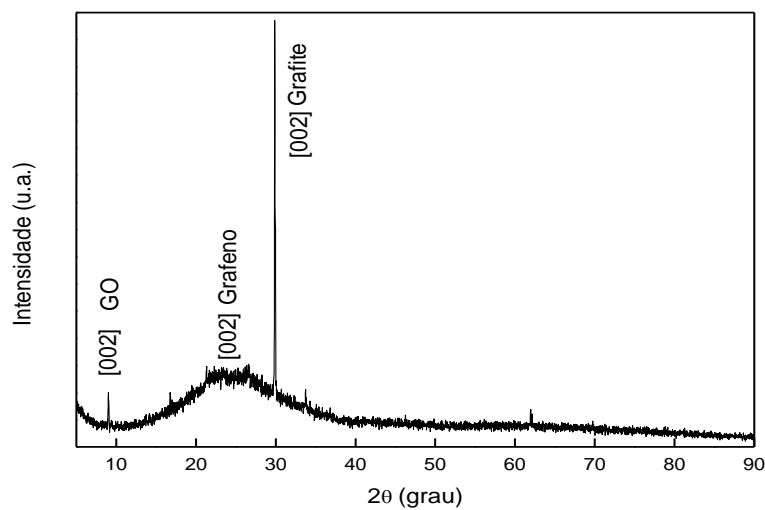


Figura 17. Difratograma de raios X do óxido de grafeno.

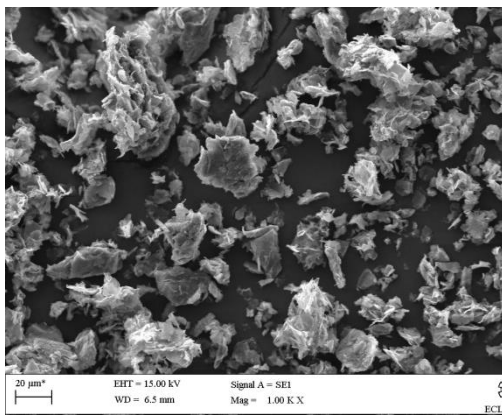
O aumento do espaçamento interplanar de grafite < grafeno < GO é explicado pela introdução de grupos contendo oxigênio na borda de cada camada, fazendo com que a distância das mesmas seja aumentada. O grafeno possui uma distância intermediária pelo fato de ainda em sua estrutura possuir alguns grupos funcionais de oxigênio [66, 67].

5.7 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

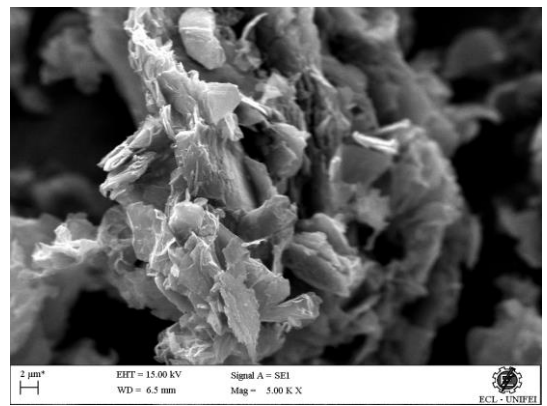
5.7.1. ÓXIDO DE GRAFENO

A Figura 18 mostra a imagem de MEV a diferentes magnificações do óxido de grafeno obtido por esfoliação do grafite. Na micrografia (a) com magnificação de 1.00 KX, se observa que o óxido de grafeno se apresenta na forma de agregados de diferentes dimensões. Para

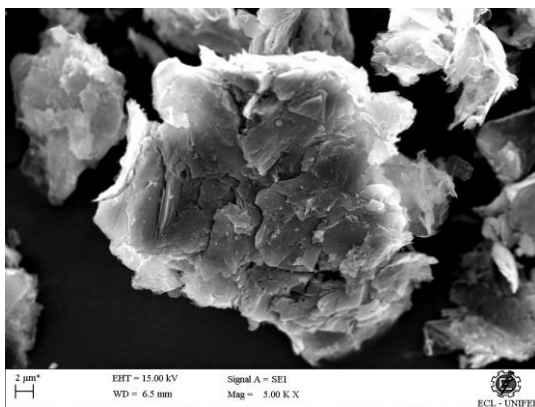
definir a morfologia destes agregados a micrografia (b) e (c) mostra dois agregados diferentes, na magnificação de 5.00 KX. Podemos observar que a morfologia destes agregados é formada por folhas ou camadas de óxido de grafeno superpostas. As folhas ou camadas não têm uma organização regular e também o tamanho é heterogêneo. A micrografia (d) de maior magnificação, que seria uma ampliação maior da micrografia (c) confirma que a morfologia do óxido de grafeno se apresenta na forma de folhas ou camadas de tamanho heterogêneo superpostas paralelamente umas às outras, já seja na direção transversal ou longitudinal. Pela escala da micrografia podemos sugerir que ainda que as folhas de óxido de grafeno apresentem diferentes tamanhos a espessura parece ser homogênea, mostrando-se ao redor de 200 nm. Uma morfologia semelhante para o óxido de grafeno foi reportado na literatura [70, 71].



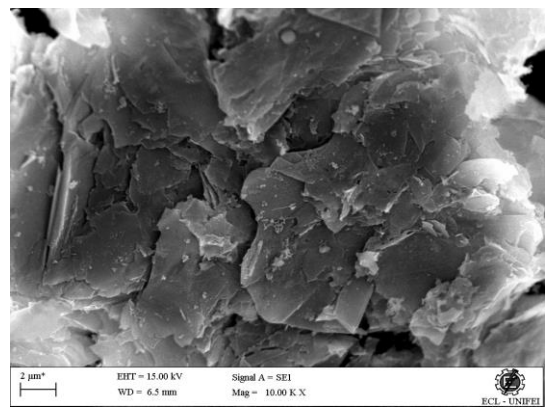
(a)



(b)



(c)



(d)

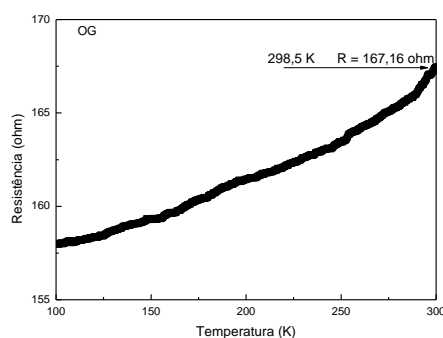
Figura 18. Micrografia MEV de óxido de grafeno obtido por esfoliação de grafite, em diferentes ampliações: (a) 1.00 KX , (b) 5.00 KX, (c) 5.00 KX, (d) 10.00 KX

A morfologia observada nas micrografias e anteriormente descrita não é homogênea. Observando-se pequenas regiões de maior densidade onde não podem ser definidas separadamente as camadas de oxido de grafeno. O que sugere que o processo de esfoliação eletroquímica do grafite não foi totalmente eficiente para a obtenção de oxido de grafeno puro, obtendo-se um produto com impurezas.

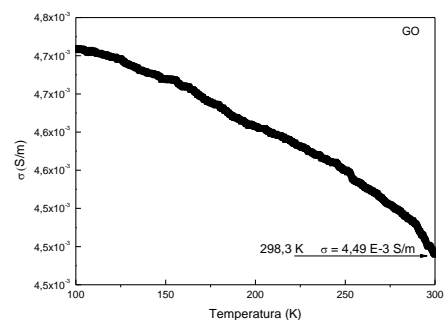
5.8 ESTUDO DA RESISTÊNCIA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA COM A TEMPERATURA.

5.8.1. ÓXIDO DE GRAFENO.

A Figura 19 mostra o comportamento elétrico (resistência e condutividade) do oxido de grafeno com a temperatura, na faixa de temperatura de 100 a 300 K. Na Figura 19 observamos como na faixa de temperatura estudada a resistência aumenta e a condutividade diminui com aumento da temperatura, este resultado sugere um comportamento de condutor metálico.



(a)



(b)

Figura 19. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o oxido de grafeno.

Segundo a literatura o grafeno puro e sem carga se comporta como um semicondutor de gap zero sendo, um material na fronteira do comportamento metálico e semicondutor. Portanto, a estrutura eletrônica de bandas do grafeno é muito incomum, as relações de dispersão (energia) de duas bandas se cruzam no nível de Fermi. Isso significa que os elétrons são descritos pela equação de Dirac e não pela equação de Schroeder [72]. Estudos mostram que a condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica elevada na monocamada de grafeno resultam numa pequena massa efetiva. Segundo a literatura, devido à estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno os portadores de carga podem ser entendidos como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac. Assim, como os portadores de carga “os elétrons” na camada de grafeno comportam-se como partículas sem massa, eles se deslocam com elevada velocidade [18].

Trabalhos da literatura mostraram um comportamento semelhante ao encontrado em nosso trabalho, a condutividade elétrica do grafeno diminui com o aumento da temperatura na faixa de 300 a 480 K. Os autores explicaram este comportamento ao fato do aumento da temperatura ter favorecido a vibração da rede desfavorecendo, portanto, a condutividade eletrônica [73].

Quando plotamos os dados da condutividade em função da temperatura ao modelo VRH encontramos que estes não se ajustam. Este resultado também foi encontrado por outros pesquisadores na análise de compósitos poliméricos contendo alto teor de grafeno. Eles atribuem este comportamento ao comportamento metálico do grafeno no transporte de carga [74].

5.8.2. ÓXIDO DE GRAFENO DOPADO COM IODO.

A seguir (Figura 20) mostramos o comportamento elétrico (resistência e condutividade) com a temperatura do oxido de grafeno dopado com iodeto, na faixa de temperatura de 100 a 300 K. Também como mostram os valores da resistência e condutividade elétrica a 298 K não aconteceu a dopagem do grafeno com iodeto, isto sugere que o método usado para a dopagem não foi efetivo. Outros trabalhos confirmam a efetividade da dopagem do grafeno com iodo [75].

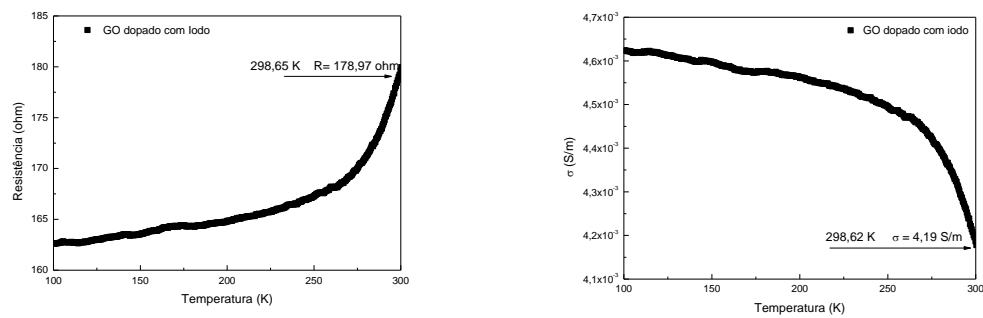

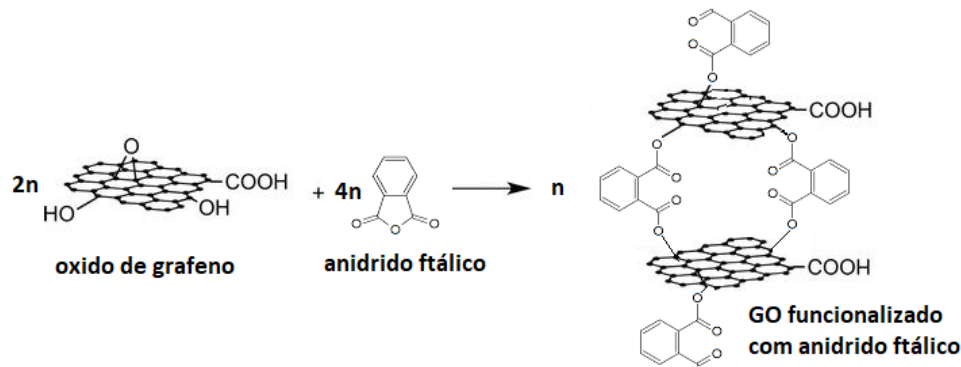


Figura 20. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o óxido de grafeno dopado com iodo.

O aumento da resistência com a temperatura em amostras de grafeno dopadas com iodo é mostrado na literatura, observando-se um aumento da resistência de 95 a 119 Ω , quando a temperatura aumenta de 50 a 298 K. Os autores atribuem o resultado ao comportamento metálico do grafeno e explicam a diminuição da resistência a 50 K ao fato do material apresentar menor vibração da rede a baixas temperaturas e por tanto uma menor dispersão (ou espalhamento) dos transportadores de carga [76].

5.9 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM ANIDRIDO FTÁLICO.

Devido à não efetividade da dopagem com iodeto, foi estabelecido um protocolo para intercalar íons metálicos entre as camadas de grafeno. O protocolo explicado na seção experimental visa funcionalizar o grafeno com anidrido ftálico. A reação química que acontece, catalisada por ácido, consiste na esterificação do anidrido nos grupos funcionais hidroxilos (-OH) e epoxy () presentes na superfície do óxido de grafeno. O esquema 1 mostra a reação supondo que a totalidade dos grupos funcionais hidroxilos e epoxy presentes tenham reagido.



Esquema 1. Funcionalização do óxido de grafeno com anidrido ftálico.

A funcionalização do óxido de grafeno é comprovada por espectroscopia FTIR. A Figura 21 mostra o espectro FTIR comparativo do óxido de grafeno e o óxido de grafeno funcionalizado com anidrido ftálico (f-GO).

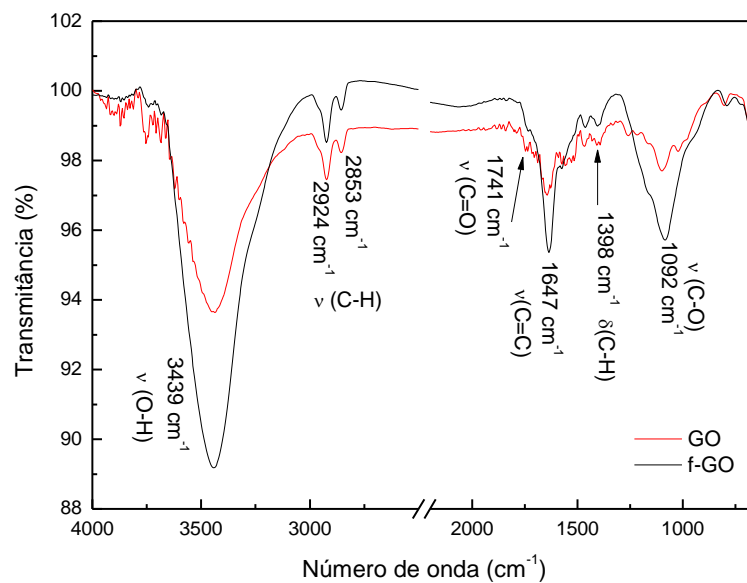


Figura 21. FTIR comparativo do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno funcionalizado (f-GO)

Não se observam diferenças significativas entre ambos os espectros FTIR do GO e f-GO, a banda de vibração de estiramento do grupo carbonila (C=O) é de baixa intensidade, também a concentração de grupos anidrido que funcionalizam o GO não é suficiente para se obter um sinal desta banda no espectro. Então para concluir respeito da funcionalização, escolhemos a banda de vibração de estiramento de O-H , esta banda é de elevada intensidade e deve ter diminuído no f-GO, devido a reação de esterificação mostrada no esquema 1. A razão

entre a área da banda de vibração da ligação O-H e uma banda que não muda em ambos os espectros é proporcional à concentração destes grupos. Então para determinar a concentração escolhemos a razão entre as áreas das bandas O-H (A_{3439}) e C-H (A_{2924}). A região de integração e a linha base foi igual para ambos os espectros, a integração é feita usando o software OriginLab[®] 9, o cálculo é mostrado na Tabela 2.

A tabela 2 mostra que a razão entre as áreas das bandas O-H (A_{3439}) e C-H (A_{2924}) é menor no espectro do óxido de grafeno funcionalizado o que sugere que a reação de esterificação aconteceu.

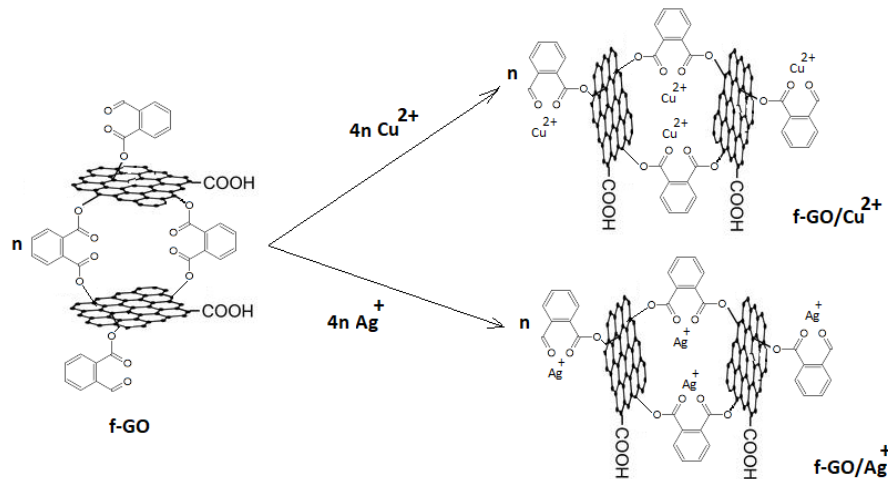
FTIR espectro	Área banda $\nu(\text{O-H})$ (A_{3439}) Região de integração (3657,02 – 3094,92 cm^{-1})	Área banda $\nu(\text{C-H})$ (A_{2924})Região de integração (2991,3 – 2876,98 cm^{-1})	Razão $\frac{A_{3439}}{A_{2924}}$
GO	54.070,0	11.230,0	4,81
f-GO	52.680,0	11.360,0	4,63

Tabela 2. Determinação da razão da área das bandas de vibração $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C-H})$

5.10 DOPAGEM DO f-GO COM ÍONS Cu^{2+} e Ag^{2+}

Para realizar a dopagem do GO funcionalizado foram escolhidos íons de metais de cobre e prata. Comumente o óxido de grafeno é utilizado para absorver íons metálicos com a função de purificar sistemas aquosos. Os íons são absorvidos intercalando-se entre as camadas de óxido de grafeno [77].

O propósito da presente dissertação é aumentar a condutividade do GO, portanto ao realizar a funcionalização do GO com anidrido ftálico visamos primeiramente estabelecer um espaçamento entre as camadas de óxido grafeno favorecendo a entrada e intercalação dos íons metálicos entre as camadas de GO. Em segundo lugar a função do anidrido é complexar os íons metálicos, como mostra o esquema 2, permitindo a fixação dos íons na rede de OG e, portanto permitindo o aumento da condutividade elétrica do material.



Esquema 2. Dopagem de f-GO com íons Cu^{2+} e com íons Ag^+ .

A introdução dos íons e complexão destes intercalando-se entre as camadas de f-GO foi comprovada por MEV e EDS, os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.10.1. CARACTERIZAÇÃO POR MEV DO f-GO DOPADO COM ÍONS Ag^+ e Cu^{2+}

A morfologia observada na micrografia do f-GO (Figura 22 e Figura 24) se mostra diferente daquela observada no óxido de grafeno. Na morfologia do óxido de grafeno funcionalizado as camadas de grafeno se apresentam como folhas enrugadas. A morfologia é composta de estruturas em 3D formadas por corrugados de folhas finas intercaladas, com espaçamento entre elas. Este espaçamento entre as folhas de grafeno permite a obtenção de um material mais poroso e, portanto, de maior área de contato, que aquele observado no óxido de grafeno. O MEV utilizando a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) confirmou a presença de Cu e Ag (Figuras 23 e Figura 25).

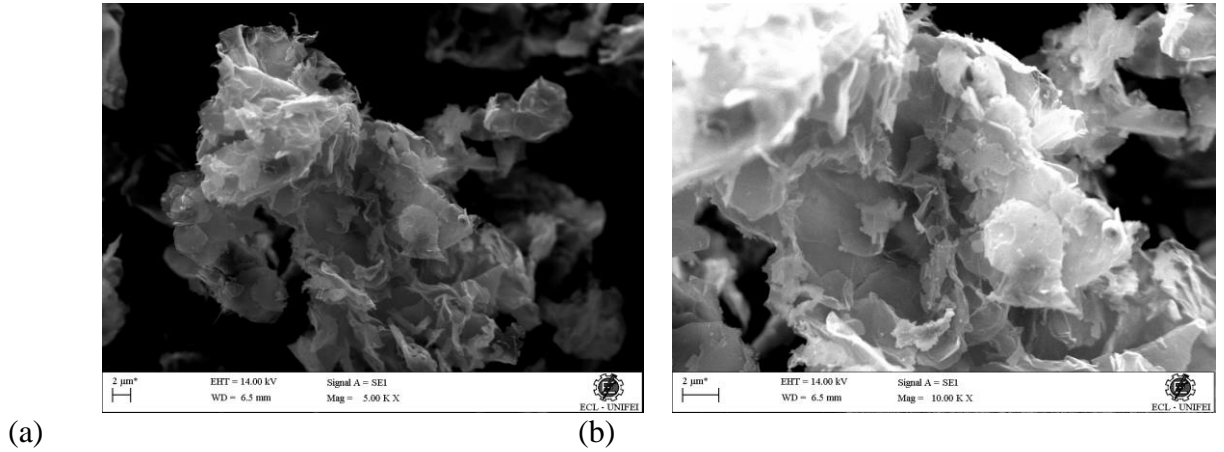


Figura 22. Micrografia MEV de f-GO dopado com íons Cu²⁺. (a) 500 KX , (b) 1000 KX

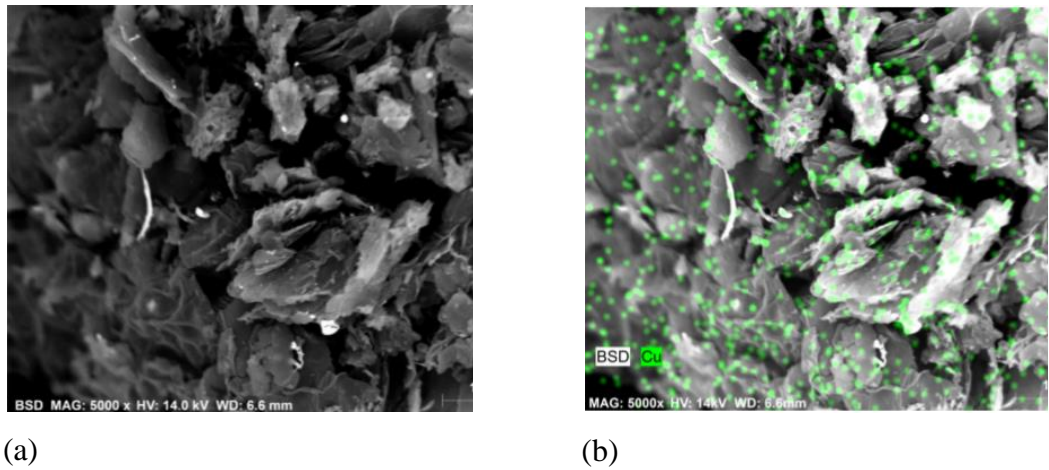


Figura 23. Micrografia MEV-EDS de f-GO dopado com íons Cu²⁺. (a) MEV(5000 X) , (b) MEV-EDS (5000 X)

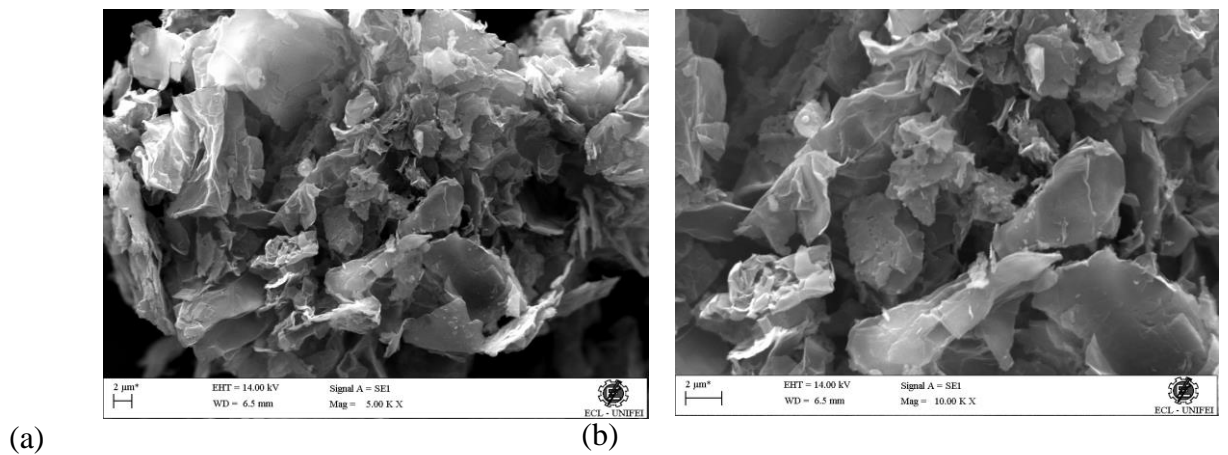


Figura 24. Micrografia MEV de f-GO dopado com íons Ag⁺. (a) 500 KX , (b) 1000 KX

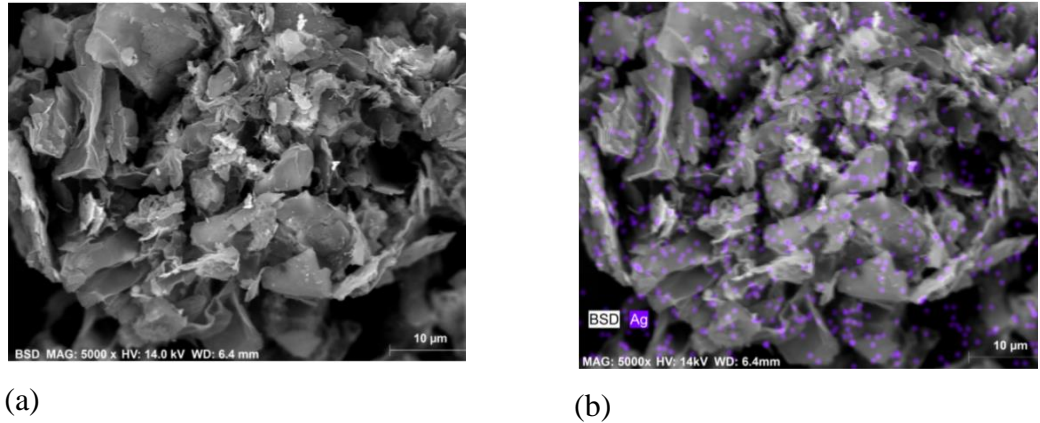
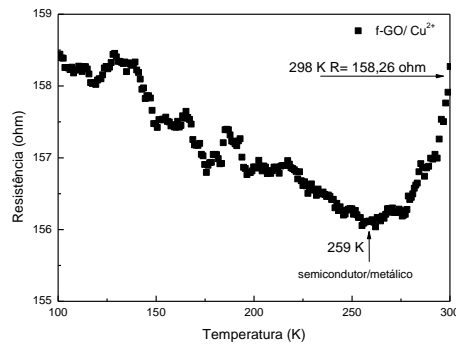


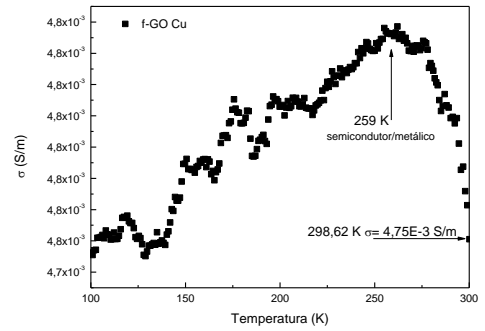
Figura 25. Micrografia MEV-EDS de f-GO dopado com íons Ag^+ . (a) MEV(5000 X) , (b) MEV-EDS (5000 X)

5.10.2. ESTUDO DA RESISTÊNCIA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA COM A TEMPERATURA DAS AMOSTRAS f-GO/ Cu^{2+} e f-GO/ Ag^+ .

As Figuras 26 e a Figura 27 mostram o comportamento da resistência e condutividade elétrica das amostras de óxido de grafeno funcionalizadas e dopadas com íons metálicos. Ambas as amostras apresentam o mesmo comportamento a baixo de uma temperatura crítica se comportam como semicondutor, exibindo uma diminuição da resistência (aumento da condutividade) com o aumento da temperatura. Acima desta temperatura ambos os materiais mostram o comportamento metálico, observando-se um aumento da resistência (diminui a condutividade) com o aumento da temperatura. Observamos que essa temperatura crítica é mais baixa para a amostra f-GO/ Ag^+ , amostra que também apresentou maiores valores de condutividade.

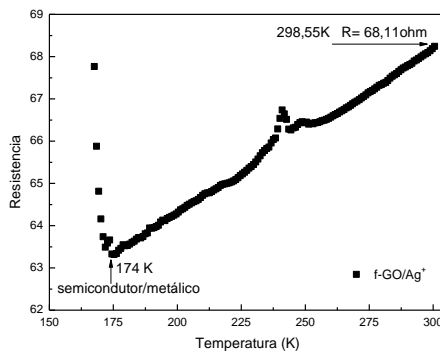


(a)

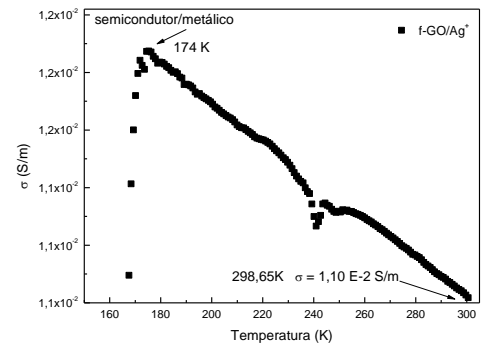


(b)

Figura 26. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o f-GO dopado com íons Cu^{2+}



(a)



(b)

Figura 27. Comportamento da resistência (a) e da condutividade elétrica (b) com a temperatura para o f-GO dopado com íons Ag^+ .

As regiões que apresentam comportamento de semicondutor foram analisadas pelo modelo de saltos com alcance variado (VRH). A Figura 28 mostra que ambas as amostras se ajustam ao mecanismo de transporte VRH.

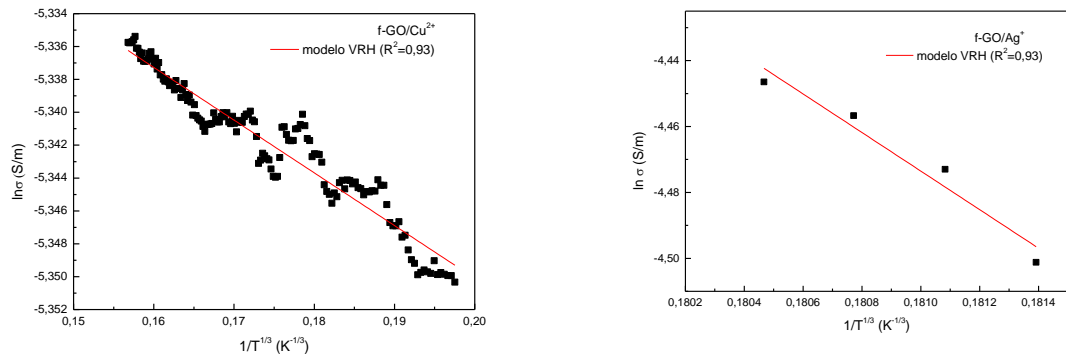


Figura 28. Ajuste da dependência da condutividade com a temperatura ao modelo VRH nas amostras f-GO/Ag⁺ e f-GO/Cu²⁺

Amostra	T (K)	R (Ω)	T(K)	σ(S/m)
GO	298,50	167,16	298,30	4,49E-3
GO-iodeto	298,65	178,97	298,62	4,19E-3
f-GO/Cu ²⁺	298,55	158,26	298,62	4,75E-3
f-GO/Ag ⁺	298,55	68,11	298,65	1,10E-2

Tabela 3. Valores de resistência e condutividade de todas as amostras estudadas a 298 K.

Podemos observar que os melhores valores de condutividade foram obtidos para o óxido de grafeno funcionalizado e dopado com íons metálicos. Valores maiores de condutividade (1 a 30 S/m) são reportados para o oxido de grafeno reduzido [78].

6. CONCLUSÕES

A obtenção de óxido de grafeno a partir da esfoliação eletroquímica de grafite foi confirmada a partir da caracterização físico-química do óxido de grafeno. Primeiramente, as técnicas de análises térmicas, TGA e DSC confirmaram a oxidação do grafite. O TGA mostrou a perda de massa relativa aos grupos funcionais de oxigênio e o DSC a reação de combustão destes grupos. O FTIR confirmou a presença de grupos funcionais, hidroxila (OH), carbonila (C=O) e epoxi. A obtenção de óxido de grafeno (OG) a partir do grafite foi confirmada por DRX, pelo surgimento do pico de difração em aproximadamente $2\theta = 9,1^\circ$. Também as micrografias de MEV mostraram a morfologia de múltiplas camadas de grafeno superpostas, confirmando a esfoliação do grafite. O comportamento da condutividade com a temperatura para o GO confirmou também o processo de esfoliação, pois as amostras apresentaram um comportamento de semimetal, observando-se na faixa de temperatura estudada uma diminuição da condutividade com a temperatura.

A funcionalização do óxido de grafeno com anidrido ftálico foi confirmada por FTIR, mostrando o espectro uma diminuição da concentração dos grupos OH no f-GO.

A dopagem do f-GO foi confirmada por MEV-EDS, a micrografia das amostras f-GO/Cu²⁺ e f-GO/Ag⁺ se mostraram bem diferentes a aquela obtida para o GO. Nestas amostras as camadas de GO se apresentam como folhas corrugadas, mostrando uma morfologia de maior porosidade e área superficial.

As amostras dopadas f-GO/Cu²⁺ e f-GO/Ag⁺ apresentaram maiores valores de condutividade, sendo este valor maior para o f-GO dopado com Ag⁺. No comportamento da condutividade com a temperatura, ambas as amostras apresentaram um caráter de semicondutor a $T < 259$ K para o f-GO/Cu²⁺ e $T < 174$ K para o f-GO/Ag⁺. A temperaturas entre $259\text{K} < T < 300\text{K}$ o f-GO/Cu²⁺ mostra um comportamento de semimetal semelhante ao observado no GO. Este mesmo comportamento foi observado também para a amostra f-GO/Ag⁺ a temperaturas $174\text{K} < T < 300\text{K}$.

7. REFERÊNCIAS

[1] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S.V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v.306, p.666–669, outubro 2004. Disponível em < <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0410550>>. Acesso em novembro 2018.

[2] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K. The rise of graphene. *Nature Materials*, v.6, p.183-191, março 2007. Disponível em < <https://www-nature.ez38.periodicos.capes.gov.br/articles/nmat1849.pdf>>. Acesso em novembro 2018.

[3] WALLACE, P.R. The band theory of graphite. *Physical review journals archive*, v.71, p.622-634, maio 1947. Disponível em < <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.71.622>>. Acesso em novembro 2018

[4] VIEIRA, J.E.D., VILAR, E.O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.11, p.54-57, 2016. Disponível em < <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/493/387>> Acesso em novembro 2018

[5] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S.V., et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, v.438, p.197–200, 2005. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16281030>> Acesso em novembro 2018.

[6] MEYER, J.C., et al. The structure of suspended graphene sheets, *Nature*, v.446, p. 60-63, março 2007. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17330039>> Acesso em novembro 2018.

[7] SLONCZEWSKI, J.C., WEISS, P.R. Band structure of graphite, *Physical review journals archive*, v.109, p.272-279, janeiro 1958. Disponível em < <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.109.272>> Acesso em novembro 2018

[8] PAN, Z., HE, L., QIU, L., HABIBNEJAD, K.A., LI, G., ZHU, J., WANG, C.M., Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cement and Concrete Composites*, v.58, p.140-147, 2015. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001>. Acesso em novembro 2018

[9] PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in. *Materials Science & Engineering B*, v.215, p.9-28, janeiro 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>> Acesso em novembro 2018.

[10] The Manufacturer. (2016). Talga Resources makes first delivery of graphene coating product [Picture]. Retrieved from <https://www.themanufacturer.com/wpcontent/uploads/2014/08/Graphene.jpg>

[11] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J.W., HONE, J. Measurement of the elastic properties and in-trinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v.321, p.385–388, julho 2018. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18635798>> Acesso em novembro 2018.

[12] OVID'KO, I.A. Mechanical properties of graphene. *Sci*, v.34, p. 1-11, 2013. Disponível em < http://www-proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13413/01_13413_ovidko.pdf> Acesso em novembro 2018.

[13] MINGO, N., BROIDO, D.A. Carbon Nanotube Ballistic Thermal Conductance and Its Limits. *Physical review letters*, v.95, p.096105-1 – 096105-4, Agosto 2005. Disponível em < <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.95.096105>> Acesso em novembro 2018.

[14] KIM, T.Y., PARK, C.H., MARZARI, N., The Electronic Thermal Conductivity of Graphene. *Nano letters*, v.16, p.2439-2443, fevereiro 2016. Disponível em < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b05288>> Acesso em novembro 2018

[15] SHIN, H.J., CHOI, W.M., CHOI, D., HAN, G.H., YOON, S.M., PARK, H.K. et al. Control of Electronic Structure of Graphene by Various Dopants and Their Effects on a Nanogenerator Hyeon-Jin Shin. *Journal of the American Chemical Society*, v.132, p.15603-15609, outubro 2010. Disponível em < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja105140e>> Acesso em novembro 2018

[16] XU, C., XU, B., GU, Y., et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, v.6, p.1388-1414, março 2013. Disponível em < <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee23870a#!divAbstract>> Acesso em novembro 2018

[17] YAO, F., COJOCARU, C.S. Carbon-Based Nanomaterials as an Anode for Lithium Ion Battery. *Micro and nanotechnologies/Microelectronics*. 2013. Dissertação - Ecole Polytechnique, Sungkyunkwan University, Korea. Disponível em < <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00967913/document>> Acesso em novembro 2018

[18] VIEIRA, J.E.D., VILAR, E.O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.11, p.54-57, 2016. Disponível em < <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/493/387>> Acesso em novembro 2018

[19] REINA, G., GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J.M., CRIADO, A., VÁZQUEZ, E., BIANCO, A., PRATO, M. Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, v.46, p.4400-4416. 2017. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28722038>>. Acesso em novembro 2018.

[20] WEI, D., & LIU, Y. Controllable Synthesis of Graphene and Its Applications. *Advanced Materials*, v.22, p.3225–3241, 2010. Disponível em < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200904144>> Acesso em novembro 2018

[21] SHEN, H., ZHANG, L., LIU, M., & ZHANG, Z. Biomedical Applications of Graphene. *Theranostics*, v.2, p.283–294, 2012. Disponível em < <http://www.thno.org/v02p0283.htm>>. Acesso em novembro 2018

[22] FENG, L., & LIU, Z. Graphene in biomedicine: opportunities and challenges. *Nanomedicine*, v.6, p.317–324, 2011. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21385134>> Acesso em novembro 2018

[23] WANG, Y., LI, Z., WANG, J., LI, J., & LIN, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, v.29, p.205–212, maio 2011. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21397350>> Acesso em dezembro 2018

[24] LOH, K. P., BAO, Q., EDA, G., & CHHOWALLA, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*, v.2, p.1015–1024, dezembro 2010. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21107364>> Acesso em dezembro 2018.

[25] VELIGURA, A., ZOMER, P. J., VERA-MARUN, I. J., JÓZSA, C., GORDIICHUCK, P., VAN WEES, B. Relating Hysteresis and Electrochemistry in Graphene Field Effect Transistors. *Journal of Applied Physics*, v.110, p.113708-1 – 113708-5, 2011. Disponível em < <https://www.rug.nl/research/portal/files/6772049/2011JApplPhysVeligura.pdf>> Acesso em dezembro 2018

[26] WU, Y., LIN, Y. M., BOL, A. A., JENKINS, K.A., XIA, F., FARMER, D. B., ZHU Y., AVOURIS, P. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, v.472, p.74-78, abril 2011. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21475197>> Acesso em dezembro 2018

[27] SUN, Y., WU, Q., SHI, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, v.4, p.1113-1132, 2011. Disponível em <

<https://pubs.rsc.org/is/content/articlelanding/2011/ee/c0ee00683a/unauth#!divAbstract>>

Acesso dezembro 2018

[28] ZANG, X., LI, P., CHEN, Q., WANG, K., WEI, J., WU, D., ZHU, H. Evaluation of layer-by-layer graphene structures as supercapacitor electrode materials. *Journal of Applied Physics*, v.115, p.024305-1 – 024305-4, 2014. Disponível em < https://www.researchgate.net/publication/263038131_Evaluation_of_layer-by-layer_graphene_structures_as_supercapacitor_electrode_materials> Acesso em dezembro 2018.

[29] CHEN, D., ZHANG, H., LIU, Y., LI, J. Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Energy & Environmental Science*, v.6, p.1362-1387, 2013. Disponível em < <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee23586f#!divAbstract>> Acesso dezembro 2018

[30] KASAR, A.K. & MENEZES, P.L. Synthesis and recent advances in tribological applications of graphene. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v.97, p.3999-4019, Agosto 2018. Disponível em < <https://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s00170-018-2019-5#citeas>> Acesso em dezembro 2018.

[31] SOLDANO, C., MAHMOOD, A., DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, v.48, p.2127-2150, fevereiro 2010. Disponível em < <https://arxiv.org/abs/1002.0370>> Acesso em dezembro 2018

[32] DRESSELHAUS, M. S., & DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, v.51, p.1–186, junho 2002. Disponível em < <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018730110113644>> Acesso em dezembro 2018.

[33] VAN NOORDEN, R. Production: Beyond sticky tape. *Nature*, v.483, p.S32–S33, 2012. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22419208>> Acesso em dezembro 2018.

[34] SÁ, T.G.M. Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em < http://lilith.fisica.ufmg.br/posgrad/Dissertacoes_Mestrado/decada2010/thiago-sa/ThiagoGrasiano-diss.pdf> Acesso em dezembro 2018

[35] REINA, A., JIA, X., HO, J., NEZICH, D., SON, H., BULOVIC, V., KONG, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, v.9, p.30–35, 2009. Disponível em < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801827v>> Acesso em dezembro 2018

[36] BHAVIRIPUDI, S., JIA, X., DRESSELHAUS, M. S., & KONG, J. Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. *Nano Letters*, v.10, p.4128–4133, outubro 2010. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20812667>> Acesso em dezembro 2018

[37] PARK, S., RUOFF, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v.5, p. 309, 2010. Disponível em < <http://adsabs.harvard.edu/abs/2010NatNa...5..309P>> Acesso em dezembro 2018

[38] KONIOS, D., STYLIANAKIS, M. M., STRATAKIS, E., & KYMAKIS, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.430, p.108–112, setembro 2014. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24998061>> Acesso em Janeiro 2019

[39] LIMA, J.Y., MUBARAK, N.M., ABDULLAH, E.C., NIZAMUDDIN, S., KHALID, M., and INAMUDDIN. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based

nanomaterials for removal of heavy metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.66 , p.29-44, outubro 2018. Disponível em < <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=1659792>> Acesso em janeiro 2019.

[40] SCHNIEPP, H.C., LI, J.L., McALLISTER, M.J., SAI, H., HERRERA-ALONSO, M., ADAMSON, D.H., AKSAY, I.A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, p.8535–8539, 2006. Disponível em < <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp060936f>> Acesso em janeiro 2019

[41] CUI, X., ZHANG, C., HAO, R., & HOU, Y. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. *Nanoscale*, v.3, p.2118-2126, maio 2011. Disponível em < https://www.researchgate.net/publication/51038235_Liquid-phase_exfoliation_functionalization_and_applications_of_graphene> Acesso em janeiro 2019

[42] 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, p.1178–1271, 2011. Disponível em < <https://experts.umn.edu/en/publications/graphene-based-materials-past-present-and-future>> Acesso em janeiro 2019

[43] PU, N.-W., WANG, C.-A., SUNG, Y., LIU, Y.-M., & GER, M.-D. Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite. *Materials Letters*, v.63, p.1987–1989, 2009. Disponível em < <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-99ab5cb0-15ad-3c51-ae61-6cde43580dd1>> Acesso em janeiro 2019

[44] LU, J., YANG, J., WANG, J., LIM, A., WANG, S., & LOH, K. P. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, v.(8), p.2367–2375, Agosto 2009. Disponível em <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn900546b>> Acesso em janeiro 2019

[45] PÉNICAUD, ALAIN, and MONTHIOUX, M. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *Journal of the American Chemical Society*, v.130, p.15802-

15804, 2008. Disponível em <
https://www.academia.edu/29307214/Solutions_of_Negatively_Charged_Graphene_Sheets_and_Ribbons> Acesso em janeiro 2019

[46] WANG, X., WENG, Q., LIU, X., WANG, X., TANG, D.-M., TIAN, W., GOLBERG, D. Atomistic Origins of High Rate Capability and Capacity of N-Doped Graphene for Lithium Storage. *Nano Letters*, v.14, p.1164–1171, março 2014. Disponível em <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24479759>>. Acesso em janeiro 2019

[47] CAI, D., WANG, S., LIAN, P., ZHU, X., LI, D., YANG, W., & WANG, H. Superhigh capacity and rate capability of high-level nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v.90, p.492–497, junho 2011. Disponível em <
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn2006249>> Acesso em janeiro 2019

[48] WU, Z.-S., REN, W., XU, L., LI, F., & CHENG, H.-M. Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, v.5, p.5463–5471, julho 2011. Disponível em <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21696205>> Acesso em janeiro 2019.

[49] ZHANG, C., MAHMOOD, N., YIN, H., LIU, F., & HOU, Y. Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Multifunctional Applications for Oxygen Reduction Reaction and Lithium Ion Batteries. *Advanced Materials*, v.25, p.4932–4937, setembro 2013. Disponível em <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23864555>> Acesso em janeiro 2019.

[50] YANG, Y., LIU, X., ZHU, Z., ZHONG, Y., BANDO, Y., GOLBERG, D., WANG, X. The Role of Geometric Sites in 2D Materials for Energy Storage. *Joule*, v.2, p.1075–1094, maio 2018. Disponível em <
[https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351\(18\)30188-0](https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351(18)30188-0)> Acesso em janeiro 2019.

[51] LI, J., LI, X., XIONG, D., HAO, Y., KOU, H., LIU, W., NIU, Z. Novel iodine-doped reduced graphene oxide anode for sodium ion batteries. *RSC Advances*, v.7, p.55060–55066, 2017. Disponível em <

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra09349g#!divAbstract>> Acesso em janeiro 2019.

[52] ZHAN, F., WANG, Q., LI, Y., BO, X., WANG, Q., GAO, F., & ZHAO, C. Low-Temperature Synthesis of Cuboid Silver Tetrathiotungstate (Ag_2WS_4) as Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry*, v.57, p.5791–5800, maio 2018. Disponível em <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.8b00108>> Acesso em janeiro 2019

[53] NOVOSELOV, K.S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, v.83, p.837–849, Agosto 2011. Disponível em <<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.837>> Acesso em janeiro 2019

[54] LIAO, K.-H., AOYAMA, S., ABDALA, A. A., & MACOSKO, C. Does Graphene Change Tg of Nanocomposites? *Macromolecules*, v.47, p.8311–8319, novembro 2014. Disponível em <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma501799z>> Acesso em janeiro 2019.

[55] YU, P., LOWE, S.E., SIMON, G.P., & ZHONG, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v.20, p.329 – 338, 2015. Disponível em <<https://research.monash.edu/en/publications/electrochemical-exfoliation-of-graphite-and-production-of-functio>> Acesso em fevereiro 2019

[56] SKOOG, D.A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Thomson Learnig, 2006.

[57] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2002.

[58] JIBRAEL, R.I., & MOHAMMED, M.K.A. Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v.127, p.6384–6389, abril 2016.

Disponível em <
https://www.researchgate.net/publication/301746415_Production_of_Graphene_Powder_by_Electrochemical_Exfoliation_of_Graphite_Electrodes_Immersed_in_Aqueous_Solution>

Acesso em fevereiro 2019

[59] FATHY, M., ABDEL, MOGHNY, T., MOUSA, M.A., EL-BELLIHI, A.-H. A.-A., & AWADALLAH, A. E. Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic behavior by kinetic and isothermal models. *Applied Nanoscience*, v.6, p.1105–1117

[60] JI, Z., ZHU, G., SHEN, X., ZHOU, H., WU, C., & WANG, M. Reduced graphene oxide supported FePt alloy nanoparticles with high electrocatalytic performance for methanol oxidation. *New Journal of Chemistry*, v.36, p.1774, 2012. Disponível em <
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/nj/c2nj40133a#!divAbstract>> Acesso em fevereiro 2019.

[61] HUSSEIN, A.S. et al. Low Temperature Reduction of Graphene Oxide Using Hot-plate for Nanocomposites Applications, v.32, p.411-418, maio 2016. Disponível em <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030216000293?via%3Dihub>> acesso em fevereiro 2019

[62] AL-TAMIMI, B.H., FARID, S.B.H., & CHYAD, F.A. Modified Unzipping Technique to Prepare Graphene Nano-Sheets. *Journal of Physics: Conference Series*, v.1003, p.1-5, 2018. Disponível em <
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1003/1/012020/meta>> Acesso em fevereiro 2019

[63] GHARIB, A., FARD, L.V., PESYAN, N.N., ROSHANI, M. New Application of Nano-Graphene Oxide (NGO) as a Heterogeneous Catalyst in Oxidation of Alcohols. *Chemistry Journal*, v.1, p.151-158, agosto 2015. Disponível em <
<http://files.aiscience.org/journal/article/html/70410029.html>> Acesso em fevereiro 2019

[64] PENG, S., FAN, X., LI, S., & ZHANG, J. Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v.58,

p.2213–2217, 2013. Disponível em <
https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0717-97072013000400067&lng=en&nrm=i> Acesso em fevereiro 2019

[65] WAZIR, A.H., & KUNDI, I.W. Synthesis of Graphene Nano Sheets by the Rapid Reduction of Electrochemically Exfoliated Graphene Oxide Induced by Microwaves. Journal of the Chemical Society of Pakistan, v.38, p.11-16, 2016. Disponível em <
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:47099912> Acesso em fevereiro 2019

[66] JOHRA, F.T., LEE, J.-W., & JUNG, W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.20, p.2883–2887, setembro 2014. Disponível em <
https://www.researchgate.net/publication/263509024_Facile_and_safe_graphene_preparation_on_solution_based_platform>. Acesso em fevereiro 2019

[67] BAN, F.Y., MAJID, S.R., HUANG, N.M., LIM, H.N. Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. International Journal of electrochemical science, v.7, p.4345-4351, maio 2012. Disponível em <
<http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7054345.pdf>> Acesso em fevereiro 2019

[68] YANG, H., SHAN, C., LI, F., HAN, D., ZHANG, Q., & NIU, L. Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. Chemical Communications, v.26, p.3880-3882, junho 2009. Disponível em <
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cc/b905085j#!divAbstract>> Acesso em fevereiro 2019

[69] LI, C., SHI, Y., CHEN, X., HE, D., SHEN, L., BAO, N. “Controlled synthesis of graphite oxide: Formation process, oxidation kinetics, and optimized conditions”. Chemical Engineering Science, v.176, p.319-328, 2018. Disponível em <
<https://www.semanticscholar.org/paper/Controlled-synthesis-of-graphite-oxide%3A-Formation-Li-Shi/8d09b125200e1b258d75c40d9cc2fdb8fde3798>> Acesso em fevereiro 2019

[70] NAJAFI, F., MORADI, O., RAJABI, M., ASIF, M., TYAGI, I., AGARWAL, S., & GUPTA, V. K. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, v.208, p.106–113, 2015. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/276129784_Thermodynamics_of_the_adsorption_of_nickel_ions_from_aqueous_phase_using_graphene_oxide_and_glycine_functionalized_graphene_oxide> Acesso em fevereiro 2019

[71] OLIVEIRA, A., BRAGA, G., TARLEY, C., PEREIRA, A. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, v.53, p.12005-12015, setembro 2018. Disponível em <<https://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10853-018-2473-3>> Acesso em fevereiro 2019

[72] KAISER, A.B., & SKÁKALOVÁ, V. Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene. *Chemical Society Reviews*, v.40, p.3786-3801, 2011. Disponível em <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cs/c0cs00103a#!divAbstract>> Acesso em fevereiro 2019

[73] [Beibei Liang, Zijun Song, Minghui Wang, Lianjun Wang, and Wan Jiang, “Fabrication and Thermoelectric Properties of Graphene/Bi₂Te₃ Composite Materials”. *Journal of Nanomaterials* 2013, Article ID 210767, 5 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/210767>]

[74] POYATA, R., OSUNA, J., MORALES-RODRÍGUEZ, A., GALLARDO-LÓPEZ, Á. Electrical conduction mechanisms in graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites. *Ceramics International* v.44, p.14610-14616, 2018. Disponível em <<https://www-sciencedirect.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0272884218312252>> Acesso em fevereiro 2019

[75] MAJEE, S., BANERJEE, D., LIU, X., ZHANG, S.-L., ZHANG, Z.-B., Efficient and stable iodine doping of printed graphene nano-platelets, Carbon, v.117, p.240, 2018. Disponível em < <https://www-sciencedirect.ez38.periodicos.capes.gov.br/search/advanced?docId=10.1016/j.carbon.2017.02.094>> Acesso em fevereiro 2019.

[76] WU, Z., HAN, Y., HUANG, R., CHEN, X., GUO, Y., HE, Y., LI, W., CAI, Y., WANG, N. Semimetallic-to-metallic transition and mobility enhancement enable by reversible iodine doping of graphene. Nanoscale, v.6, p.13196-13202, 2014. Disponível em <https://www-sciencedirect.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0272884218312252>> Acesso em fevereiro 2019

[77] ZHAO, L., YU, B., XUE, F., XIE, J., ZHANG, X., WU, R., WANG, R., HU, Z., YANG, S-T.Y., LUO, J. Facile hydrothermal preparation of recyclable S-doped graphene sponge for Cu²⁺ adsorption. Journal of Hazardous Materials, v.9, p.449-456, abril 2015. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25603294>> Acesso em fevereiro 2019

[78] PHAM, V.H., PHAM, D.P., DANG, T.T., HUR, S.H., KIM, E.J., KONG, B.S., KIMA, S. CHUNG, J.S. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen. Journal Materials Chemical, v.22, p.10530-10536, março 2012. Disponível em < <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm30562c/unauth#!divAbstract>> acesso em fevereiro 2019.