

PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO, SUAS APLICAÇÕES E SUA IMPORTÂNCIA PARA O BRASIL

ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano

alencar.eduardo@gmail.com

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: A recém descoberta do grafeno utilizando fita adesiva para separação das camadas do grafite, incentivou o meio científico em buscar novos métodos de sínteses, como a esfoliação química em fase líquida, o método CVD e o crescimento de grafeno epitaxial em superfície SiC, com cada um deles apresentando pontos positivos e negativos. Com características elétricas, físicas e químicas, únicas do material, o grafeno cria diversas possibilidades de aplicações se expandindo por áreas como a eletrônica utilizando nanocomponentes de grafeno, dos compósitos & tintas, isolando materiais para o combate da oxidação e filtros, sendo usado como material ideal para separação da água de solventes orgânicos ou até de alguns gases. Em meio a isso, países como o Brasil, que possui grandes reservas naturais de grafite, projeta expectativas futuras para o grafeno e por esse motivo estão começando a investir na área com o objetivo de se tornar potências mundiais na produção e comércio do material.

Palavras-chave: Grafeno, Métodos, Nanocomponentes, Brasil, Aplicações.

Abstract: The recent discovery of graphene using tape to separate the graphite layers, stimulated the scientific environment to search of new methods of syntheses, such as a chemical exfoliation in liquid phase, the CVD method and the growth of epitaxial graphene in SiC, with each presenting positive and negative points. With the unique electrical, physical and chemical characteristics of material, graphene creates several possibilities for applications expanding in areas such as electronics, using nanocomposites of graphene and composites & coatings, insulating materials for combating oxidation and filters, being used as the ideal material for separating water from organic solvents or even some gases. Countries like Brazil, which has large natural reserves of graphite, projects future expectations for graphene and for that reason are starting to invest in the area to become world powers in the production and trade of graphene.

Keywords: Graphene, Methods, Nanocomposites, Brazil, Applications.

1 INTRODUÇÃO

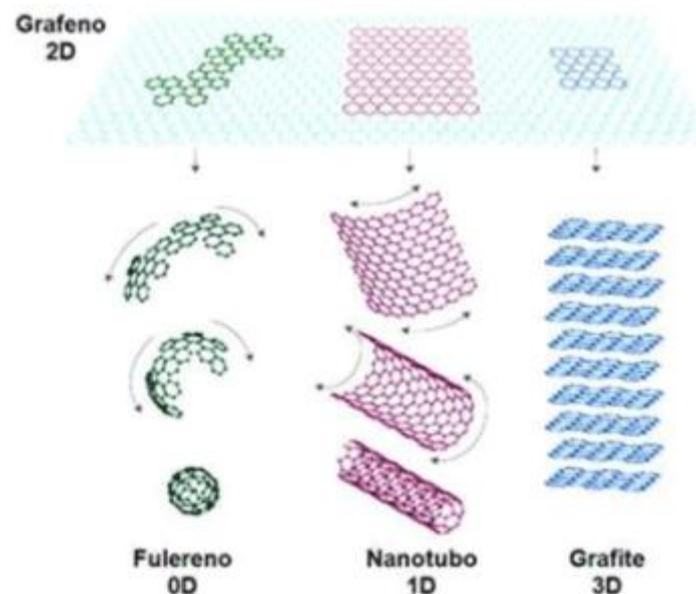
O grafeno começou a ser estudado desde o século passado e algumas propriedades físicas como alta condutividade elétrica e sua resistência a tração centenas de vezes maior que a do

ação foram observadas. Porém apenas em 2004, dois pesquisadores da universidade de Manchester, professores Andre Geim e Kostya Novoselov, conseguiram extrair o grafeno de uma amostra de grafite utilizando a técnica de esfoliação mecânica. Por esse feito, em 2010, ganharam o Prêmio Nobel de Física pelo trabalho pioneiro. Ao passo que o trabalho deles foi publicado, pesquisadores do mundo inteiro começaram uma corrida para alcançar novos meios de obtenção mais eficientes e economicamente viáveis (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, 2016).

O Grafeno consiste de uma estrutura em 2d de átomos de carbono ligados em formato de hexágono chamados de favo de mel. Seu formato é considerado um bloco básico para construção de outros arranjos (SÁ, 2011).

Na figura 1 são apresentadas três estruturas da família dos alótropos do carbono tendo como suas bases de construção o grafeno: O fulereno apresentando um formato esférico; os nanotubos, como nome sugere, em formato cilíndrico; e o grafite, com sua estrutura formada por um amontoado de estruturas bidimensionais do grafeno.

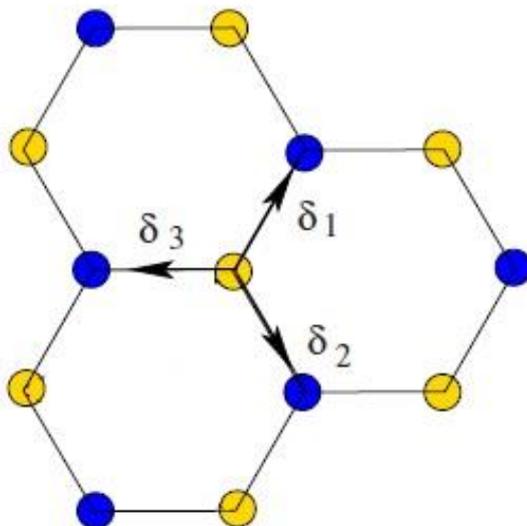
Figura 1 Representação de diferentes alótropos do carbono



Fonte: LQES, 2016

Os átomos de carbono do grafeno, apresentam hibridização sp^2 com orbitais, p_x e p_y formando ligações σ com seus carbonos vizinhos conforme figura 2, enquanto o orbital p_z não hibridizado se sobrepõe com outros orbitais p_z formando bandas de valência e de condução. As ligações realizadas dessa forma, criam uma estrutura hexagonal bidimensional garantindo propriedades que serão apresentadas nesse artigo (GONÇALVES, 2013).

Figura 2 Estrutura do grafeno e a ligação do carbono com os seus vizinhos



Fonte: Gonçalves, 2013

Nota-se que o grafeno é um material de estrutura simples e com ótimas propriedades físicas, mas sua obtenção ainda precisa ser aprimorada. Atualmente, as barreiras que impedem o avanço na exploração do material estão ligadas às poucas formas de sintetizar o grafeno de forma econômica. O objetivo desta pesquisa científica é de apresentar uma revisão bibliográfica dos processos de obtenção, da aplicação e da latente importância do grafeno para o Brasil.

2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

Segundo Nascimento et al. (2012) existem quatro processos principais para obtenção do grafeno: esfoliação em fase líquida, método de deposição química da fase vapor (CVD), esfoliação micromecânica e crescimento de grafeno epitaxial em SiC.

2.1. Esfoliação química em fase líquida a partir do grafite

O método de esfoliação química na fase líquida do grafite consiste em diminuir e quebrar as interações de *stacking* π - π (interações intermoleculares do tipo empilhamento) contida entre as camadas de grafeno (QUINTANA; TAPIA; PRATO, 2014). Para diminuir essas interações, usa-se reagentes colocados entre as camadas. O consumo desses reagentes é interrompido por conta da produção desses gases em alta pressão, degradando a estrutura sp^2 para uma de sp^2 - sp^3 . Essa técnica prova ser versátil por usar agentes químicos de fácil

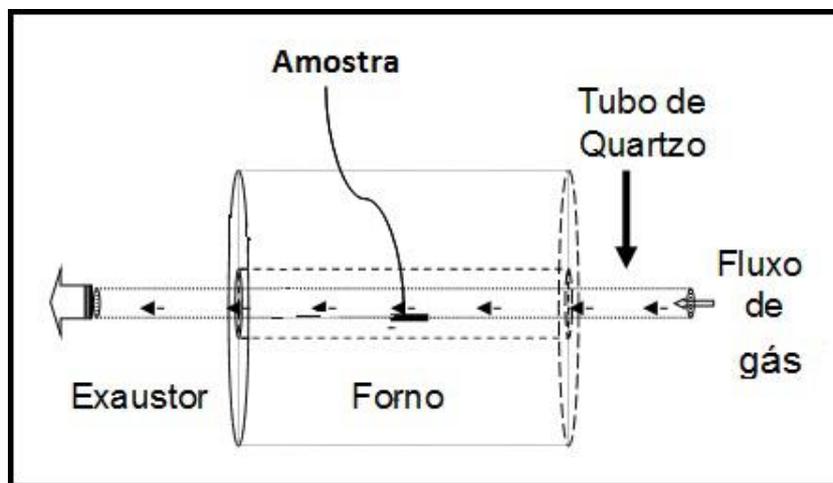
obtenção tais como o cloreto de potássio e os ácidos nítrico e sulfúrico ressaltando também que poderia ser realizada em alta escala para a produção do grafeno (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

2.2. Processo de obtenção pelo método CVD

Já o método CVD, consiste em obter grafeno através da deposição química na fase vapor em substratos de cobre. O cobre por ter pouca afinidade com o carbono e formar ligações fracas na superfície já que possui uma configuração eletrônica estável, torna além de outras características um material propício para o crescimento do grafeno em sua superfície.

O processo é realizado depois de aplicar um tratamento térmico na superfície do cobre aplicando gases de argônio e hidrogênio aumentando os grãos do cobre e assim, proporcionando uma superfície mais uniforme. Após esse tratamento térmico um gás carbonáceo (metano, acetileno, etileno, benzeno e etc.) é colocado no forno CVD. O gás então é degradado a altas temperaturas e baixa pressão aderindo ao substrato presente (metal catalisador). Após o crescimento da folha de grafeno, o forno é esfriado para a sua retirada (BARCELOS, 2010).

Figura 3 Esquema de um sistema CVD



Fonte: Barcelos, 2010

Esse método demonstra ser viável em larga escala já que o custo da amostra é relativamente baixo comparando-o com outros processos de obtenção. Seu ponto fraco está no tamanho da folha de grafeno a ser produzida, que é limitada pelo tamanho da superfície da amostra de cobre. Sua outra desvantagem está no transporte elétrico. Os pontos de nucleação do grafeno não apresentam uma orientação única, devido à baixa interação do grafeno ao substrato provocando um espalhamento dos elétrons e por consequência um transporte

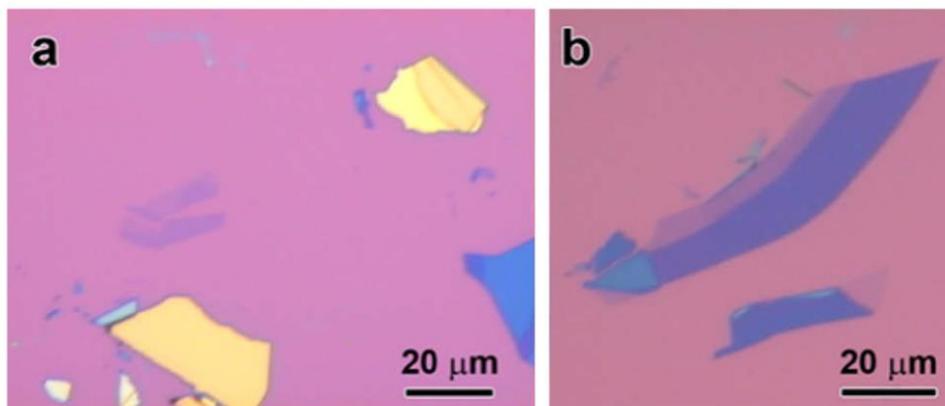
elétrico de qualidade menor do que é visto em processos onde o grafeno é obtido por esfoliação do grafite (GONÇALVES, 2012).

2.3. Esfoliação micromecânica

Esse método é o mais simples e consiste em aplicar uma fita adesiva em um grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), retirar a fita adesiva contendo o grafite e colocar levemente em cima de um substrato de óxido de silício (SiO_2). A folha de grafeno adere ao substrato por ter afinidade maior do que o próprio grafeno. A detecção pode ser observada através de microscópio ótico pois há um contraste entre o substrato e a folha de grafeno.

Na figura 4 ao lado esquerdo, têm-se o grafite e ao direito, o grafeno de poucas camadas (FLG) junto com o grafeno de monocamada (tom de azul quase transparente contrastando com o fundo púrpura). Formas mais amareladas indicam amostras mais grossas, enquanto que cores azuladas e quase transparentes representam camadas mais finas.

Figura 4 Grafeno esfoliado micromecanicamente



Fonte: Sá, 2011

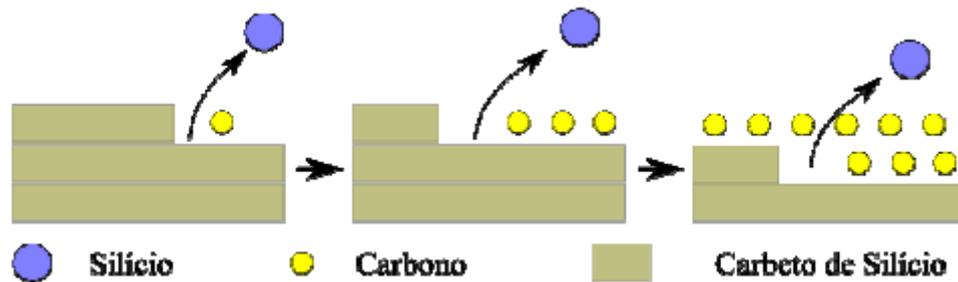
Para eliminar os vestígios de cola de adesivo do grafeno é utilizado uma câmara aquecida contendo argônio e hidrogênio. Esse método não produz uma quantidade eficaz comercialmente, sendo interessante apenas estudar o método em escala laboratorial (SÁ, 2011).

2.4. Crescimento de grafeno epitaxial em SiC

Existem vários processos para obtenção do grafeno nas superfícies do carbeto de silício (SiC). O método que se obtém melhores resultados é o crescimento em pressão atmosférica. Nesse método a amostra de SiC é colocado dentro de um forno à uma pressão atmosférica em ambiente contendo argônio. O forno é aquecido até temperaturas variando de 1500°C e

2000°C ocorrendo assim a sublimação do silício do substrato, conforme esquema apresentado na figura 5. O carbono então fica depositado sobre a superfície do SiC onde se reorganiza para formar as monocamadas do grafeno.

Figura 5 Representação do carbeto de silício sublimando e o carbono aliando-se na superfície do substrato



Fonte: Gonçalves, 2012

Esse método apresenta bons resultados no termo de qualidade e produção do grafeno, mas o custo deixa a desejar com relação aos outros processos descritos acima (GONÇALVES,2012).

3 APLICAÇÕES DO GRAFENO

O que torna o grafeno o centro de interesse de muitos cientistas ao redor do mundo, é a sua aplicabilidade em diversas áreas de estudo. Tem capacidade de ser duzentas vezes mais resistente a tração que o aço, é leve, flexível, condutor de eletricidade e calor, transparente, um milhão de vezes menor que um fio de cabelo humano e é o primeiro material com a estrutura de moléculas formada em apenas duas dimensões.

Na área de membranas filtrantes, o óxido de grafeno tem a capacidade de filtrar a água de solventes orgânicos e até mesmo separar a água de uma mistura de gases.

Em uma pesquisa realizada pela Universidade de Manchester o grafeno prova suas qualidades na área de compósitos e revestimentos. Combinado junto a tinta, o grafeno atua como um impermeabilizante, podendo ser aplicado em lugares como a lataria de um carro ou um casco de um navio, prevenindo o local revestido de possíveis oxidações.

Além disso, o avanço da nanotecnologia com uso do grafeno se estende até a eletrônica, podendo ser usado em baterias que duram mais, deixando-as leves e com carregamento muito mais rápido (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, 2016).

4 IMPORTÂNCIA PARA O BRASIL

Com características peculiares, o grafeno pode ser usado nos mais diversos setores introduzindo avanços no mercado, sendo pelo seu potencial no ramo da tecnologia por ser um supercondutor ou na química agindo como ótimo elemento filtrante por exemplo. Por esse motivo e atrelado a dificuldade de sintetizar esse material, atualmente o valor de 150 g de grafeno custa quinze mil dólares enquanto 1 kg de grafite natural está em média um dólar. Ainda assim o mercado espera que em 10 anos a comercialização desse material gire em torno de um trilhão de dólares.

Frente a isso, países vem se interessando pelo tema, um deles é o Brasil. Com investimento recente em um centro de pesquisa para o grafeno (centro de pesquisa Mackgraphe localizado no interior da Universidade Mackenzie, com orçamento avaliado em R\$ 100 milhões), o país apesar de ser pouco expressivo no investimento se comparado a outros países com a mesma intenção de investimento na área, mostra determinado em alcançar avanços nessa área. E isso é totalmente lógico já que as reservas de grafite natural no país chegam a quase 45% do total encontrado no mundo. Com matéria-prima abundante e realizando investimentos constantes na área, o Brasil poderá ter sua participação total na cadeia produtiva do grafeno (VILLELA, 2016).

5 CONCLUSÃO

Os processos de obtenção do grafeno ainda apresentam pontos que dificultam sua produção em larga escala, como: a necessidade de utilizar altas temperaturas e pressões; o custo elevado em reagentes orgânicos complexos; e o uso de equipamentos modernos para análise e síntese do grafeno.

As características peculiares do grafeno, como resistência a tração, flexibilidade, condutibilidade, transparência e tamanho, mostram a importância de se aplicar esforços para a busca em desenvolver meios de produzir o grafeno com um nível de qualidade e custos aceitáveis, uma vez que o material está na fronteira do conhecimento da tecnologia e possui capacidade de ser aplicado em diversas áreas.

O Brasil detém uma das maiores reservas de grafite natural do mundo, composição base para a extração desse material promissor, estando assim numa posição privilegiada frente a outros países no mercado mundial. Mesmo assim, o incentivo e concentração do interesse do

governo se mostra ainda inferior a outros países com a mesma perspectiva de crescimento na área de nanocompósitos.

Porém o grafeno se mostra promissor em sua área de desenvolvimento. Comparando os primeiros métodos de obtenção como a esfoliação mecânica, produzindo o grafeno em baixas quantidades e qualidade, com os mais atuais tais como: a esfoliação química em fase líquida, uma técnica que utiliza componentes de baixo custo com aplicação fácil a ser realizada em alta escala; o processo CVD, com custo relativamente baixo em termos de processo; e o crescimento epitaxial do grafite em SiC, produzindo grafeno com qualidade em altas quantidades, observa-se uma melhora nos meios de sintetização apresentando resultados com ótimas qualidades.

REFERÊNCIAS

BARCELOS, Ingrid David. **Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre**. 2010. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas - Icx, Universidade Federal de Minas Gerais - Ufmg, Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/JCBV-8PALHG>>. Acesso em: 30 set. 2016.

GONÇALVES, Além-mar Bernardes. **Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial**. 2012. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-98KHA7/tese_alem_20120517_final.pdf?sequence=1>. Acesso em: 05 out. 2016.

GONÇALVES, Rebeca Dourado. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS E NANOFITAS B_xC_yN_z: UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS**. 2013. 86 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2013. Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/5754>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

LQES (Campinas) (Org.). **O Prêmio Nobel de Física 2010 na ponta do lápis**. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_artigos_opiniao/111-1.html>. Acesso em: 17 out. 2016.

NASCIMENTO, Jefferson P. et al. Esfoliação do Grafite Natural em N-metilpirrolidona e Clorofórmio para Obtenção de Grafenos. In: 35^a REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 35., 2012, Águas de Lindóia. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**. Belo Horizonte, Mg, Rio de Janeiro, Rj e Itapecerica, Mg: Sociedade Brasileira de Química (sbq), 2012. p. 1 - 1. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/35ra/resumos/T2119-1.pdf>>. Acesso em: 29 set. 2016.

QUINTANA, Mildred; TAPIA, Jesús Iván; PRATO, Maurizio. Liquid-phase exfoliated graphene: functionalization, characterization, and applications. **Beilstein Journal Of**

Nanotechnology. Beilstein, p. 2328-2338. dez. 2014. Disponível em: <<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/pdf/2190-4286-5-242.pdf>>. Acesso em: 01 out. 2016.

SÁ, Thiago Grasio Mendes de. **Crescimento de "multicamadas" de grafeno epitaxial em substratos de SiC a pressão atmosférica**. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/IACO-8JTT9K?show=full>>. Acesso em: 04 set. 2016.

SOLDANO, Caterina; MAHMOOD, Ather; DUJARDIN, Erik. **Production, properties and potential of graphene**. Toulouse: Elsevier, 2010. 2150 p. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222648619_Production_Properties_and_Potential_of_Graphene>. Acesso em: 06 set. 2016.

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (United Kingdom) (Org.). **The story of graphene**. Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>>. Acesso em: 06 jun. 2016.

VILLELA, Marcelo. **Brasil ganha o primeiro centro de pesquisas em Grafeno da América Latina**. 2016. Disponível em: <<http://noticiasmineracao.mining.com/2016/02/25/brasil-ganha-o-primeiro-centro-de-pesquisas-em-grafeno-da-america-latina/>>. Acesso em: 08 ago. 2016.