

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

CAIO LUCAS DE AZEVEDO ARAUJO

**GRAFENO: COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES,
APLICABILIDADE E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO DA
TECNOLOGIA**

CAMPINAS/SP
2022

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

CAIO LUCAS DE AZEVEDO ARAUJO

**GRAFENO: COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES,
APLICABILIDADE E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO DA
TECNOLOGIA**

Trabalho de Graduação apresentado por Caio Lucas de Azevedo Araujo, como pré-requisito para a conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação do(a) Prof(a). Fabio Mazzariol Santiciolli.

CAMPINAS/SP
2022

FICHA CATALOGRÁFICA
CEETEPS - FATEC Campinas - Biblioteca

A663g

ARAUJO, Caio Lucas de Azevedo

Grafeno: composição, propriedades, aplicabilidade e perspectivas para o futuro da tecnologia. Caio Lucas de Azevedo Araujo. – Campinas, 2022.

34 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Processos Químicos – Faculdade de Tecnologia de Campinas.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Mazzariol Santiciolli.

1. Aplicabilidade. 2. Condutividade do grafeno. 3. Obtenção e síntese. 4. Escala nanométrica. 5. Flexibilidade. I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 547

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ 22.1

Caio Lucas de Azevedo Araujo

Grafeno: composição, propriedades, aplicabilidade e perspectivas para o futuro da tecnologia

Trabalho de Graduação apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos, pelo CEETEPS / Faculdade de Tecnologia – Fatec Campinas.

Campinas, 6/23/2022.

BANCA EXAMINADORA



Fábio Mazzariol Santiciolli
Fatec Campinas



Bráulio Almeida de Melo
FATEC Campinas



Sebastião Ferreira Moraes
FATEC Campinas

“A descoberta consiste em ver o que todos viram e em pensar no que ninguém pensou.”

(A. Szent-Gyorgyi)

RESUMO

O grafeno era considerado um material puramente teórico até o seu descobrimento por cientistas em 2004. Sua estrutura composta por uma monocamada de átomos de carbono organizados de forma hexagonal e com hibridização do tipo sp^2 , faz com que esse material possua propriedades superiores, tais como alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência, resistência mecânica e flexibilidade. Sendo capaz, por exemplo, de aumentar a flexibilidade de células solares. Pode ser obtido ou sintetizado por meio de processos químicos e físicos. Acredita-se que o grafeno, devido à sua estrutura, seja capaz de atuar na escala nanométrica (1 nanômetro sendo correspondente a 10^{-9} metros). Pouco se sabe acerca do grafeno, grande parte disto se dá ao fato de seu estudo ser considerado recente e sua difícil síntese em escala industrial faz com que seu valor comercial seja muito elevado. Algumas das maiores dúvidas quanto ao grafeno seriam a respeito de sua obtenção, características e aplicabilidade.

Palavras-chave: Grafeno; aplicabilidade; condutividade do grafeno; obtenção e síntese; escala nanométrica; flexibilidade; carbono.

ABSTRACT

The graphene was considered a purely theoretical material until its discovery by scientists in 2004. Its structure composed of a monolayer of hexagonally arranged carbon atoms and sp^2 hybridization makes this material have superior properties, such as high electrical and thermal conductivity, good transparency, mechanical strength and flexibility. Being able to increase the flexibility of solar cells. It can be obtained or synthesized through chemical and physical processes. It's believed that graphene, due to its structure, is capable of acting on the nanometric scale (1 nanometer corresponding to 10^{-9} meters). Not much is known about graphene, much of this is due to the fact that its study is considered recent and its difficult synthesis on an industrial scale makes its commercial value very high. Some of the biggest doubts about graphene would be about its obtainment, characteristics and applicability.

Keywords: Graphene; applicability; graphene conductivity; obtainment or synthesis; nanometer scale; flexibility; carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - As 14 redes de Bravais. P significando primitiva; I significando corpo centrado; F significando faces centradas; C significando centrada em uma das faces.....	13
Figura 2 - Orbitais eletrônicos do Carbono em seus respectivos estados.....	14
Figura 3 - Esquema proposto por ALEXANDER BALADIN para mensurar a condutividade térmica do grafeno.....	16
Figura 4 - Exemplificação de transmitância, onde a luz incidente é consideravelmente reduzida pela estrutura, até ser captada como luz transmitida para leitura. A diferença de ambas irá determinar a transmitância.....	17
Figura 5 - Arranjo ilustrativo de uma parte de um grafeno PEDOT - Poli (3,4 etilenodioxitiofeno)	18
Figura 6 - Resultado espectrofotometria de amostras de esfoliação em fase líquida.....	20
Figura 7 - <i>Easytube 2000 First Nano</i> , equipamento utilizado na pesquisa do método CVD de obtenção de grafeno.....	21
Figura 8 - Difusão do carbono em superfície metálica.....	23
Figura 9 - Cadeia polimérica do polimetilmetacrilato (PMMA).....	23
Figura 10 - Estrutura de um segmento de Polietilenoimina (PEI).....	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	DELIMITAÇÃO DO TEMA E PROBLEMA DE PESQUISA	9
1.2	JUSTIFICATIVA.....	10
1.3	OBJETIVOS.....	10
1.3.1	Objetivo Geral	10
1.3.2	Objetivo Específico.....	10
1.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	Carbono.....	11
2.2	GRAFENO.....	12
2.3	COMPOSIÇÃO DO GRAFENO	12
2.3.1	Estrutura Cristalina	12
2.3.2	Estrutura Eletrônica	14
2.4	PROPRIEDADES DO GRAFENO	15
2.4.1	Condutividade elétrica	15
2.4.2	Condutividade térmica	16
2.4.3	Transparência.....	17
2.4.4	Flexibilidade.....	18
2.5	SÍNTESE E OBTENÇÃO	19
2.5.1	Esfoliação de grafite em fase líquida	19
2.5.2	Síntese pelo método CVD	21
2.6	GRAFENO APLICADO À TECNOLOGIA	24
2.6.1	Biossensor baseado em grafeno.....	24
2.6.2	Projetos baseados em grafeno na medicina.....	26
3	RESULTADO DA DISCUSSÃO	28
4	CONCLUSÃO	28
5	TRABALHOS FUTUROS	30
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por desenvolvimento tecnológico fez com que fossem buscadas novas alternativas para prosperarmos em novas áreas, ou até mesmo aprimorarmos áreas já existentes com algum método ou produto novo. Diante disso, materiais à base de carbono vem sendo foco de estudos diversos quanto à sua aplicabilidade em inovações para com a ciência. Um dos materiais que vem recebendo essa atenção por demanda de inovação é o grafeno.

O grafeno é um material constituído de uma folha de átomos de carbono ligados entre si de forma hexagonal, similar aos favos de mel, sendo ele um dos alótropos do carbono (VIEIRA; VILAR, 2016). Sua estrutura resulta em propriedades que permitem ao grafeno ser mais resistente que o aço, ter uma condutividade maior que o cobre, possuir uma mobilidade eletrônica mais elevada que o silício e permitindo que ele seja dotado de boa transparência (SUN; WU; SHI, 2011).

Este trabalho tem como objetivo discutir pontos importantes quanto ao grafeno, contendo assim, desde sua composição, até sua obtenção e expectativas para sua aplicabilidade no futuro da ciência.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA E PROBLEMA DE PESQUISA

Esta pesquisa tem como objetivo o estudo por meio de revisão bibliográfica acerca do grafeno, apresentando de forma clara os campos de composição, propriedades, síntese e tecnologias baseadas em grafeno, utilizando como base trabalhos acerca dele. Também sendo necessária a presença de pontos teóricos, uma vez que, o grafeno é um material relativamente novo e com grandes expectativas para o futuro da tecnologia.

1.2 JUSTIFICATIVA

A principal motivação da realização deste trabalho surgiu a partir de influências externas sobre o assunto. O grafeno foi debatido em diversos sites de comunicação, principalmente podcasts, por conta de sua transparência, capacidade de condutividade térmica e elétrica, flexibilidade e resistência. Sendo considerado um material com um imenso potencial para ser abordado em discussões futuras sobre a evolução da tecnologia.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

- Apresentar por meio de revisão bibliográfica a utilização do grafeno em diversas tecnologias, tal como seu potencial baseado em composição, síntese e propriedade.

1.3.2 Objetivo Específico

- Analisar a composição do grafeno, tal qual sua obtenção e propriedades.
- Pontuar casos da utilização do grafeno no desenvolvimento de máquinas e processos, tal como no seu uso hipotético no avanço e no futuro da tecnologia.

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido a partir do levantamento de revisões bibliográficas acerca do grafeno e suas características intrínsecas, utilizando de citações indiretas e linhas de raciocínio desenvolvidas pelos autores das bibliografias e pelo autor deste trabalho.

As bibliografias escolhidas como base para o trabalho desenvolvem pesquisas e divulgações científicas sobre o funcionamento e estruturação do grafeno, para assim, ser possível desenvolver um apanhado de informações sobre as características que tornam o grafeno o alvo principal deste trabalho.

O estudo literário irá se basear em pesquisas e artigos publicados desde a descoberta do grafeno (2004), onde todos servirão para basear a divulgação sobre composição, estrutura, propriedades, obtenção e perspectivas de usabilidade para o futuro da tecnologia e da ciência.

A coleta de dados foi realizada com base nos materiais encontrados na biblioteca acadêmica Google Acadêmico com descrição “grafeno”.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARBONO

O termo em inglês *Carbon* veio do Latim *Carbo* para carvão ou brasa, surgindo assim *Charbon* do francês com o mesmo significado. Suas variações em outras línguas, em sua grande maioria, significando basicamente carvão (Shorter Oxford English Dictionary, 1933). Isso se dá ao fato do carbono, nas civilizações humanas antigas, ser conhecido majoritariamente na forma de fuligem ou brasa.

O carbono é o elemento mais importante para o desenvolvimento da vida como a conhecemos, da coluna em espiral do DNA aos entrelaçados anéis e cadeias de esteroides e proteínas, o carbono é aquele que permite tudo.

O carbono possui diversos **alótropos** (elementos químicos que derivam duas ou mais substâncias), entre os mais conhecidos estão o grafite e o diamante. O carbono pode variar com suas propriedades físicas dependendo de sua variação alotrópica. Por exemplo, o diamante é altamente transparente enquanto o grafite é um material relativamente opaco (CASARI; MILANI, 2018).

O carbono, em seu estado fundamental, apresenta seis elétrons nos estados $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. O orbital $1s^2$ apresenta maior proximidade ao núcleo, fazendo com que ele também apresente uma ligação mais forte com o núcleo. Já os outros dois orbitais contêm os elétrons de valência, sendo eles $2s^2$ e $2p^2$, apresentando uma ligação mais fraca ao núcleo (SANTOS, 2012).

2.2 GRAFENO

Desde o ano de 1935, considerava-se que materiais bidimensionais eram impossíveis de serem formados, segundo os trabalhos de Peierls e Landau, a hipotética existência desses materiais já os tornaria termodinamicamente instáveis. Em 1986, Fradkin determinou essa instabilidade decretando que, o grafeno 2D servia somente para demonstração teórica (FRADKIN I, 1986), (FRADKIN II, 1986). Porém, foi só no ano de 2004 que isso foi questionado após a obtenção do grafeno. Os físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov isolaram folhas de grafite utilizando de fitas adesivas para retirar o grafite em camadas, após isso, fazendo uso de um substrato para reduzir as camadas de grafite em apenas uma camada. Esse experimento, nomeado como método “*Scotch-tape*”, proporcionou o primeiro material bidimensional, permitindo aos dois físicos ganharem o prêmio Nobel de física em 2010 pela descoberta do grafeno (CAETANO, 2017).

2.3 COMPOSIÇÃO DO GRAFENO

2.3.1 Estrutura Cristalina

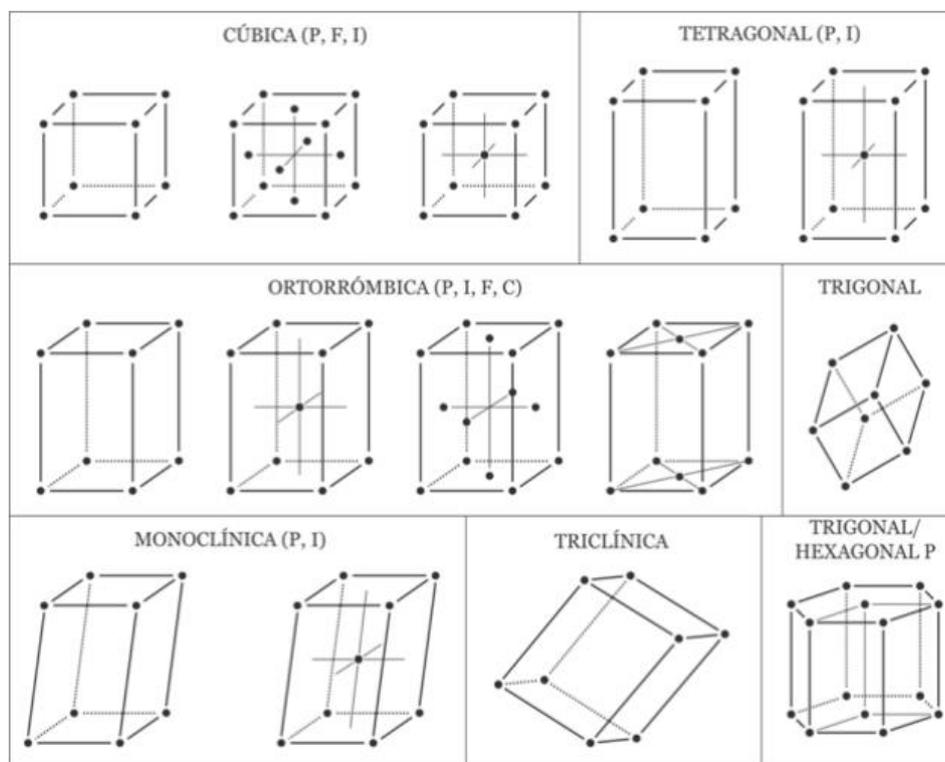
A estrutura cristalina de um material é o conjunto de individualidades presentes na junção das moléculas que o constituem e como seus átomos estão organizados. O grafeno possui uma estrutura bidimensional formada por átomos de carbono ligados entre si por **ligações covalentes** (ligação onde ocorre o compartilhamento de um ou mais elétrons entre os átomos). Tais ligações covalentes em suas extremidades, orientadas de forma hexagonal, que permitem ao grafeno ser um material tão resistente. Ele possui um sistema cristalino do tipo trigonal 2D, com cada célula unitária comportando dois átomos. (CHAKRABORTY et al, 2008), (MEHL et al, 2014).

Célula unitária é considerada a menor estrutura de um cristal, sendo o cristal formado por elas em suas 3 dimensões. Ao todo existem 7 tipos de células unitárias: Cúbica,

Tetragonal, Ortorrômbica, Trigonal, Monoclínica, Triclínica e Hexagonal (BORCHARDT,2011).

O físico Auguste Bravard (1803 – 1861) demonstrou em 1848 que é possível encontrar apenas 14 redes cristalinas na natureza, assim às denominando de Redes Bravais (WULF, 2012), (BORCHADT-OTT, 2011).

Figura 1 – As 14 redes de Bravais. P significando primitiva; I significando corpo centrado; F significando faces centradas; C significando centrada em uma das faces.



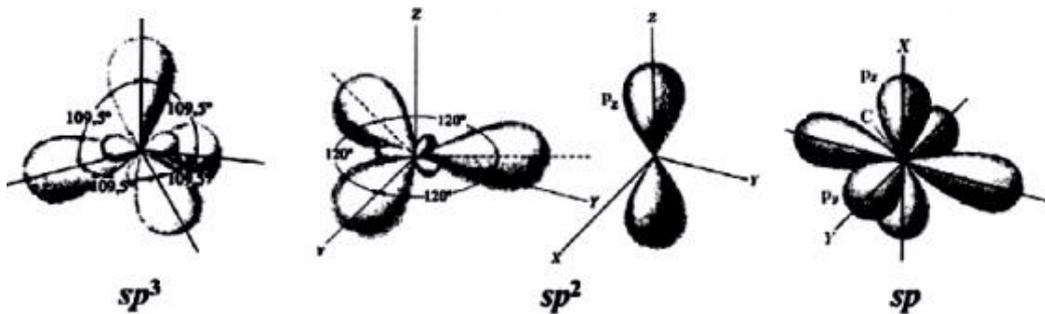
Fonte: GLAUDESTON DUTRA WULF, 2012 – Estruturas cristalinas e moleculares de Indóis 1,3-Substituídos.

2.3.2 Estrutura Eletrônica

Dentro de um campo eletrostático, a estrutura eletrônica representa o movimento dos elétrons. A presença dos elétrons e seus comportamentos, como atração e repulsão, geram forças que determinam a geometria e energia de diversas estruturas de moléculas (SIMONS, 2003).

Os elétrons de carbono, naturalmente, estão distribuídos na configuração $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Contudo, quando seu alótropo “grafeno” é formado, alguns orbitais passam por mudanças. O orbital $1s$ não sofre mudança, já o orbital $2s$ se agrupa com dois orbitais $2p$. Como resultado dessas alterações são apresentados os orbitais sp^2 . (FÉLIX, 2013), (MELO, 2015).

Figura 2 – Orbitais eletrônicos do Carbono em seus respectivos estados.



Fonte: SIMONE CRISTINA DA COSTA TAVARES, 2015 – Propriedades elétricas de nanoantenas de grafeno.

Os orbitais sp^2 são responsáveis pela chamada **ligação sigma**, ou **ligação σ** (ligação covalente entre orbitais s e orbitais p , entre dois orbitais s , ou até mesmo entre dois orbitais p), onde todos se conectam de forma simétrica. Também sendo responsável pelo arranjo das ligações entre os átomos de carbono. (MELO, 2015).

2.4 PROPRIEDADES DO GRAFENO

2.4.1 Condutividade elétrica

A capacidade dos elétrons de se moverem pela estrutura do material determina seu valor de condutividade elétrica. Um bom exemplo de material que permite a livre circulação dos elétrons em sua estrutura é o cobre.

Em uma única camada de grafeno os elétrons se comportam como partículas sem massa, com mobilidade de aproximadamente 10^6 m/s.

A condutividade elétrica do grafeno, que deriva de sua monocamada e pequena massa efetiva, pode chegar até $2 \cdot 10^9$ S/cm, tendo em média $2 \cdot 10^4$ S/cm, onde o S maiúsculo corresponde ao Siemens (PALACIO; REIS, 2019).

O Siemens (S) é uma unidade que mede a **Admitância** (quociente da intensidade eficaz da corrente elétrica de um circuito pela tensão alternada aplicada às extremidades) e a **Condutância** (capacidade intrínseca do condutor de ocasionar a passagem da corrente elétrica ou conduzir eletricidade). O Siemens equivale ao inverso do Ohm (Ω), sendo conhecido como seu nome espelhado Mho (Œ) (DICIONÁRIO ONLINE DE PORTUGUÊS, 2009).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Condutância elétrica representada como G; Resistencia R; Corrente I; Tensão U.

2.4.2 Condutividade térmica

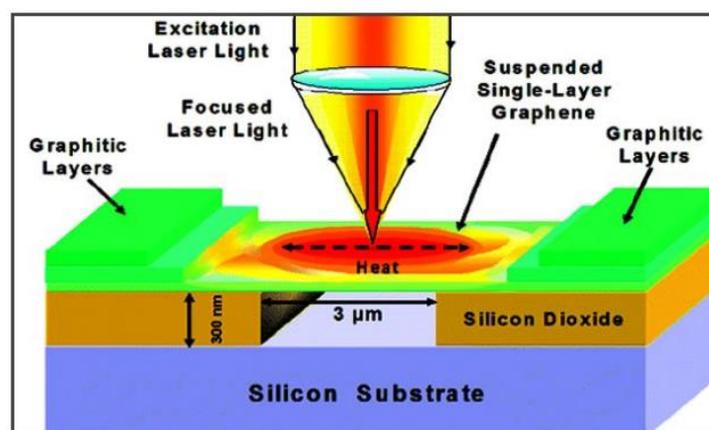
Em sólidos cristalinos não metálicos o transporte de calor ocorre por meio de vibrações dos átomos presentes em sua rede. A quantidade de energia presente no átomo que determina o grau de vibração, dado que, ambos são proporcionais.

Um átomo tanto afeta quanto é afetado ao emitir vibrações, podendo estar neste estado por influência de átomos vizinhos. Neste caso, se o calor entrar em contato com um sólido, ele irá percorrer o mesmo por meio das vibrações e interações entre os átomos (FÉLIX, 2016).

Bons condutores de eletricidade, em sua grande maioria, também são bons condutores térmicos. A livre circulação de elétrons por conta da geometria e características intrínsecas do grafeno o fazem ser, além de condutor elétrico, um ótimo condutor térmico.

Uma equipe liderada pelo Prof. Alexander A. Balandin, composta por cientistas da Universidade da Califórnia de Riverside nos EUA, isolou uma camada de grafeno estendida entre duas peças de grafite, essas peças estão apoiadas sobre camadas isolantes de 300 nm (nanômetros) de espessura, montadas em um substrato de silício. Após isso, a equipe focalizou um feixe de raios laser no centro da amostra, assim determinando sua condutividade térmica (BALADIN et al, 2008).

Figura 3 – Esquema de teste de condutividade do grafeno.



Fonte: ALEXANDER BALADIN et al, 2008 – Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene.

Após a leitura dos dados, se constatou que o grafeno é o melhor condutor térmico da atualidade, com resultados entre 4840 W/m.K e 5300 W/m.K . Para efeito de contextualização, o cobre possui condutividade térmica de aproximadamente 401 W/m.K . (BALADIN et al, 2008), (PALACIO; REIS, 2019).

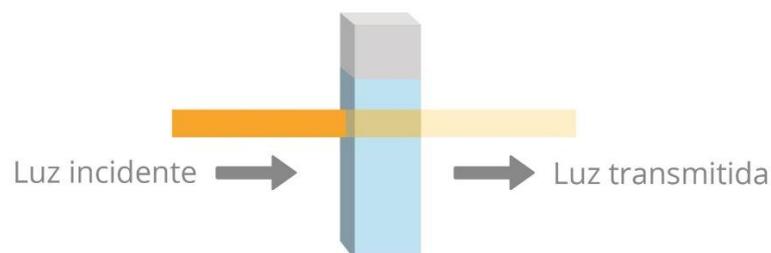
A obtenção desses dados é expressa por $W / (m.K)$ onde W representa a potência aplicada, K como o produto da variação de temperatura e m como a distância entre o ponto onde a temperatura foi aplicada e o ponto de medição (em metros). O produto dessa equação é a condutividade térmica (BALADIN et al, 2008).

2.4.3 Transparência

Transparência é a capacidade de um objeto de permitir a passagem da luz em quantidades determinadas pelas características intrínsecas do objeto. A relação entre o tamanho da estrutura cristalina e o comprimento da onda eletromagnética que determina a propriedade física da transparência.

O grafite, relativamente opaco, se torna altamente transparente quando convertido em uma monocamada de grafeno. Filmes finos de grafeno apresentam uma transparência que acompanha sua espessura, como no caso de filmes de 2 nm que apresentam **transmitância** (fração de luz que consegue atravessar a espessura de determinado objeto) superior a 95%, permanecendo acima de 75% a 10 nm de espessura (MAHMOOD; DUJARDIN; SOLDANO, 2010).

Figura 4 – Exemplificação de transmitância, onde a luz incidente é consideravelmente reduzida pela estrutura até ser captada como luz transmitida para leitura. A diferença de ambas irá determinar a transmitância.



Fonte: KASVI – Espectrofotometria: Análise de concentração de soluções.

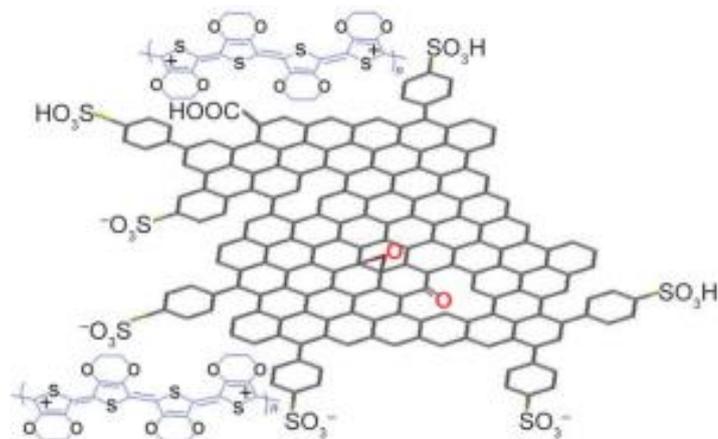
2.4.4 Flexibilidade

Após a síntese de um híbrido de grafeno com um composto chamado Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), ou (PEDOT), um teste foi realizado acerca de sua flexibilidade. O objetivo do teste era mensurar a flexibilidade do filme de grafeno-PEDOT, tendo como base sua condutividade elétrica inicial e final após ser dobrado e estendido, mostrando a recuperação e livre circulação de elétrons que o material proporciona, mesmo após ser deformado por uma força de flexão.

Um filme de 172 *nm* de espessura, preparado em solução DMF (dimetilformamida) em PMMA (polimetilmetacrilato), possuía uma condutividade elétrica de 0,108 *S/cm*. O filme foi dobrado para fora e sua condutividade elétrica passou a ser $1,3 \cdot 10^{-4}$ *S/cm*. Finalmente, após o filme se tornar plano, graças a liberação da força de flexão, sua condutividade elétrica foi registrada como 0,104 *S/cm*, um valor muito próximo do original.

Além dos resultados apresentados sobre a variação de condutividade elétrica, não houve marcas ou rachaduras aparentes no filme de teste após a ação de dobra, mostrando que o filme pôde manter parte considerável de suas características intrínsecas após ser dobrado e tornado plano novamente, sem sofrer danos em sua estrutura, o que acaba por constatar e registrar sua flexibilidade superior (XU et al, 2009).

Figura 5 – Esquema que representa parte da estrutura de um grafeno-PEDOT.



Fonte: YANFEI XU et al, 2009 – A Hybrid Material of Graphene and Poly (3,4-ethyldioxythiophene) with High Conductivity, Flexibility, and Transparency.

2.5 SÍNTESE E OBTENÇÃO

Por conta de suas características intrínsecas como flexibilidade, transparência, condutividade e resistência, o grafeno é objeto de interesse para ser obtido em escala industrial. O principal empecilho para seu desenvolvimento e produção é o longo processo de obtenção presente no método “*Scotch-Tape*”. Além de ser comprometido em função dos agentes oxidantes de alguns métodos que visam sua obtenção.

Alguns estudos se desenvolveram acerca do processo de obtenção e síntese do grafeno, apresentando assim algumas opções para solucionar sua limitação industrial.

2.5.1 Esfoliação de grafite em fase líquida

O processo consiste em quebrar as ligações intermoleculares do grafite, que se formam na vertical, de forma que as pilhas se desfaçam até chegar na monocamada desejada.

Alguns reagentes são colocados entre as camadas do grafite para diminuir as interações intermoleculares, sendo versátil pela facilidade de obtenção dos reagentes. (ALENCAR; SANTANA, 2016), (PRATO; QUINTANA; TAPIA, 2014), (DUJARDIN, MAHMOOD; SOLDANO, 2010).

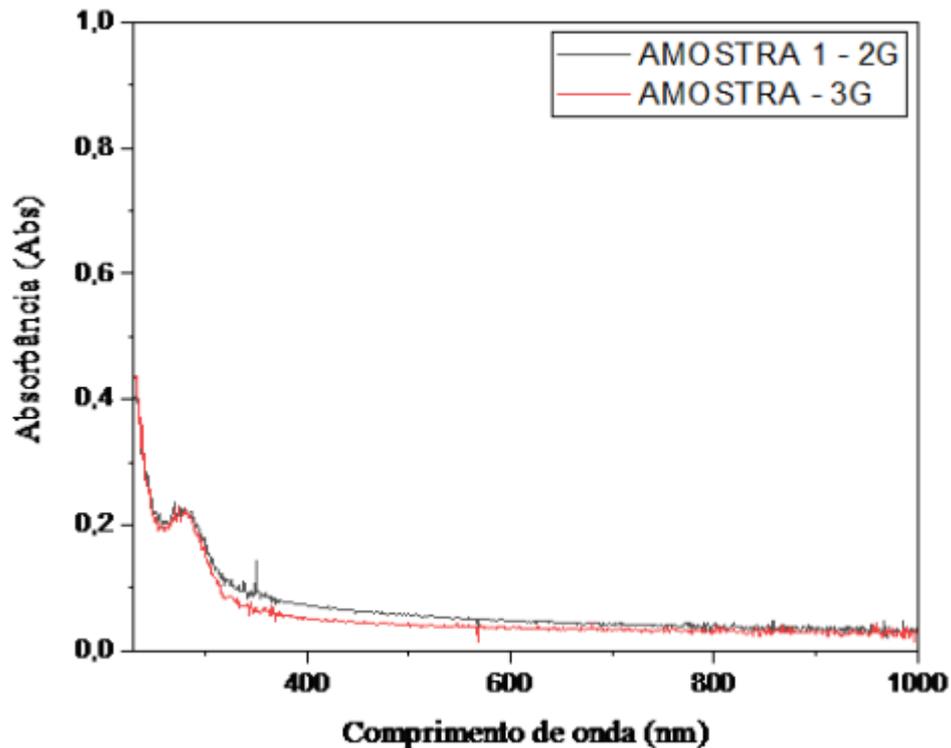
Os doutores Bacus de Oliveira, Nattácia Rodrigues e a graduanda Anna Julia Henrique desenvolveram um procedimento acerca da esfoliação em fase líquida do grafite. Procedimento esse que se trata de uma adaptação do trabalho de PATON et al, 2014.

Os materiais utilizados na reprodução do procedimento foram água, pó de grafite e dois teores diferentes de Betaína (utilizada como surfactante) respectivamente 2g e 3g. Foram medidos 100 ml de água deionizada. A execução ocorreu em um liquidificador Philco Inox Turbo, utilizado na função de misturador.

O processo ocorre em pausas de 3 minutos, onde a mistura é batida por 3 minutos e pausada por 3 minutos, até que o ciclo atinja 39 minutos. O composto é posto em um béquer e, após 3 dias de decantação, o material sobrenadante é coletado utilizando uma micropipeta monocanal de 100 µl. Uma das partes é depositada em uma placa de Petri e posta em processo de secagem por 24 horas, enquanto a outra parte é levada para análise da mistura em estado líquido.

O filme formado na placa de Petri, após as 24 horas, é raspado com o auxílio de uma lâmina de vidro, onde é armazenado em um recipiente para análises laboratoriais futuras. (NAHIME; RIBEIRO; ROCHA, 2021).

Figura 6 – Resultado espectrofotometria de amostras de esfoliação em fase líquida



Fonte: NAHIME; RIBEIRO; ROCHA, 2021 – Produção de grafeno por esfoliação em fase líquida do grafite.

Nota-se que os picos atingidos nas duas concentrações foram próximos, com comprimento de onda em aproximadamente 230 nm. Os resultados deveriam estar entre 200 e 290 nm para que se prove a efetividade do processo, o que mostra um aspecto positivo nos resultados citados acima.

2.5.2 Síntese pelo método CVD

O método consiste, basicamente, em obter grafeno através da deposição química na fase vapor, provenientes de um gás depositado sobre um substrato por meio de uma reação ativada pela temperatura. Em geral, a literatura quanto ao método CVD diz que há quatro estágios dentro do processo: aquecimento, tratamento térmico do filme catalisador, exposição ao gás hidrocarboneto e resfriamento.

No trabalho apresentado por DE CASTRO (2011), o hidrocarboneto escolhido foi o Metano (CH_4), por conta de sua decomposição molecular em temperaturas entre 900°C e 1100°C . O hidrocarboneto escolhido será depositado futuramente em um substrato metálico, em geral, um metal de transição. O substrato metal de transição funciona como catalisador na decomposição das moléculas do gás, também fornecendo os sítios de nucleação para a rede de grafeno (DE CASTRO, 2011), (ALENCAR; SANTANA, 2016).

O experimento realizado por DE CASTRO (2011) utiliza um filme de Níquel (Ni) como catalisador, também estando presente o hidrocarboneto Metano (CH_4), ambas das escolhas foram feitas visando sua reprodução futura.

Foi utilizado o equipamento de CVD *Easytube 2000* da *First Nano*, que consiste em um forno resistivo que é comandado por um computador pelo software *CVDWinPRC*. O software auxilia no controle dos processos como: temperatura, fluxo dos gases, tempo do processo e pressão.

Figura 7 – *Easytube 2000 First Nano*, equipamento CVD utilizado na pesquisa.



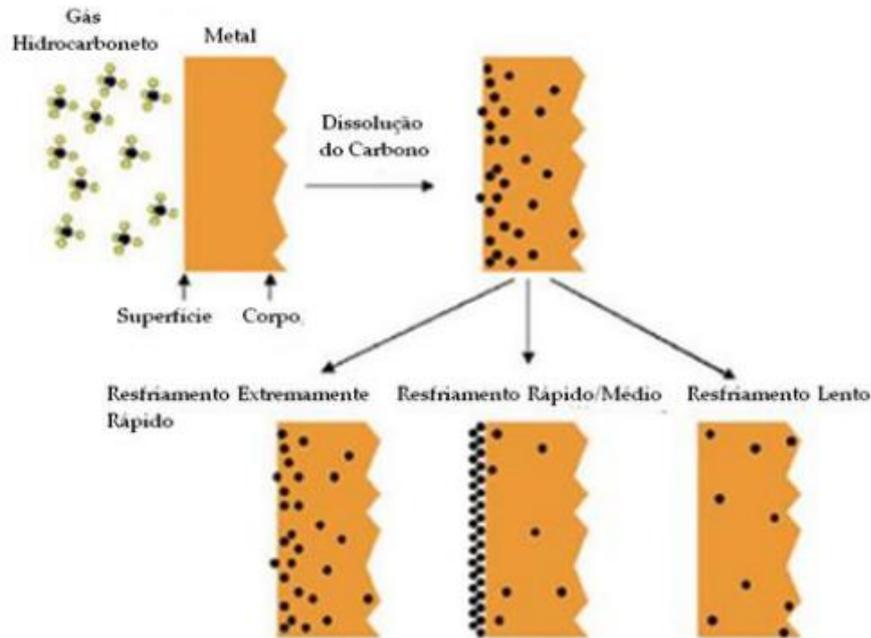
Fonte: De Castro, 2011 – Síntese de grafeno pelo método CVD.

O processo começa com o substrato sendo aquecido até uma temperatura de 800°C, onde permanece por 20 minutos a fim de que seja feita a homogeneização do catalisador. Em seguida, a temperatura é elevada até 1000°C e o fluxo de CH₄ é liberado em intervalos variados de tempo. Por fim, os substratos são resfriados até 200°C através do cancelamento da abertura do forno, cancelando assim o fornecimento de calor. Ao fim do processo os substratos são retirados do forno.

Na fase de contato do hidrocarboneto com o substrato, vale ressaltar que, a formação do filme de grafeno ocorre pela cristalização dos átomos de carbono na superfície. O processo só é possível através do resfriamento do substrato, permitindo que o carbono difundido forme estruturas grafíticas uniformes.

Tendo como base a figura 9, é possível observar que o resfriamento extremamente rápido não fornece tempo suficiente para que o processo seja completo, impedindo assim a formação do filme. No resfriamento lento não há segregação do carbono para a superfície, fazendo com que os átomos se acumulem na matriz do substrato. Taxas de resfriamento médios promovem mais controle na precipitação do carbono na superfície do substrato, fornecendo filmes mais uniformes e com menos defeitos. Para uma folha de Ni com 0,5 mm de espessura à uma pressão de 1 atm, a classificação das taxas de resfriamento são de 20°C/s para extremamente rápido, 10°C/s para médio e 0,1°C/s para lento (ALBACH; BORILLE; ROBLOWISK, 2010), (DE CASTRO, 2011), (YU et al, 2008).

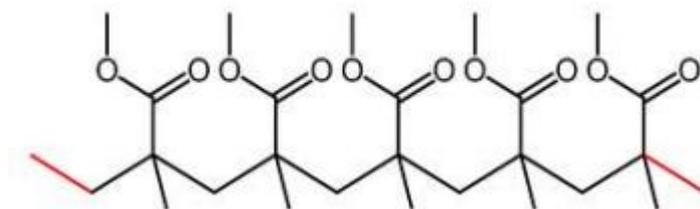
Figura 8 – Difusão do carbono em superfície metálica.



Fonte: De Castro, 2011 – Síntese de grafeno pelo método CVD.

Após o processo de síntese é necessário realizar o processo de transferência, retirando o filme de grafeno do substrato em que foi sintetizado. É comum que a remoção seja feita com o auxílio de um material polimérico e de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl). O material polimérico utilizado foi o polimetilmetacrilato (PMMA), sendo frequentemente escolhido para a boa realização do processo de transferência de filmes finos de grafeno. A escolha do PMMA ocorre pelo fato do polímero apresentar boas propriedades mecânicas, como boa plasticidade, baixa contração, alta resistência a ataques químicos e boa transparência. Para o processo de transferência o polímero é depositado sobre a amostra, como um suporte, evitando assim qualquer deformação ao filme proveniente de sua remoção do substrato em que foi sintetizado.

Figura 9 – Cadeia polimérica do polimetilmetacrilato (PMMA).



Fonte: De Castro, 2011 – Síntese de grafeno pelo método CVD.

2.6 GRAFENO APLICADO À TECNOLOGIA

O grafeno é um material que gera interesse no que diz respeito ao seu uso na tecnologia contemporânea, suas características intrínsecas como condutividade, resistência, transparência e flexibilidade, são constantemente incentivos para que surjam novos projetos buscando adaptar tais características do alótropo a maquinários e processos. A seguir serão apresentados projetos que descrevem a utilização de grafeno e sua adaptação à tecnologia.

2.6.1 Biossensor baseado em grafeno

Um biossensor é uma espécie de eletrodo quimicamente modificado (EQM) baseado no processo de reconhecimento bioquímico, possuindo um elemento biológico, um transdutor e uma parte eletrônica. A parte superior do biossensor é modificada pela incorporação do componente biológico, sendo ele uma enzima, antígeno/anticorpo, lipossoma, tecido vegetal ou tecido animal, onde possuem a função de quimiorreceptor com a capacidade de receber e interagir com o analito (ALVES et al, 2008), (DOLL, 2022).

A detecção ocorre devido a alteração de uma ou mais propriedades físico-químicas, como a transferência de elétrons, variação massa, alteração de pH, transferência de calor e liberação de gases ou íons. As alterações são provenientes da interação biossensor-analito.

Biossensores baseados em nanotecnologia apresentam significativa melhora na sensibilidade da detecção de biomoléculas, detecção ou manipulação de moléculas e átomos e potencial considerável em reconhecimento de diagnósticos patogênicos e monitoramento ambiental (CUI; GUO; ZHANG, 2009).

O trabalho apresentado a seguir proposto por DOLL (2022) tem como objetivo a construção de um biossensor à base de grafeno e nanopartículas de ouro (AuNP) sintetizadas a partir do extrato vegetal de *Prunus Persica*, para detecção de uma amostra de hidroxianisol butilado (BHA).

Os reagentes presentes no trabalho são de grau analítico e adquiridos em fontes comerciais. Foi utilizada água ultrapura purificada em sistema Milli-Q para o preparo das soluções. Na construção do eletrodo foi empregado um eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 2,0 mm. Para modificação do eletrodo foi utilizado ácido cloroáurico (HAuCl₄) e grafeno. A amostra de BHA foi preparada na concentração de 1,0 mmol/L⁻¹.

Foi utilizada uma mistura de HAuCl_4 a uma concentração de $6,0 \text{ mmol/L}^{-1}$ com extrato de *Prunus Persica*, mistura necessária para a síntese das nanopartículas de ouro. O vegetal foi pesado após ser descascado, cerca de 5,0 g, e foi macerado com 20 ml de água ultrapura, o extrato obtido foi centrifugado a 10.000 rpm por três minutos a uma temperatura de 25°C , adquirindo uma dispersão limpa. Após isso, foram misturadas em um béquer 1 ml de solução centrifugada e 2,25 ml de água ultrapura, o béquer foi agitado a aproximadamente 500 rpm a uma temperatura de 25°C . Em seguida, 0,25 ml da solução de HAuCl_4 foi adicionada à dispersão, à qual foi submetida à agitação por três minutos. Ao final do processo, a amostra atingiu uma coloração avermelhada, o que confirma a formação de nanopartículas de ouro.

O eletrodo de carbono vítreo foi polido mecanicamente para construção do biossensor, o polimento ocorreu em suspensão aquosa de alumina (granulometria de $0,05 \mu\text{m}$) sobre feltro, com duração de aproximadamente dois minutos. O eletrodo foi lavado posteriormente com o auxílio de água ultrapura para remoção dos resíduos de alumina, sendo seco com auxílio de papel e utilizado na construção do eletrodo proposto. A dispersão grafeno-nanopartículas foi realizada adicionando-se $100 \mu\text{l}$ de AuNP (nanopartículas de ouro) e 0,5 mg de grafeno. A mistura foi agitada por um minuto e colocada no banho de ultrassom até que ocorra a homogeneização do sistema. A modificação do eletrodo foi feita através do gotejamento de uma alíquota de $2,0 \mu\text{l}$ da solução anteriormente preparada, com o auxílio de uma micropipeta, sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo limpo. Após isso, o filme foi seco com o auxílio de um dessecador a vácuo por quinze minutos, o eletrodo foi usado como eletrodo de trabalho (Doll, 2022).

Nanopartículas de ouro são conhecidas por serem as mais estáveis quando postas em comparação com outras nanopartículas metálicas, além de possuírem alta condutividade, excelente biocompatibilidade e elevada relação superfície-volume. Essas propriedades tornam as AuNP atrativas para o desenvolvimento de novos dispositivos químicos e biológicos. O grafeno, também apresentando características únicas, é um material que se adapta ao propósito do biossensor apresentado, promovendo uma sensibilidade considerável de detecção e leitura, além de aumentar significativamente a velocidade e qualidade do processo ao ser incorporado junto das amostras de AuNP, fazendo com que a presença de ambos os compostos no biossensor o permita atingir uma nova escala de qualidade (ASTRUC; DANIEL, 2004), (Doll, 2022), (SAHA et al, 2012).

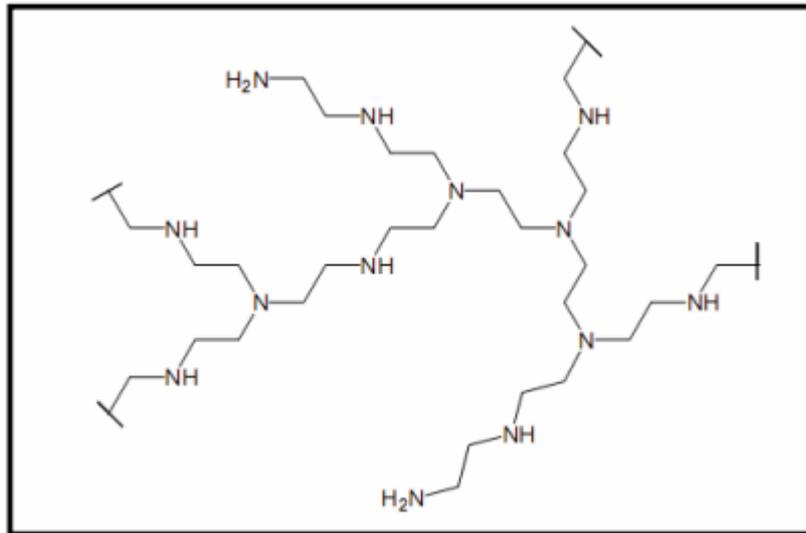
2.6.2 Projetos baseados em grafeno na medicina

Em virtude das características anteriormente citadas, o grafeno é um facilitador e até um capacitador de processos, e isso não é diferente quando entramos na área da medicina. Derivados de grafeno tem sido amplamente investigados desde sua popularização para aplicações em engenharia de tecidos, *Drug-Delivery*, entre outros. Um exemplo desse potencial são os nanotubos de grafeno, que possuem forte absorção ótica na faixa do **infravermelho próximo** (780 a 2500 nm), os tornando um valioso recurso para futuros métodos de tratamento de câncer. Pesquisadores também cogitaram na possibilidade de devolver a visão a pacientes por meio de implantes de retina de grafeno, e até mesmo na possibilidade de o usuário enxergar no escuro, perspectivas essas que foram desenvolvidas após os pesquisadores criarem uma lente capaz de captar todo o espectro de raios vermelhos (FIGUEIREDO et al, 2022), (HU; WANG; YAO, 2017).

A seguir serão apresentados projetos e estudos, com o objetivo de divulgar e exemplificar o grafeno incorporado em práticas da medicina. Os trabalhos encontrados são resultados da pesquisa na plataforma Google Acadêmico, utilizando das palavras-chave “graphene in medicine”, “graphene applied in medicine”, e nas próprias referências em que os trabalhos encontrados se basearam.

- Oxido de grafeno integrado com **polietilenoimina** (polímero complexo que pode possuir todas as aminas secundárias em sua forma linear, em contraste com PEI ramificados que contêm grupos amina primário, secundário e terciário), e conjugado com **RNA de interferência** (mecanismo que pode inibir a expressão gênica na fase de tradução ou dificultar a transição de genes) e com o antitumoral DOXORRUCIBINA, permitem um aumento significativo na eficiência da quimioterapia (DOMINGOS; GESSER; RICARDO, 2009), (NOVOSELOV et al, 2012), (FIGUEIREDO et al, 2022).

Figura 10 – Estrutura de um segmento de Polietilenoimina (PEI).



Fonte: Domingos; Gesser; Ricardo, 2009 – CARACTERIZAÇÃO DE POLIETILENOIMINA DERIVATIZADA COM REAGENTES ACETILANTE E METILANTE COMO MODELO DE ENZIMA ARTIFICIAL.

- A presença do grafeno também gera resultados gratificantes quando se trata de regeneração da pele. Estudos indicam que **Scaffolds** (estruturas porosas, tridimensionais, que promovem a proliferação celular, fornecendo ambiente estável para remodelagem de tecidos) quando combinados com grafeno, promovem cicatrização de feridas em um ritmo acelerado. Foi sugerido que o elétron livre do grafeno suprimiu a multiplicação de células procariontes, impedindo assim a proliferação de micróbios e beneficiando a cicatrização da ferida. O principal empecilho da pesquisa foi a limitação de métodos para se obter folhas de grafeno, onde o grafeno esteja distribuído de forma homogênea, a fim de evitar sua aglomeração em determinadas partes do material (LU et al, 2012), (DING; FAN; LIU, 2015).

- Após testes com animais pesquisadores alcançaram resultados surpreendentes no combate ao **glioma** (tipo de tumor que pode ocorrer no cérebro e na medula espinhal). Ao isolar a célula cancerosa com uma película de grafeno, foi possível interromper o fornecimento de oxigênio e nutrientes, incapacitando assim a sua metástase (FIGUEIREDO et al, 2022).

3 RESULTADO DA DISCUSSÃO

Baseado nos estudos e testes apresentados, pode-se concluir que o grafeno possui aptidão para ser integrado em diversas tecnologias, propondo qualidades consideráveis ao ser trabalhado com sensores e até práticas de medicina.

Pode-se concluir também que, o principal empecilho para tal integração é sua obtenção em escala industrial, como citado anteriormente, há certa questão em como se obter folhas de grafeno de maneira homogênea, assim como há necessidade de métodos rápidos e que possam atender à demanda do mercado.

4 CONCLUSÃO

Como apresentado ao longo do trabalho, o grafeno possui uma estrutura 2D que permite a livre movimentação de elétrons, proporcionando uma condutividade elétrica impressionante, assim como uma condutividade térmica elevada. Testes anteriormente citados também demonstram uma transparência que acompanha sua espessura. Além de uma enorme resistência e flexibilidade, devido à intensidade de suas ligações entre átomos de carbono.

É possível perceber que grande parte do potencial descrito do grafeno gira em torno de ser, não só bidimensional, mas também formado por ligações de carbono. Também é perceptível que o grafeno pode ser incorporado em práticas benéficas à humanidade, como no tratamento do câncer e regeneração dos tecidos da pele.

O principal empecilho para que o grafeno seja estudado e trabalhado com mais afinco, é a sua obtenção. Filmes de grafeno necessitam de uma distribuição homogênea para alcançar determinada qualidade, algo que atualmente é possível de ser feito, mas não em uma velocidade que atenda à demanda das indústrias. Sendo assim, a falta de investimento não se pauta, exclusivamente, na falta de interesse, mas sim nessa demanda que atenda à qualidade desejada, dentro do prazo estabelecido. Tal obstáculo levou à estudos que utilizam de híbridos de grafeno, como por exemplo o grafeno-PEDOT.

Foi mostrado que o grafeno proporciona qualidades indiscutíveis ao ser incorporado em equipamentos, e até práticas da medicina. Caso seja possível sanar o problema de

obtenção em escala industrial, mais estudos poderão ser desenvolvidos acerca de sua utilização, podendo assim abrir margem para novos métodos e pesquisas revolucionárias.

Há muito o que ser estudado acerca do grafeno, principalmente por possuir uma forma que, há alguns anos, era considerada incompatível com a nossa realidade. A divulgação do grafeno é essencial, podendo levar mais pessoas a trabalharem com o desenvolvimento desse material, fazendo com que suas qualidades intrínsecas sejam adaptadas e inseridas no cotidiano da nossa sociedade.

5 TRABALHOS FUTUROS

É ideal para trabalhos futuros que seja seguida a estrutura de “tradução” de conteúdos, utilizando de revisão bibliográfica ou testes autorais. A “tradução” se refere no método de se explicar sobre o tema de maneira simples para que isso gere interesse em quem lê, apresentando o conteúdo principalmente para pessoas que desconhecem e não possuem formação na área.

A revisão bibliográfica pode ser acerca de híbridos de grafeno funcionais e como eles podem ser inseridos na sociedade. Também é interessante a atualização do conteúdo deste trabalho apresentado, com informações que podem vir com o tempo e estudo na área do grafeno.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO GRAENO, SUAS APLICAÇÕES E SUA IMPORTÂNCIA PARA O BRASIL, p. 3-4, 2016.

ALVES C. R. et al. Aplicações de Biossensores na Análise da Qualidade de Alimentos, p. 9-11, 2008.

ASTRUC D., DANIEL M. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**. v. 104, n. 1, p. 293-294, 2004.

BALANDIN A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**. California. v. 8, n. 3, p. 29-30, 2008.

BORCHARDT-OTT W. Crystallography: An Introduction. **Springer**. New York. v. 3, p. 29-30, 2011.

CAETANO R. C. GRAFENO: CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. Minas Gerais, p. 24-30, 2017.

CASARI C. S., MILANI A. Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires. Milão, p. 1-5, 2018.

CHAKRABORTY B. et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. **Letters**. Bangalore, Cambridge, Manchester, p. 213-214, 2008.

CUI D., GUO Q., ZHANG X. Recent Advances in Nanotechnology Applied to Biosensors. **Sensors**. n. 9, p. 1040-1045, 2009.

DE CASTRO M. O. SÍNTESE DE GRAFENO PELO MÉTODO CVD. Ceará, p. 35-56, 2011.

DING X., FAN Y., LIU H. Graphene-Based Materials in Regenerative Medicine. **Advanced Healthcare Materials**. n. 4, p. 1463.

DOLL E. G. Biossensor baseado em grafeno e AuNPs estabilizadas em extrato de *Prunus persica* para detecção de BHA. Florianópolis, p. 13-42, 2022.

DOMINGOS J. B., GESSER J. B., RICARDO J. CARACTERIZAÇÃO DE POLIETILENOIMINA DERIVATIZADA COM REAGENTES ACETILANTES E METILANTE COMO MODELO DE ENZIMA ARTIFICIAL (*SYNZYME*). Santa Catarina, p. 1-2, 2009.

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

FÉLIX I. M. Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafeno e Grafeno Hidratado. Cuité, p. 66, 2013.

FÉLIX I. M. Transporte Térmico em Nanofitas de Grafeno-Nitreto de Boro. Natal, p. 1-4 e p. 52, 2016.

FIGUEIREDO B. Q. et al. Uso do grafeno e nióbio na prática médica: uma revisão narrativa de literatura. **Research, Society and Development**. v. 11, n. 1, p. 1-6, 2022.

FRADKIN E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. I. Models, symmetries, and formalism. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 33, n. 5, Santa Bárbara, p. 3257-3258, 1986.

FRADKIN E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 33, n. 5, Urbana-Champaign, p. 3263, 1986.

HU M., WANG X., YAO Z. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 56, p. 3477-3485, 2017.

LU B. et al. Graphene-based composite materials beneficial to wound healing. **Nanoscale**. n. 9, 2012.

MAHMOOD A., DUJARDIN E., SOLDANO C. Production, properties and potencial of graphene. **Jornal ELSEVIER – Carbon**, v. 48, Toulouse, p. 2142, 2010.

MEHL H. et al. EFEITO DA VARIAÇÃO DE PARÂMETRO REACIONAIS NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO VIA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO GRAFITE. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, Curitiba, p. 1639, 2014.

MELO B. M. S. Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas. Niterói, p. 16, 2015.

NAHIME B. O., RIBEIRO A. J. H., ROCHA N. R. Produção de grafeno por esfoliação em fase líquida do grafite. **Brazilian Journal of Development**. v. 7, n. 5, p. 49389-49393, 2021.

NOVOSELOV K. S. et al. A roadmap for graphene. **Nature**. p. 192-200, 2012.

PALACIO M. G., REIS E. A. P. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO GRAFENO: DO CONHECIMENTO TEÓRICO AS APLIÇÕES. **ETIC – Encontro de Iniciação Científica**. 2019.

PRATO M., QUINTANA M., TAPIA J. Liquid-phase exfoliated graphene: functionalization, characterization, and applications. **Beilstein journal of nanotechnology**. p. 2328-2338, 2014.

SAHA K. et al. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sening. **Chemical Reviews**. 122, p. 2739-2740, 2012.

SANTOS F. A. Processamento de Grafeno Oxidado na forma de filmes ultrafinos e aplicações em sensores. São Carlos, p. 29, 2012.

DICTIONARIES, OXFORD. **SHORTER OXFORD ENGLISH DICTIONARY**. v. 6, Oxford: Oxford University Press, 1933.

SIMONS, JOHN P. An Introduction to Theoretical Chemistry. v. 1, Cambridge: Cambridge, 2003.

SUN Y., SHI G., WU Q. Graphene based new energy materials. **Jornal Energy & Environmental Science**. n. 4, p. 1113-1114, 2011.

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, n. 2, Campina Grande, p. 54-55, 2016.

WULF G. D. Estruturas Cristalinas e Moleculares de Indóis 1,3-Substituídos. São Carlos, p. 12-13, 2012.

XU Y. et al. A Hybrid Material of Graphene and Poly (3,4-ethyldioxythiophene) with High Conductivity, Flexibility, and Transparency. **Nano Research**. n. 2, Tianjin, p. 343-347, 2009.