



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Produção de grafeno por exfoliação de grafite proveniente de elétrodos com recurso a ultrassons

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Graphene production by ultrasonic exfoliation of graphite from electrodes

Autor

Pedro Miguel Costa Ribeiro Reis

Orientador

Professor Doutor Hermínio José Cipriano de Sousa

Júri

Presidente	Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Orientador	Professor Doutor Hermínio José Cipriano de Sousa Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro, 2018

Science is more than a body of knowledge. It's a way of thinking.
A way of skeptically interrogating the universe
with a fine understanding of human fallibility.

Carl Sagan

Aos meus pais.

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar reconhecimento.

Em primeiro, à Professora Doutora Teresa Vieira, pela oportunidade, apoio constante na realização deste projeto. Agradeço todo o conhecimento partilhado durante a sua orientação, sem a qual este trabalho não seria possível.

Ao Professor Herminio Sousa, pela oportunidade de aprendizagem e conhecimento partilhado, sendo incansável no apoio do estudo e trabalho laboratorial.

Aos meus pais, um agradecimento muito especial, por toda a motivação e apoio prestado ao longo desta jornada, por todas as privações e momentos menos fáceis, sem o vosso apoio incondicional esta jornada não seria possível.

Ao meu irmão e minha avó, os meus sinceros agradecimentos por serem exemplos incansáveis de perseverança e otimismo.

Aos meus amigos, os que sempre estiveram ao meu lado durante esta jornada, pelos bons e maus momentos, mas acima de tudo, pelas vivências e ensinamentos que levo comigo para a vida.

A todos os colegas do Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos (CEMMPRE) e do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta pela companhia (CIEPQPF), motivação e exemplo.

A todos vocês o mais sincero agradecimento, sem vocês não seria possível a elaboração de este estudo.

Resumo

O presente estudo tem como base o conceito deecoinovação. O principal objetivo deste estudo é o desenvolvimento e otimização de uma técnica passível de ser industrializada para exfoliação de grafite em pó, proveniente de elétrodos de Eletroerosão (EDM), para a produção de alótropos de carbono, onde é de salientar o grafeno.

Vários processos de exfoliação mecânica foram estudados, com principal atenção na exfoliação por recurso a ultrassons. Três solventes distintos, nomeadamente Isopropanol, Dimetilformamida e Tetraglicol foram selecionados, de modo a estudar a influência dos mesmos no processo de exfoliação e obter um produto mais próximo possível do grafeno.

O material resultante foi caracterizado com recurso a diversas técnicas, em que os resultados mais relevantes foram evidenciados por espectroscopia de Raman e microscopia eletrónica de transmissão (TEM). Assim, foi o uso da Dimetilformamida que induziu os resultados mais promissores, onde as relações $I_{2D}/I_G = 0,435$ e $I_D/I_G = 0,375$ de Raman, em concomitância com o observado em TEM, permitem concluir que o grafeno produzido era em multicamada, e com um número de defeitos não muito significativo.

Palavras-chave: Grafeno, Exfoliação, Ultrassons, Grafite, Sustentabilidade, Ecoinovação.

Abstract

The present study is based on the concept of eco-innovation. The main goal of this study was the development and optimization of an exfoliation technique, which can be industrialized, for the transformation of graphite electrodes from electric discharged machining into carbon allotropes, specially graphene.

Several mechanical exfoliation techniques were studied, mainly focusing on ultrasonic exfoliation. On this study, multiple solvents were used, namely Isopropanol, Dimethylformamide and Tetraglicol, in order to determine their influence in the exfoliation process and obtain a result as close as possible to the graphene.

The material obtained was characterized using different techniques, the most relevant are Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). With the detailed analysis of the Raman spectra it was possible to determine that the best results were found with Dimethylformamide, with values of the ratio $I_{2D} / I_G = 0,435$ and $I_D / I_G = 0,375$, in concordance with TEM, allow us to conclude that the graphene produced was multilayer, with a not significant number of defects.

Keywords Graphene, Exfoliation, Ultrasounds, Graphite, Sustainability, Eco-innovation.

Índice

Índice de Figura	v
Índice de Tabelas	vi
INTRODUÇÃO	1
1. Estado de Arte	2
1.1. O Grafeno	2
1.2. Métodos de Produção	4
1.2.1. Exfoliação Mecânica	6
1.3. Propriedades e Aplicações	11
1.3.1. Propriedades	11
1.3.2. Aplicações	13
1.3.2.1. Matérias compósitos	13
1.3.2.2. Bioengenharia	13
1.3.2.3. Elétrodos transparentes	13
1.3.2.4. Filtração	14
1.3.2.5. Armazenamento de Energia	14
2. Materiais e métodos	16
2.1. Matéria Prima	16
2.2. Método experimental	17
2.2.1. Exfoliação por ultrassons	17
2.3. Técnicas de Caracterização	18
2.3.1. Espectroscopia de RAMAN	18
2.3.2. Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)	20
2.3.3. Microscopia eletrónica de transmissão	21
2.3.4. Análise Granulométrica	22
3. RESULTADOS	23
3.1. Caracterização da Matéria-Prima	23
3.1.1. Eléttrodo em pó	23
3.2. Caracterização do material após exfoliação	24
3.2.1. Exfoliação com recurso a Ultrassons	24
4. Conclusões	31
5. Bibliografia	32
APÊNDICE A	37
Metodologia experimental de exfoliação por flúido supercrítico	37
APÊNDICE B	40

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1.1 - Alótropos de Carbono [58]	2
Figura 1.2 – O grafeno como unidade estrutural de alótropos de carbono [4], [55]	3
Figura 1.3 Métodos de produção de grafeno	5
Figura 1.4 - Vias de exfoliação mecânica [59].....	6
Figura 1.5 - Vias de exfoliação por ultrassons [59].....	8
Figura 1.6 - Vias de exfoliação por fluido supercrítico [60]	10
Tabela 2.1 – Propriedades dos solventes utilizados, a 25 °C.....	17
Figura 2.2 - Espectro de Raman da Grafite e do Grafeno [61].....	19
Figura 3.1 - Espectro de Raman da Grafite	23
Figura 3.2 - Gráfico da distribuição do tamanho das partículas de grafite.....	24
Figura 3.3 - Espectro de Raman das partículas em DMF.....	25
Figura 3.4 - Gráfico da distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas de grafite em DMF.....	26
Figura 3.5 – Imagens de campo claro de TEM da amostra exfoliada em dimetilformamida	26
Figura 3.6 - Espectro de Raman das partículas em Isopropanol	27
Figura 3.7 - Gráfico da distribuição do diâmetro hidrodinâmico de partícula em Isopropanol.....	28
Figura 3.8 - Imagem de campo claro de TEM da amostra exfoliada em isopropanol.....	28
Figura 3.9 - Espectro de Raman das partículas em tetraglicol	29
Figura 3.10 - Gráfico da distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas em Tetraglicol	29
Figura 3.11 - Imagens TEM das partículas exfoliadas em tetraglicol.....	30

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais propriedades	Error! Bookmark not defined.
Tabela 2.1 - Propriedades dos solventes.....	17
Tabela 2.2 - Propriedades da sonda e dos solventes.....	18
Tabela 2.3 - Propriedades do material e dos solventes a 25°C	21
Tabela 3.1 – Resumo dos dados da espectroscopia Raman e do diametro hidrodinamico..	30

INTRODUÇÃO

Eco-inovação é um conceito que promove a inovação com base no desenvolvimento sustentável. Visa a utilização mais eficiente e responsável de recursos naturais ao longo de todo o ciclo de vida, e encontra-se estreitamente relacionada com o modo de utilização dos recursos e os padrões de produção e consumo. A eco-inovação apresenta como elemento chave a sustentabilidade e encoraja uma abordagem “em circuito fechado”. Ou seja, promove uma economia circular que defende a transformação de resíduos através de novas técnicas, em potenciais subprodutos ou materiais, promovendo a sua reutilização, recuperação e reciclagem.

O modelo circular assume que os produtos têm origem na natureza, e que, no final de vida útil, retornem à natureza com o menor impacto ambiental possível, reduzindo as externalidades ambientais e otimizando o ciclo de vida dos produtos. Esta alteração do paradigma social promove a redução da exploração de recursos naturais e produção de resíduos, tendo como principais consequências a poupança de energia e redução de emissões de gases de efeito estufa proporcionando, deste modo, as condições necessárias para um desenvolvimento sustentável.

A revolução industrial proporcionou uma maior produção de bens essenciais acessíveis à população, tendo como consequência um aumento exponencial da população mundial devida à melhoria das condições de vida. Por consequência, este aumento de produção levou a um dramático aumento de resíduos. Na indústria metalomecânica um dos principais objetos de descarte são os elétrodos de grafite, utilizados em operações de eletroerosão, que quando substituídos, devido ao desgaste, são depositados em aterro. Com o passar dos anos, as empresas reconheceram o seu papel fulcral na temática e, com incentivos estatais e comunitários, iniciaram a “revolução verde” que promove competitividade e reconhecimento social.

Esta dissertação surge no enquadramento dos trabalhos anteriormente elaborados no Departamento de Engenharia Mecânica, por Joana Órfão e Cristiano Azevedo, e do intuito de reduzir a quantidade de resíduos enviados para aterro e, simultaneamente, a promoção de uma economia circular assente num desenvolvimento sustentável. O foco principal consiste no desenvolvimento de um método eficiente, com possibilidade de ser

industrializado, que valorize os resíduos de grafite, processados através de exfoliação em alótropos de carbono ou grafeno.

1. ESTADO DE ARTE

1.1. O Grafeno

O grafeno é o alótropo de carbono mais recente, isolado pelo grupo de investigadores liderado por Andre Geim e Konstatin Novoselov, que foram posteriormente galardoados com o prémio Nobel da Física em 2010. [1]

Os alótropos de carbono apresentam diferentes estruturas, representadas na figura 1.1, que, devido à flexibilidade das suas ligações, apresentam uma vasta variedade de propriedades físicas, resultado das dimensionalidades destas estruturas. [2]



Figura 1.1 - Alótropos de Carbono [58]

O grafeno é um material verdadeiramente bidimensional (2D), ou seja, apresenta um único átomo de espessura, e possui uma estrutura cristalina hexagonal onde os átomos distam entre si 0,142 nm, o que lhe confere propriedades muito singulares. [3] Com efeito, o grafeno é melhor condutor elétrico que o cobre e melhor condutor térmico que o diamante, mais resistente que aço, com a mesma espessura, mas com uma densidade de apenas 0,77 mg/m², não tem cor e absorve apenas 2,3% da luz, sendo praticamente transparente. [3]

O grafeno pode ser visto como unidade base de alguns dos alótropos de carbono (Figura 1.2): se enrolado sobre o seu próprio eixo forma um nano tubo de parede única (1D) e quando empilhado e unido por ligações de Van der Waals forma a grafite (3D). Já os fulerenos (0D) são formados pela ligação das extremidades das folhas sobre a forma esférica formando uma estrutura pseudo sp³. [4]

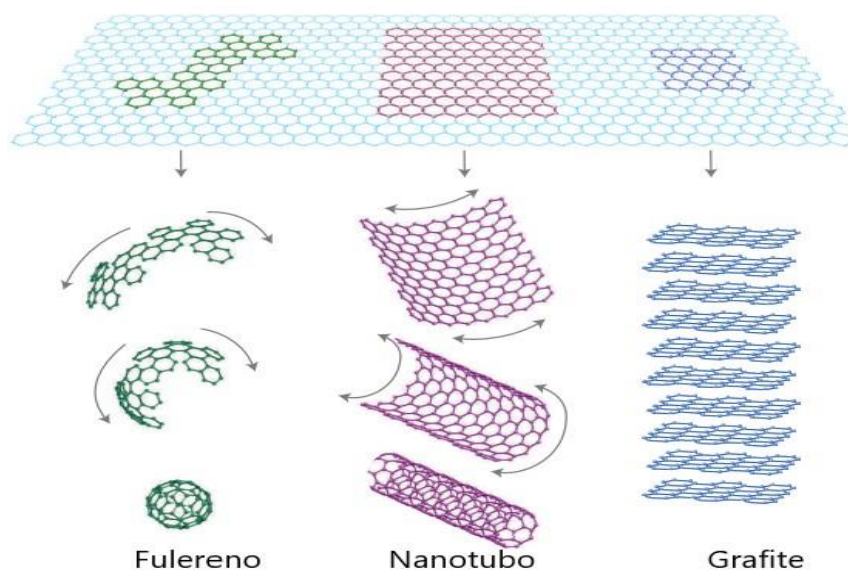


Figura 1.2 – O grafeno como unidade estrutural de alótropos de carbono [4], [55]

Apesar da popularidade do grafeno ter tido o seu início em 2004, anteriormente já tinha sido observado material ultrafino à base de carbono. Existem várias referências anteriores a 2004 que reportam a observação de grafeno, embora os investigadores não tenham identificado as suas propriedades. A publicação mais antiga, por Benjamin Brodie [5], data de 1859 e reporta a exposição de grafite a ácidos fortes. Após observação detalhada, o químico inglês julgou ter descoberto uma nova forma molecular de carbono, para qual propôs o nome de “graphon”. Atualmente sabemos que Brodie tinha na realidade isolado pequenos cristais de óxido de grafeno, densamente cobertos por grupos hidroxilos e epóxidos.

Alguns anos mais tarde, em 1924, Benjamin Bernal, propôs a estrutura empilhada em formação ABAB da grafite.[6] Este estudo foi a base para P. R. Wallace, em 1947, publicar a sua teoria sobre existência de uma estrutura de duas dimensões, a que hoje chamamos grafeno, que utilizou como o ponto de partida para a compreensão das propriedades da grafite. [7]

Embora o grafeno tenha sido anteriormente teorizado na estrutura da grafite, julgava-se impossível o seu isolamento pois, num estudo publicado em 1934 por Peierls, era

afirmado que os cristais bidimensionais seriam termodinamicamente instáveis, o que inviabilizava a sua existência. [8]

Em 1948, G. Ruess e Vogt observaram, com recurso a TEM, pequenos flocos de óxido de grafeno com alguns nanómetros de espessura. Os estudos destes autores foram continuados por Ulrich Hofmann, que, em 1962, em conjunto com Hanns-Peter Boehm, conseguiu identificar pela primeira vez o óxido de grafeno. [9] Todavia, é relevante mencionar que a técnica de identificação foi baseada no contraste relativo das micrografias de TEM, o que, atualmente, não seria aceite devido ao elevado escrutínio científico, dado que é sabido que o contraste depende bastante das condições de focagem. [10] Os resultados obtidos por Hofmann e Boehm receberam pouca atenção da comunidade científica até à atribuição do Premio Nobel a André Geim e Konstantin Novoselov em 2010.

Atualmente, é possível identificar e quantificar as camadas de grafeno com recurso à técnica de TEM, contando o número de linhas de dobra. [11-12] Segundo André Geim, o trabalho de Boehm e Hofmann deve ser reconhecido como a primeira observação de grafeno, pois é plausível que, entre as amostras observadas, existiriam monocamadas de grafeno. Com efeito, o termo “grafeno” tinha já sido proposto por Boehm, em 1989. [13]

O recente investimento por parte da União Europeia na investigação do grafeno, resultou num aumento acentuado do número de artigos e patentes, podendo ser referido, como exemplo, que foram publicados 24 artigos em 2004 e mais de 11.000 artigos em 2016.[12] Embora a investigação de grafeno esteja em voga, nem sempre é utilizada a nomenclatura mais correta na sua designação. Na literatura existe um vasto leque de materiais designados como grafeno, que, na realidade têm propriedades muito variáveis pois resultam de materiais com várias camadas de grafeno. De forma a prevenir a incorreta utilização de algumas designações foi proposta uma nomenclatura capaz de ser utilizada como guia entre investigadores da área. [14]

1.2. Métodos de Produção

O método que deu origem ao prémio Nobel da Física de 2010 e que incidiu sobre o grafeno, foi a microclivagem com recurso a fita adesiva. O procedimento descrito é bastante trabalhoso e incapaz de produzir quantidades satisfatórias de grafeno. [3], [1], [15] No entanto, a descoberta levada a cabo pela dupla de investigadores da Universidade de

Manchester, Andre Geim e Konstatin Novoselov, resultou no aumento da procura de novos métodos, eficientes e capazes de isolar ou sintetizar grafeno em grandes quantidades. Apenas assim, o “material maravilha” pode ser colocado ao uso da sociedade em geral, aportando os benefícios que dele se esperam. Por este motivo, surgiram diversas técnicas para a obtenção de grafeno, e que podem ser agrupadas em dois grandes conjuntos, de acordo com o tipo de abordagem: **Bottom-Up e Top-Down** (Figura 1.3).

Na abordagem *Bottom-Up* estão compreendidos os métodos que partem de unidades estruturais com o objetivo de construir o material desejado, sendo por isso tecnologias de adição de material, entre as quais se encontram por exemplo, a deposição química em fase de vapor e o crescimento epitaxial.

Por outro lado, a abordagem *Top-Down* compreende métodos subtrativos que partem de um “todo” de onde são retiradas as estruturas desejadas, como foi o caso do trabalho conducente ao prémio Nobel, em que os investigadores partiram da grafite para a obtenção de grafeno. São exemplos deste tipo de abordagem a exfoliação mecânica e exfoliação química.

Tendo em consideração tanto o objetivo proposto como a matéria prima utilizada neste estudo, será penas dado enfoco às técnicas com abordagem *Top-Down*, com especial relevância na exfoliação mecânica.

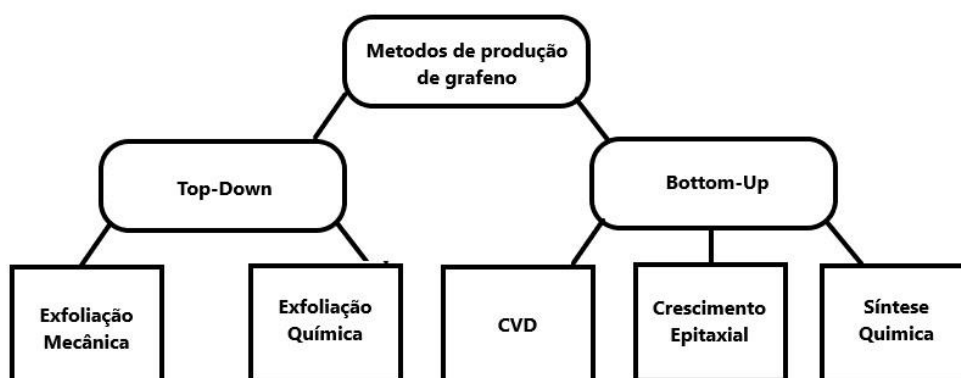


Figura 1.3 Métodos de produção de grafeno

1.2.1. Exfoliação Mecânica

A técnica de exfoliação mecânica permite a produção de grafeno através da aplicação de forças mecânicas, capazes de superar as forças atrativas de Van der Waals, presentes entre as várias camadas de grafite. A separação das folhas de grafeno pode ocorrer por duas vias, que diferem na orientação das forças aplicadas: forças normais e forças de corte. Em relação às forças normais, é necessário que as mesmas tenham intensidade superior às forças de Van der Waals, de modo a ser possível separar duas camadas adjacentes de grafeno. Já as forças de corte devem ser aplicadas no plano perpendicular ao eixo normal das partículas de modo a promover o movimento relativo entre camadas adjacentes (Figura 1.4).

Durante o processo de exfoliação mecânica ocorre simultaneamente o processo de fragmentação, pois as forças aplicadas para induzir a exfoliação são também capazes de fragmentar as folhas de grafeno, o que reduz o somatório das forças de ligação, facilitando o processo de exfoliação. Por outro lado, a fragmentação pode também reduzir a dimensão lateral da folha de grafeno e induzir defeitos na estrutura cristalina. [15]

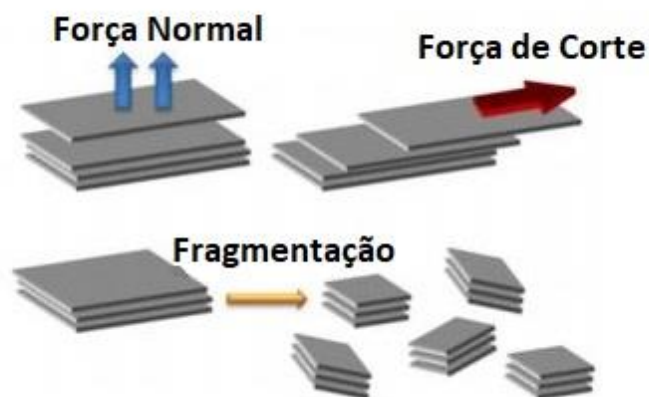


Figura 1.4 - Vias de exfoliação mecânica [59]

1.2.1.1. Exfoliação com recurso a Ultrassons

A utilização de ultrassons é uma técnica quase centenária, reconhecida e bastante utilizada nos processos de extração e limpeza, que, mais recentemente, ganhou tremenda atenção na síntese de nanopartículas a partir de estruturas em camadas. [16]–[20] Por este motivo, as técnicas de exfoliação em fase líquida assistida por ultrassons têm sido recentemente aplicadas, com bons resultados, na exfoliação e dispersão de grafite em diversos solventes. [21]–[23]

Durante o processo são irradiadas ondas sonoras que se propagam pelo meio líquido criando ciclos alternados de altas e baixas pressões, cuja cadência depende da frequência utilizada. Durante o ciclo de baixa pressão as ondas ultrassónicas criam bolhas de vácuo ou vazios no líquido. Quando as microbolhas não são capazes de absorver mais energia, implodem rapidamente durante o ciclo de altas pressões. A este fenómeno dá-se o nome de cavitação. [15] O colapso da microbolha de cavitação ocorre em menos de 1 microssegundo originando os designados “hot spots”, zonas onde, instantaneamente, a temperatura pode alcançar valores que rondam os 5000 K e pressões até 20 MPa.[24]

Num sistema heterogéneo, contendo materiais no estado líquido e sólido, ocorre um mecanismo ligeiramente diferente. No caso de o sólido ser a grafite, as microbolhas formam-se em redor dos flocos do material e, quando colapsam, geram micro jatos e ondas de choque que atuam sobre a superfície da grafite de forma quase instantânea, dando origem a ondas de tensões compressivas que se propagam pela grafite.[15], [25] De acordo com a teoria da propagação de ondas, quando as ondas compressivas se propagam pela grafite, uma onda de tração é refletida pelo corpo da grafite, o que origina uma força normal ao plano da grafite. O colapso de inúmeras microbolhas de cavitação, resulta em diferenças de pressão no meio e inflige elevada tensão sobre a grafite, quebrando as ligações de Van der Waals e exfoliando o material. [15]

Neste método existem duas vias de exfoliação relacionadas com a cavitação que normalmente atuam em conjunto: o efeito de cunha e o efeito de corte (Figura 1.5). O efeito de cunha ocorre quando um microjato atinge a lateral de um floco de grafite, promovendo a separação de camadas adjacentes. O efeito de corte ocorre quando o colapso das microbolhas, aplica forças laterais com sentidos contrários, levando ao movimento relativo de duas camadas adjacentes da grafite.

Para além dos fenómenos relacionados com cavitação também ocorre o fenómeno de vibração, no qual as ondas sonoras são transmitidas por um meio elástico através de ondas longitudinais e transversais. Como as ondas longitudinais não se propagam em meio líquido são transformadas em ondas estacionárias, que vibram através da estrutura lamelar das partículas, superando as forças de Van der Waals e separando da grafite as folhas de grafeno.[26]

Tanto a cavitação como a vibração induzem condições extremas no meio e aplicam tensão sobre os flocos de grafite que, para além de resultar na separação das camadas de grafeno, promove também o efeito de fragmentação. Este, quebra as folhas de grafeno em pedaços homogéneos, reduzindo assim o somatório das forças de ligação entre duas camadas adjacentes e facilitando a exfoliação.



Figura 1.5 - Vias de exfoliação por ultrassons [59]

Este método foi reportado pela primeira vez por Coleman em 2008, no seguimento dos seus estudos relacionados com dispersão de nanotubos. Estudos mais recentes relatam um método onde a grafite em pó foi dispersa em solventes orgânicos específicos, N-metilpirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF). Em seguida, a dispersão foi sonicada e centrifugada de modo a precipitar os flocos de grafite por exfoliar e obter dispersões de grafeno com uma fração de monocamada de 28%, de acordo com as caracterizações por TEM. [22] Este método inovador tem como principal vantagem a sua

facilidade e baixo custo, que o tornam passível de ser industrializado. Estudos levados a cabo, após 2008, contribuíram para o melhoramento da eficiência deste método sobretudo pelo aumento do tempo de sonicação, da concentração inicial de grafite, da adição de surfactantes e polímeros, e pela utilização de mistura de solventes. [27]–[33]. O custo energético e eficiência do método estão diretamente relacionados com o solvente utilizado. O balanço energético para o sistema grafeno-solvente pode ser expresso com a entalpia da mistura por unidade de volume, de acordo com a expressão

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{flocos}} (\delta_G - \delta_{solv})^2 \times \phi \quad [60]$$

onde T_{flocos} é a espessura do grafeno, ϕ é a fração volúmica de grafeno, δ_i é a raiz quadrada da energia de superfície da fase i , definida pela energia necessária para superar as ligações de Van der Waals entre duas folhas de grafeno, por unidade de área. Pela análise da equação é perceptível que, quanto menor for a diferença entre a energia de superfície do solvente e do grafeno, menor vai ser a entalpia da mistura e mais fácil será a exfoliação. Consequentemente, a escolha correta do solvente é imperial para obter bons resultados, e os melhores solventes para este método têm uma energia de superfície 70-80 mJ/m², equivalente a uma tensão de superfície de 40-50 mJ/m². [22]

Um estudo espectrográfico intensivo demonstrou que os defeitos presentes no grafeno obtido por este método estão relacionados com o tempo e a potência de sonicação, podendo induzir a presença de grupos funcionais, contendo oxigénio, na estrutura do grafeno. De forma mais detalhada, Bracamonte reportou que a localização dos defeitos está relacionada com o tempo de sonicação, pois para menores períodos de tempo os defeitos encontram-se na fronteira. Por outro lado, defeitos no plano basal são provocados por tempos de sonicação superiores a 2 horas. [34]–[36], [60]

1.2.1.2. Fluido Supercrítico

Os fluídos supercríticos têm sido amplamente utilizados na exfoliação de grafite, tomando partido das suas propriedades de difusão, idênticas às dos gases, baixa viscosidade e densidade idêntica à dos líquidos. [37]–[46] Os SCF (do inglês *Super Critical Fluid*) têm um índice de espaços vazios superior ao dos líquidos, o que lhe confere alta compressibilidade e, conseqüentemente, a densidade e a capacidade de solvatação podem ser alteradas com a variação da temperatura e pressão. Esta capacidade, em conjunto com uma baixa tensão interfacial e altos coeficientes de difusão, tornam os SCF na melhor opção para intercalar e expandir a grafite. [25], [47]

A grafite é dispersada no solvente ou co-solvente desejado e, de seguida, a mistura é colocada no interior do reator que é selado. O reator é aquecido e pressurizado para que o solvente no seu interior, atinga a pressão e a temperatura desejadas. As condições são mantidas durante um período de tempo necessário para intercalar a grafite. Quando o reator é despressurizado, o fluído intercalado na grafite expande, criando um diferencial de pressão entre o interior e o exterior da grafite, o que resulta na aplicação de uma força capaz de quebrar as ligações de Van der Waals e exfoliar a grafite (Figura 1.6). Com o intuito de aumentar a eficiência da técnica foram estudados métodos que recorrem a agitadores, sondas de ultrassons ou bocais de cavitação acoplados ao reator. O objetivo é sempre o de melhorar a eficiência do processo de intercalação e exfoliação, devido à aplicação de forças de corte, turbulência e cavitação, bem como à reciclagem da grafite não exfoliada.[37], [39], [41]–[43], [48]

O solvente mais utilizado é o dióxido de carbono, devido ao seu elevado poder de solvatação e baixo ponto crítico (7,38MPa; 31°C). O dióxido de carbono é um gás abundante, com baixa toxicidade e baixo impacto na vida humana e no ambiente. Por estes motivos é utilizado em bastantes aplicações de fluídos supercríticos. [37], [39], [42], [43]



Figura 1.6 - Vias de exfoliação por fluido supercrítico [60]

1.3. Propriedades e Aplicações

1.3.1. Propriedades

As propriedades do grafeno (Tabela 1.1) estão estreitamente relacionadas com a sua estrutura, constituída por uma camada com um único átomo de espessura, formado por fortes ligações entre os átomos disposto numa estrutura hexagonal. O que distingue o grafeno dos restantes alótropos é a existência de hibridização das ligações sp^2 e a sua espessura extremamente reduzida, apenas 0,335 nm.

Tabela 1.1 - Principais propriedades

Propriedade	
Mobilidade de eletrões	$20 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Condutividade térmica	$5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Condutividade elétrica	10^9 S.m^{-1}
Absorção ótica	2,3%
Modulo de Young	1,0 TPa
Resistência à tração	130 GPa
Área de superfície	$2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Densidade	$0,77 \text{ mg/m}^2$

1.3.1.1. Propriedades Elétricas

Os átomos de carbono são compostos por um total de seis eletrões, sendo que dois se encontram na camada eletrónica interior e os restantes quatro na camada exterior. Quando um átomo de carbono se encontra no estado livre os quatro eletrões que compõem a camada exterior estão disponíveis para formar ligações químicas. No grafeno, devido à hibridização sp^2 , cada um dos átomos se encontra ligado a outros 3 átomos de carbono, num plano 2D, deixando um eletrão livre na terceira dimensão. [49] Estes eletrões com grande mobilidade designam-se por eletrões π (π) e encontram-se na parte superior e inferior do plano formado pelos átomos de carbono. As suas orbitais sobrepõem-se e fortalecem as ligações entre os átomos de carbono.

A mobilidade de elétrões no grafeno é bastante elevada e praticamente independente da temperatura, tendo sido reportado o limite teórico de $200000 \text{ cm}^2(\text{V.s})^{-1}$. [50]

1.3.1.2. Propriedades Mecânicas

As fantásticas propriedades mecânicas do grafeno estão estreitamente relacionadas com a sua estrutura e com a ligação entre átomos de carbono, que distam entre si de apenas $0,142 \text{ nm}$ (Figura 1.7), o que resulta numa resistência à tração de 130 GPa . O grafeno é bastante mais resistente que aço com a mesma espessura. Apresenta um módulo de Young de 1 TPa e, não obstante da sua resistência, é incrivelmente leve, com uma densidade de $0,77 \text{ mg/m}^2$. [51]

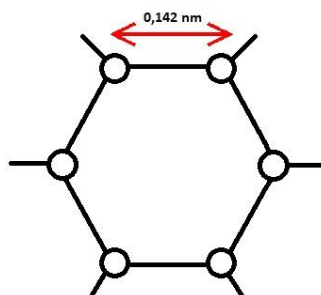


Figura1.7 – Distância interatômica no grafeno

1.3.1.3. Propriedades Óticas

O grafeno é um material praticamente transparente, uma monocamada absorve apenas $2,3\%$ da luz (Figure 1.8), independentemente do comprimento de onda, e por cada camada adicionada a quantidade de luz absorvida aumenta aproximadamente o mesmo valor, pelo que a dupla camada de grafeno absorve aproximadamente $4,6\%$ da intensidade de luz. [52]

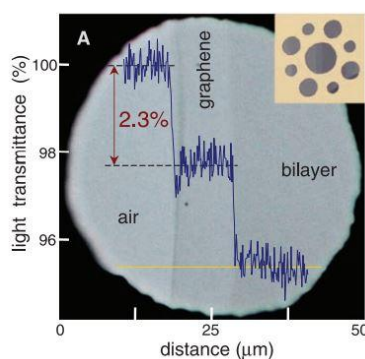


Figura 1.8 - Propriedades Óticas [52]

1.3.2 Aplicações

1.3.2.1 Matérias compósitos

Atualmente está a ser estudada a incorporação de grafeno em diversos materiais. O desenvolvimento de dispersões de nano partículas de grafeno em matriz polimérica suscitou bastante interesse em anos recentes, pois demonstrou uma capacidade considerável no melhoramento das propriedades normalmente apresentadas por compósitos convencionais e polímeros virgens. Estes compósitos apresentam uma melhoria significativa ao nível da resistência à tração, do módulo de Young, da condutividade elétrica e térmica, particularmente para baixas frações da nanofase (<1%, em peso).

A vantagens do grafeno sobre os restantes reforços utilizados reside na combinação das propriedades mecânicas e de transporte de eletrões, bem como na resistência térmica e química, elevada área de superfície e baixo coeficiente de expansão térmica. [53]

1.3.2.2 Bioengenharia

Uma das áreas de maior impacto do grafeno é a área de biossensores, pois estes tiram partido da variação da condutividade elétrica do grafeno consoante as moléculas adsorvidas pela sua superfície. A sua aplicação em áreas como a Biologia e a Medicina suscita bastante interesse, de que são exemplos os sensores bioelétricos de elevada sensibilidade, capazes de identificar determinadas hormonas, sequências de DNA, alterações de pressão e pH, gases e outros contaminantes ambientais. Devido à sua biocompatibilidade poderá ser também utilizado na regeneração de tecidos, na formulação de antibióticos e como reforço de próteses. [53]

1.3.2.3 Elétrodos transparentes

Os óxidos de índio e de estanho (ITO) são amplamente utilizados para produzir películas transparentes com condução elétrica, para visores (LCD, LED e OLED), televisões planas e ecrãs táteis. Contudo o índio é uma matéria prima cara, com fornecimento restrito e difícil de aplicar, pois necessita de um substrato flexível. Como tal, é esperado que o

grafeno venha a substituir o ITO em diversas aplicações, quando a sua produção for economicamente viável. Pela utilização do grafeno será possível reduzir o preço de produção, a espessura e o consumo durante utilização, facilitando também os processos de reciclagem por remover completamente a utilização de metais. O grafeno apresenta elevada mobilidade de eletrões e área de superfície, sendo transparente e inerte em água e atmosferas ricas em oxigénio, o que o torna um promissor candidato para aplicações fotovoltaicas. [79], [53]-[55]

1.3.2.4 Filtração

O grafeno é conhecido por ser um material completamente impermeável, enquanto o óxido de grafeno é permeável apenas à água, bloqueando partículas nocivas, gases dissolvidos, metais pesados e outras moléculas. Isto significa que o óxido de grafeno pode ser utilizado em processos de filtração, purificação e até dessalinização. [56]

Uma equipa de investigadores, da Universidade de Columbia, desenvolveram um filtro de grafeno com poros de apenas 5nm. Apesar do diâmetro médio do poro ser muito pequeno, a pressão exercida durante a filtração é incrivelmente baixa, devido ao facto de o grafeno ter apenas um átomo de espessura. Esta investigação torna-se muito promissora sobretudo no que concerne a redução os gastos energéticos nos processos de filtração.

1.3.2.5 Armazenamento de Energia

Uma das áreas onde se espera maior impacto é a do armazenamento de energia. Embora a tecnologia tenha avançado a um ritmo extraordinário nas últimas décadas, o maior problema dos equipamentos eletrónicos continua a residir na falta de capacidade para armazenar energia em baterias e condensadores. Infelizmente, as soluções de armazenamento de energia têm evoluído a uma velocidade muito inferior à restante tecnologia. Com a aplicação de grafeno nos ânodos das baterias de lítio, é possível reduzir o tempo habitual de carga, pois o grafeno tem uma área de superfície de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aumentando exponencialmente o índice de reação no interior da bateria. Os ultracondensadores à base de grafeno tomam partido da grande área de superfície para

armazenar mais eletrões, aumentado a capacidade de armazenar energia e reduzindo o período necessário de carga. [49], [53]-[55]

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria Prima

A matéria-prima utilizada no presente estudo foi a grafite sob a forma de elétrodos, provenientes de operações de eletroerosão da indústria metalomecânica (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Elétrodos de grafite provenientes da indústria Metalomecânica. [58]

A maquinagem através de descargas elétricas (EDM do inglês *Electric Discharge Machining*) é um processo bastante utilizado na indústria metalomecânica, e consiste na aplicação de descargas elétricas bastante precisas e controladas, que ocorrem entre o eletrodo e a peça a ser trabalhada na presença de um fluido dielétrico. É um processo térmico em que o material é removido por evaporação, de um modo simples. A eletroerosão pode ser vista como perda de material, tanto da peça maquinada como do eletrodo, em que ambos são vaporizados devido ao rápido aquecimento provocado pela descarga elétrica.

Existem vários motivos que levam ao descarte do eletrodo, tais como a acumulação de detritos, que promove curto-circuitos entre eletrodos, ou a exposição a sucessivas e intensas descargas elétricas que resulta na erosão dos mesmos. Os eletrodos descartados são encaminhados para um aterro, que hoje já conta com mais de 100 toneladas destes resíduos. [58]

2.2 Método experimental

Na génese deste trabalho era proposto o estudo da exfoliação por ultrassons, bem como da exfoliação por fluídos supercríticos. No entanto, por motivos vários não foi possível proceder aos ensaios de exfoliação por fluídos supercríticos, mas todo o trabalho de preparação e otimização do procedimento experimental é apresentado no Apêndice A.

2.2.1 Exfoliação por ultrassons

A exfoliação por ultrassons é um método em fase líquida. Por este motivo foi necessário proceder à dispersão da grafite em solução com três solventes distintos, nomeadamente dimetilformamida (DMF) ($\geq 99,8\%$ Sigma-Aldrich), isopropanol ($\geq 99,8\%$ Sigma-Aldrich) e tetraglicol (Sigma-Aldrich), com o objetivo de avaliar a viabilidade de cada um dos solventes na exfoliação da grafite (Tabela 2.1). A escolha dos solventes ficou a dever-se à necessidade de utilizar uma abordagem química amiga do ambiente, residindo a escolhas em solventes verdes; a DMF foi selecionada por ser reportada na literatura para este efeito, permitindo assim a comparação do desempenho dos outros solventes selecionados. O equipamento utilizado foi o Vibra-Cell VCX 750, da marca Sonics, apresentado no Apêndice B.

Tabela 2.1 – Propriedades dos solventes utilizados, a 25 °C.

	Tensão Superficial (mJ/m ²)	Viscosidade (cP)
Isopropanol	23,3	1,96
Dimetilformamida	34,4	0,79
Tetraglicol	37,2	6,24

Para tal, foram cuidadosamente pesados 100 mg de grafite em pó e misturados com 20ml do respetivo solvente no interior de frascos de vidro, tendo a mistura resultante sido submetida a banho de ultrassons durante 5 minutos, de modo a formar uma suspensão homogénea. De seguida a suspensão foi ultrasonificada, durante 10 minutos, tendo a ultrasonificação sido efetuada com recurso a uma sonda e com os parâmetros descritos na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Parâmetros de utilização da sonda

Parâmetro	Sonda
Potencia [W]	750
Frequência [kHz]	20
Amplitude [%]	30
Impulsos (s)	1

Os frascos de vidro, contendo as suspensões, foram envoltos em gelo e cobertos com parafilme, de modo a reduzir eventuais perdas de matéria, por evaporação, durante o processo de ultrasonicação. Após o processo de ultrasonicação o material foi transferido para um tubo de falcon de 50 ml e centrifugado a 1000 rpm durante 10 minutos, para precipitar o material não exfoliado. Cerca de 80% do sobrenadante foi recolhido e posteriormente utilizado para estudos de caracterização.

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Espectroscopia de RAMAN

A espectroscopia de Raman é uma técnica vibracional extremamente sensível na identificação de estruturas e ligações moleculares, bastante reconhecida e utilizada no estudo de materiais à base de carbono. A análise do seu espectro torna possível identificar o tipo de ligações e retirar informação sobre o possível grau de desordem na rede cristalina ou contaminações que a amostra possa conter. Além da sua fiabilidade é uma técnica não destrutiva, de rápida execução e bastante utilizada no estudo de alótropos de carbono que diferem entre si apenas na posição relativa dos átomos de carbono e na natureza das suas ligações.

Esta técnica tem como base o fenómeno de dispersão inelástica da luz monocromática, também conhecido por Dispersão de Raman. Um feixe de laser, no espectro ultravioleta, visível ou infravermelho, atinge a amostra e grande parte da luz é dispersada elasticamente (dispersão de Rayleigh), com o mesmo comprimento de onda do laser, não fornecendo qualquer informação. Apenas uma ínfima parte interage com a nuvem de eletrões do material a analisar, alterando os níveis de energia dos fotões sendo, por isso,

dispersada inelasticamente (dispersão de Raman). A análise do espectro permite obter informação sobre os modos vibracionais da amostra em análise.

Os espectros de Raman da grafite e do grafeno de carbono exibem uma estrutura muito simples (Figura 2.2) composta essencialmente por três picos característicos: a banda D (1350 cm^{-1}), a banda G (1580 cm^{-1}), e a banda 2D (2690 cm^{-1}), que é de segunda ordem da banda D. É de salientar que tanto a banda D como a 2D são de natureza dispersiva.

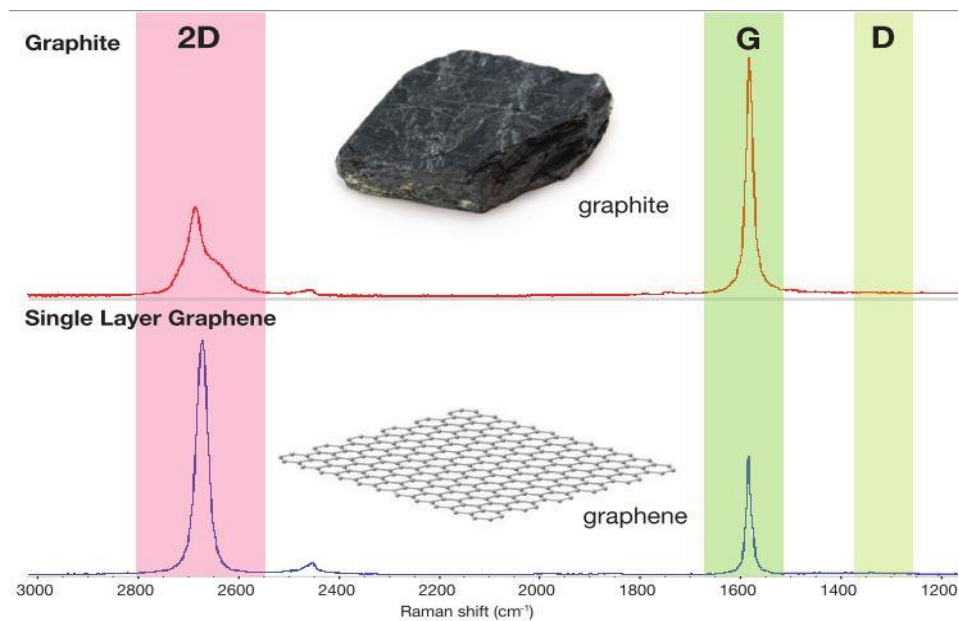


Figura 2.2 - Espectro de Raman da Grafite e do Grafeno [61]

Embora os espectros sejam muito semelhantes, as diferenças subtis entre ambos, são uma fonte de informação importantíssima. A banda G é representativa das vibrações do plano que contém átomos hibridizados com ligações sp^2 . A posição desta banda é extremamente sensível ao número de camadas da amostra, sendo possível proceder ao cálculo quantitativo desta a partir da equação:

$$\omega_G = 1581,6 + 11/(1 + n^{1,6}) \text{ [61]}$$

onde ω_G representa a posição da banda, em número de onda, e n representa o número de camadas presentes na amostra. É de salientar que apesar de esta ser uma via bastante simples

para quantificação do número de camadas presentes no grafeno, não é definitiva nem conclusiva, pois é extremamente sensível à temperatura e a possíveis contaminações na amostra, devendo sempre ser complementada por outras técnicas.

A banda D é conhecida por banda da desordem ou banda de defeitos, e é indexada como ligações de carbono com hibridização sp^3 . É a banda típica dos materiais do tipo do diamante e, através dela, é possível identificar a presença e os níveis de defeitos ou desorganização estrutural presentes. Na grafite e no grafeno de elevada qualidade esta banda apresenta intensidade baixa ou nula, pois o nível de desordem e de defeitos nestes materiais é muito baixo.

A banda 2D, denominada em alguns trabalhos como G', é a banda mais proeminente no espectro do grafeno. A designação de 2D tem origem no facto de esta ser uma segunda ordem da banda D, e é essencial para distinguir grafeno monocamada de outros derivados. Com efeito, no grafeno puro a sua intensidade é quatro vezes superior à da banda G. O aumento do número de folhas de grafeno reduz drasticamente a intensidade da banda 2D permitindo aferir se estamos na presença de grafeno, de grafite ou de um qualquer número de camadas entre estes dois extremos.

O equipamento utilizado foi um RFS 100/S, da Bruker, e os ensaios foram realizados com um comprimento de onda $\lambda = 442\text{nm}$.

2.3.2 Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)

A dispersão dinâmica de luz é uma técnica de caracterização física que mede a distribuição do tamanho de pequenas partículas em suspensão. É uma técnica bastante precisa na medição de partículas em soluções, desde que as partículas apresentem tamanhos homogéneos.

Uma fonte monocromática de luz, normalmente um laser, é disparado através de um polarizador e incide sobre a amostra; a luz dispersa na amostra passa por um segundo polarizador e é recolhida no detetor. A intensidade da luz dispersada é medida, com base na dispersão de Rayleigh, por um contador de fótons e está diretamente ligada à difusão da molécula no solvente. As partículas mais pequenas, porque se movem mais rapidamente, apresentam maior flutuação na intensidade da luz medida.

O DLS possui uma função que mede o grau de semelhança entre dois sinais de intensidade ao longo do tempo e calcula a função de correlação da luz espalhada, permitindo obter o coeficiente de difusão a partir do qual é calculado o tamanho médio de partícula. Este valor corresponde ao diâmetro hidrodinâmico, que varia com a força iónica da suspensão e com a estrutura superficial do material.

O equipamento utilizado foi um Zetasizer Nano ZS, da Malvern. Os parâmetros relativos ao material e solventes utilizados são indicados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Propriedades do material e solventes (25 °C)

	Viscosidade (cP)	Índice de refração	Coefficiente absorção
Grafeno	-	2,70	2,46
Isopropanol	1,96	1,39	-
Dimetilformamida	0,79	1,43	-
Tetraglicol	6,24	1,46	-

2.3.3 Microscopia eletrónica de transmissão

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM do inglês *Transmission Electron Microscopy*) opera com os mesmos princípios aplicados à microscopia ótica, mas utiliza um feixe de eletrões em vez de radiação no espectro visível. É uma técnica de microscopia em que um feixe de eletrões é emitido em direção a uma amostra ultrafina (normalmente inferior a 100 nm de espessura), interagindo com a mesma enquanto a atravessa.

Os eletrões transmitidos através da amostra fornecem muita informação entre a qual as imagens de campo claro. Como o comprimento de onda dos eletrões é muito inferior ao da luz visível é possível a observação a muito maiores ampliações e com resoluções também muito superiores. Através da análise das micrografias é possível obter informação relativa à forma, tamanho e tipo de estrutura cristalina. [57]

Neste trabalho foi utilizado um TEM da marca JOEL, modelo JEM-2110 200 kV, do Iberic Nanotechnology Laboratory (INL, Braga). A partir das suspensões da grafite exfoliada nos diversos solventes foi retirada uma gota e colocada sobre uma grelha de TEM de cobre, revestida com carbono (Agar Scientific, UK). Após a evaporação do solvente as amostras foram colocadas no equipamento tendo sido analisadas sem mais processamento.

2.3.4 Análise Granulométrica

Análise granulométrica é uma técnica usada para a determinação do tamanho das partículas e da sua distribuição, pelo peso de cada classe dimensional, pelo seu volume ou pelo número de partículas integradas em cada classe. Esta técnica é baseada no princípio da difração da luz, um feixe de laser incide sobre a amostra e é difratado pelas partículas presentes na amostra, posteriormente, um detetor capta a luz difratada e analisa o espectro de difração, a partir do qual é possível o cálculo da distribuição granulométrica da amostra.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização da Matéria-Prima

3.1.1 Eléctrodo em pó

O material utilizado neste estudo foi obtido através de fresagem do eléctrodo de grafite, com a aplicação de baixas velocidades de fresagem, como referido em “*A moagem e a produção de derivados de grafite a partir de eléctrodos, para aplicações em Engenharia Mecânica*”. [58]

3.1.1.1 Caracterização do eléctrodo em pó

O pó resultante do processo de fresagem foi submetido a espectroscopia de Raman, de modo a avaliar concordância deste com o espectro típico da grafite (figura 3.1); este também servirá como um ponto de referência na avaliação do nível de exfoliação induzido pelo processamento utilizado neste trabalho.

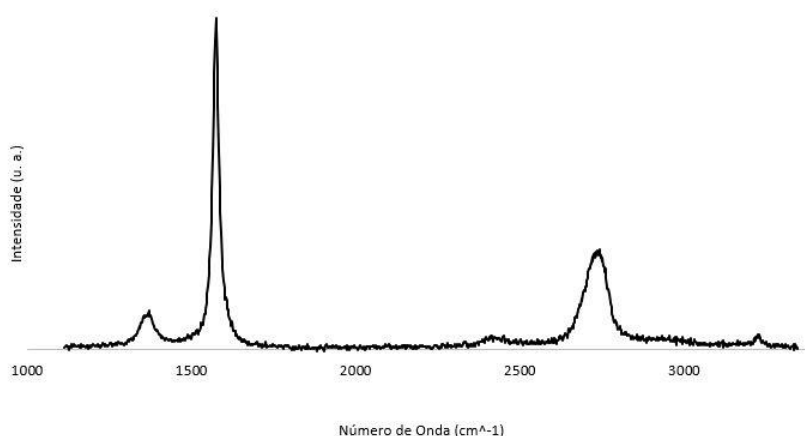


Figura 3.1 - Espectro de Raman da Grafite

Através da análise do espectro da figura 3.1 foi possível observar que a banda G (1579 cm^{-1}) é estreita e bem definida, típica da grafite. A banda 2D (2741 cm^{-1}), não apresenta a assimetria típica da grafite, contudo apresenta uma relação da razão dos índices

I_{2D}/I_G de 0,302, típica da grafite. A banda D (1368 cm^{-1}) apresenta baixa intensidade, onde a relação I_D/I_G tem o valor de 0,119.

A grafite em pó tem uma baixa quantidade de defeitos, e um elevado nível de organização. Em conclusão, esta é de elevada qualidade e capaz de ser utilizada como matéria prima neste estudo.

O pó resultante do processo de fresagem foi posteriormente analisado, sendo apurado que 90% das partículas tinham dimensões inferiores a $26,2\ \mu\text{m}$. O tamanho máximo registado foi de $35,3\ \mu\text{m}$ e o mínimo de $0,460\ \mu\text{m}$. O d_{10} era de $3,66\ \mu\text{m}$, o d_{50} de $13,4\ \mu\text{m}$ e o d_{90} de $26,2\ \mu\text{m}$. A área de superfície específica era de $760,5\ \text{m}^2/\text{kg}$.

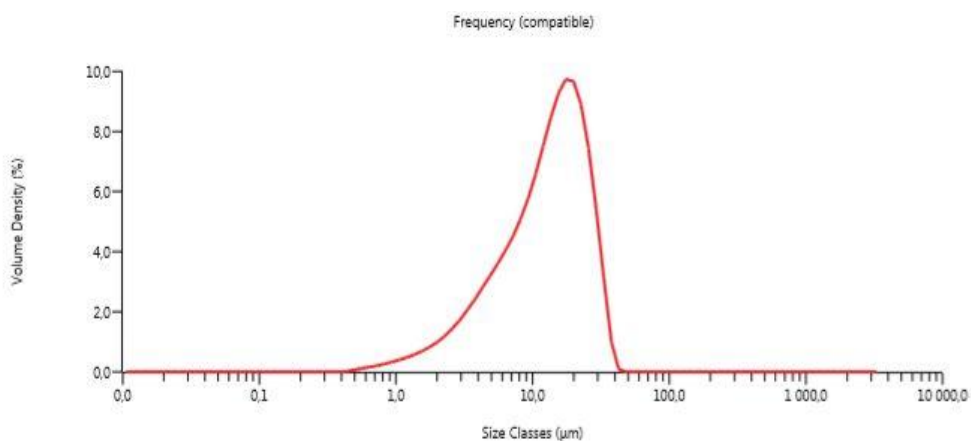


Figura 3.2 - Gráfico da distribuição do tamanho das partículas de grafite

3.2 Caracterização do material após exfoliação

3.2.1 Exfoliação com recurso a Ultrassons

O produto resultante da exfoliação foi submetido a espectroscopia de Raman, de modo a identificar o nível de exfoliação a que a grafite foi submetida. Foram utilizados três solventes distintos, nomeadamente dimetilformamida ($\geq 99,8\%$ Sigma-Aldrich), isopropanol ($\geq 99,8\%$ Sigma-Aldrich) e tetraglicol (Sigma-Aldrich), que originaram partículas com diferentes níveis de exfoliação.

3.2.1.1 Dimetilformamida

No espectro da figura 3.3, correspondente ao ensaio em dimetilformamida, é possível observar um aumento de intensidade na banda D (1373 cm^{-1}), bem como da banda 2D (2737 cm^{-1}), enquanto a banda G (1581 cm^{-1}) se mantém estreita e bem definida.

O valor razão I_{2D}/I_G de 0,435 indica um aumento do grau de exfoliação e, conseqüentemente, a diminuição do número camadas, sendo espectável que as partículas analisadas sejam grafeno multicamada. O valor da razão I_D/I_G aumentou para 0,375 e indica um pequeno aumento da quantidade de defeitos e desorganização induzida na estrutura cristalina.

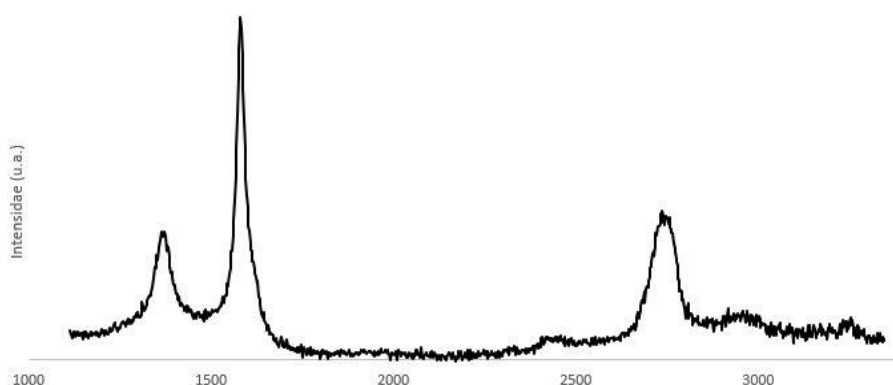


Figura 3.3 - Espectro Raman das partículas em DMF

Para suportar os resultados obtidos pela análise do espectro Raman foi necessário recorrer a análise da Dispersão Dinâmica de Luz (DLS), figura 3.4, onde foi possível compreender que houve uma diminuição do tamanho de partícula, com um diâmetro hidrodinâmico medio de 429,9 nm, bastante inferior ao medido na grafite em pó. Este resultado comprova a ocorrência de exfoliação e fragmentação, como esperado, e explica o aumento de defeitos demonstrado no espectro Raman.

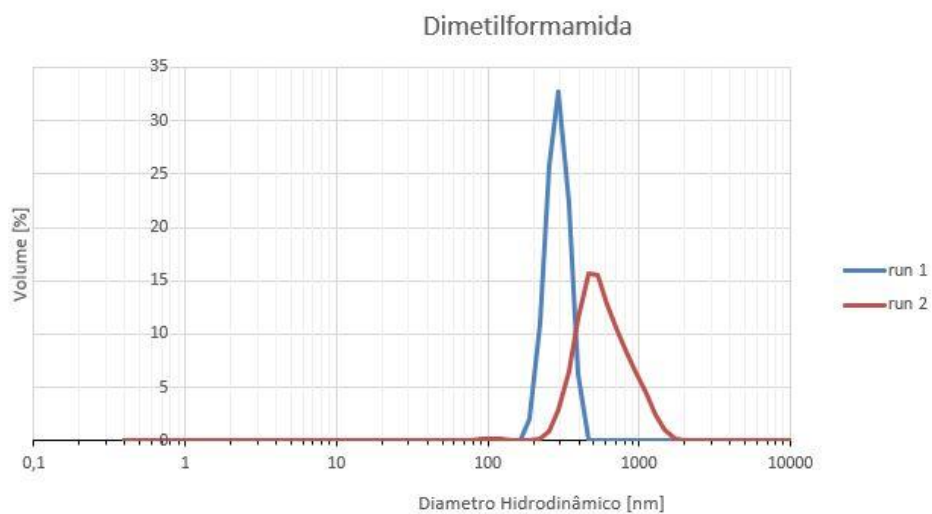


Figura 3.4 - Gráfico da distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas de grafite em DMF

A análise das imagens de campo claro de TEM permitem constatar a presença de lâminas de grafeno em multicamada. Os flocos apresentam número de camadas reduzido, sendo visível na parte inferior esquerda da imagem 3.5 B, uma zona com leve contraste indicativo de um possível número de camadas inferior a 5. É de salientar que na imagem 3.5 A são visíveis zonas bastantes densas, que podem corresponder a aglomeração de lâminas de grafeno ou a grafite exfoliada, com número de camadas superior ao grafeno multicamada.

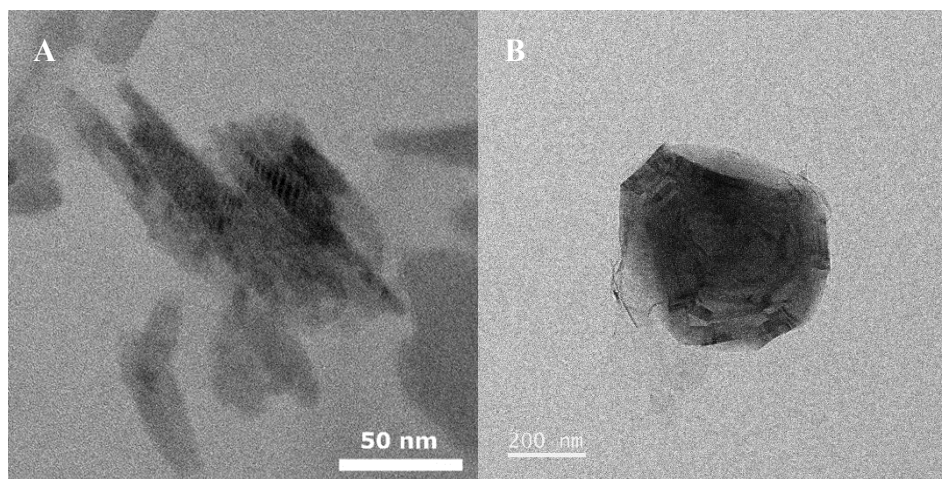


Figura 3.3 – Imagens de campo claro de TEM da amostra exfoliada em dimetilformamida

3.2.1.2 Isopropanol

Na figura 3.6 está representado o espectro correspondente ao ensaio em Isopropanol, é possível observar que a banda G (1574 cm^{-1}) se mantém estreita e bem definida, enquanto ocorre um leve aumento de intensidade na banda D (1358 cm^{-1}) bem como da banda 2D (2734 cm^{-1}).

O valor da razão I_{2D}/I_G é de 0,386 e indica uma possível diminuição do número de camadas em relação à grafite, apresentando valores típicos da grafite exfoliada. O aumento pouco acentuado da razão I_D/I_G para 0,151, indica um pequeno aumento dos defeitos e desordem na estrutura cristalina. É possível constatar que o processo uma exfoliação parcial das partículas, que mantiveram uma arranjo estrutural idêntico ao da matéria prima.

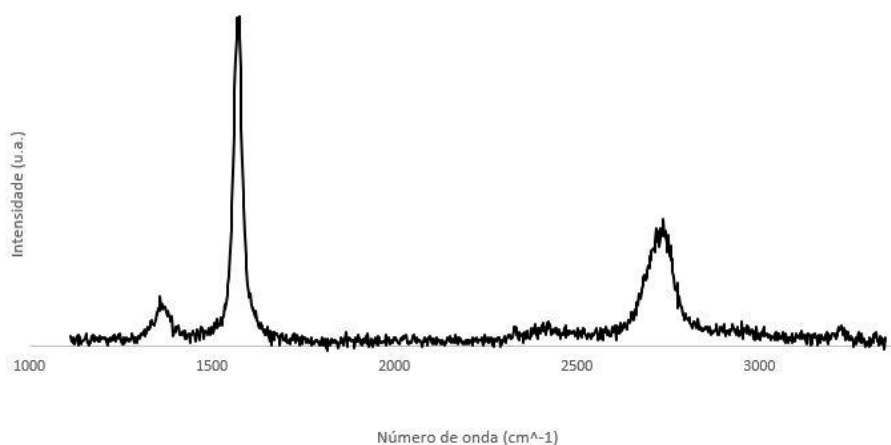


Figura 3.4 - Espectro de Raman das partículas em Isopropanol

O resultado da análise DLS apresentada na figura 3.7 demonstra que houve uma ligeira diminuição do tamanho de partícula em relação à matéria prima, o que significa que embora tenha ocorrido um moderado processo de exfoliação, a fragmentação não foi muito acentuada. As partículas em suspensão têm um diâmetro médio de 763,8 nm.

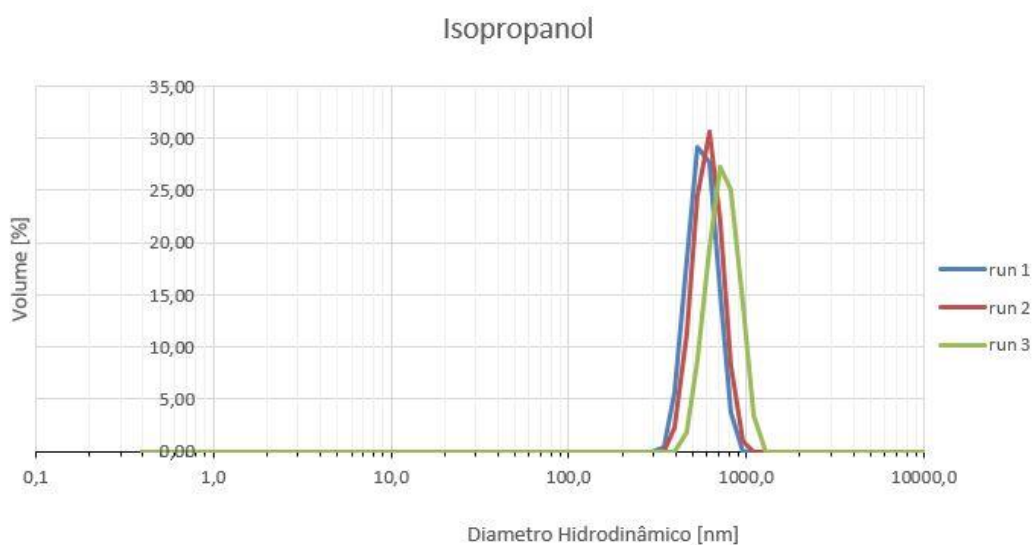


Figura 3.5 - Gráfico da distribuição do diâmetro hidrodinâmico de partícula em Isopropanol

Pela análise da imagem de campo claro de TEM, figura 3.8, é visível, em zonas de menor contraste, a possível presença de lâminas de grafeno em multicamada, com espessura reduzida. Na parte inferior direita da imagem são visíveis zonas de contraste superior, que indicam a possível presença de partículas com de maior número de camadas, ou a aglomeração de partículas de espessura inferior. Na parte superior direita é visível uma zona bastante escura indicativa da possível presença de grafite exfoliado.

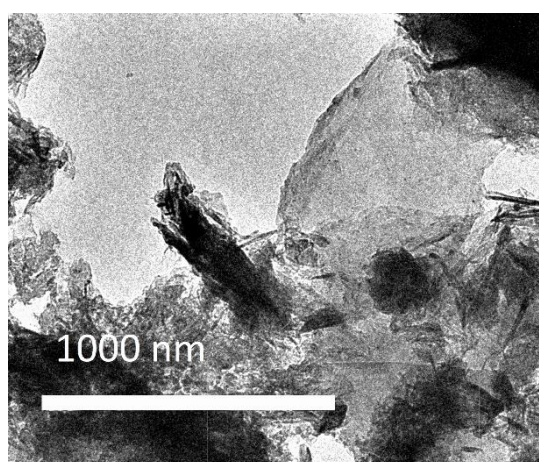


Figura 3.6 - Imagem de campo claro de TEM da amostra exfoliada em isopropanol

3.2.1.3 Tetraglicol

O espectro Raman do ensaio conduzido em tetraglicol (Figura 3,9) evidencia um aumento acentuado da intensidade da banda D (1368 cm^{-1}), que indica um elevado aumento do grau de desordem na estrutura cristalina, sendo o valor da razão dos índices I_D/I_G de 0,459. O valor da razão I_{2D}/I_G 0,332 é demonstrativo de um moderado grau de exfoliação, sendo muito próximo do valor típico da grafite exfoliada.

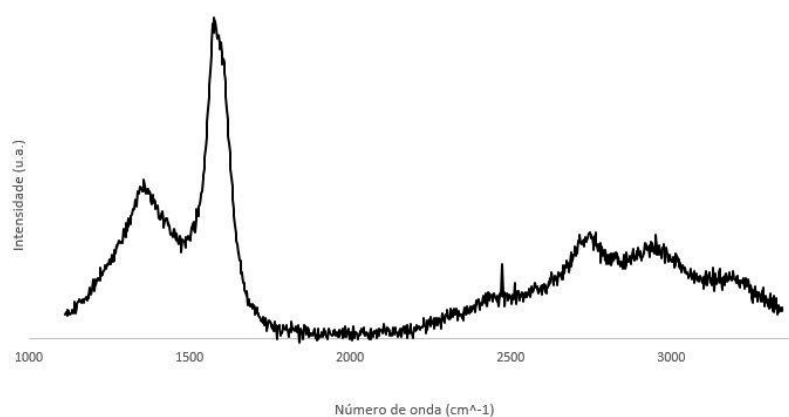


Figura 3.7 - Espectro de Raman das partículas em tetraglicol

Com análise dos resultados DLS, figura 3.10, é possível constatar um aumento elevado do grau de fragmentação, pois as partículas têm um diâmetro hidrodinâmico médio de 94,8 nm, que indica um tamanho muito inferior ao das partículas de grafite utilizadas como matéria prima, bem como das partículas produzidas nos restantes solventes.

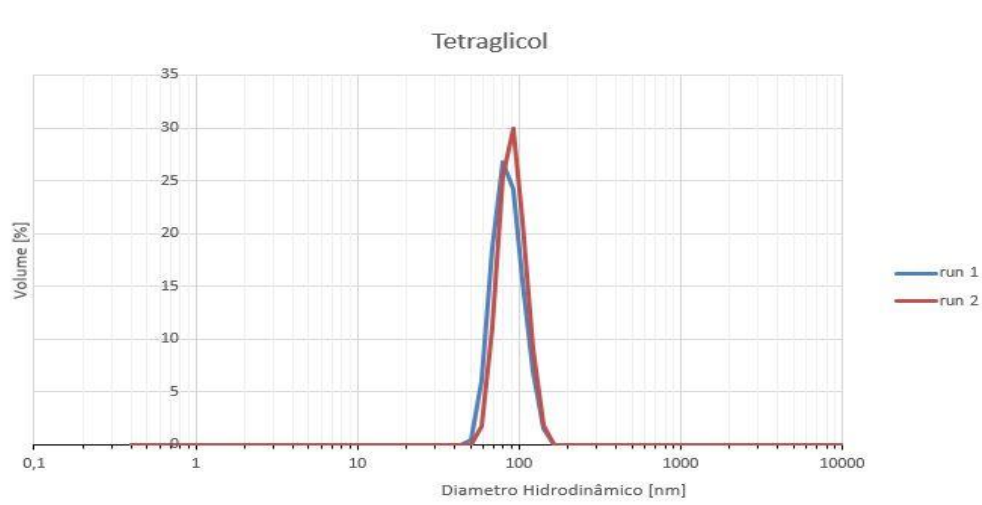


Figura 3.8 - Gráfico da distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas em Tetraglicol

Pela análise das imagens de campo claro de de TEM, com recurso à imagem 3.11 A, é observável a possível presença de partículas de grafite exfoliada ou a aglomeração de partículas de grafeno em multicamada. Existem zonas de menor contraste onde os flocos apresentam menor número de camadas, sendo visível na imagem 3.11 B, em maior pormenor a possível sobreposição de flocos.

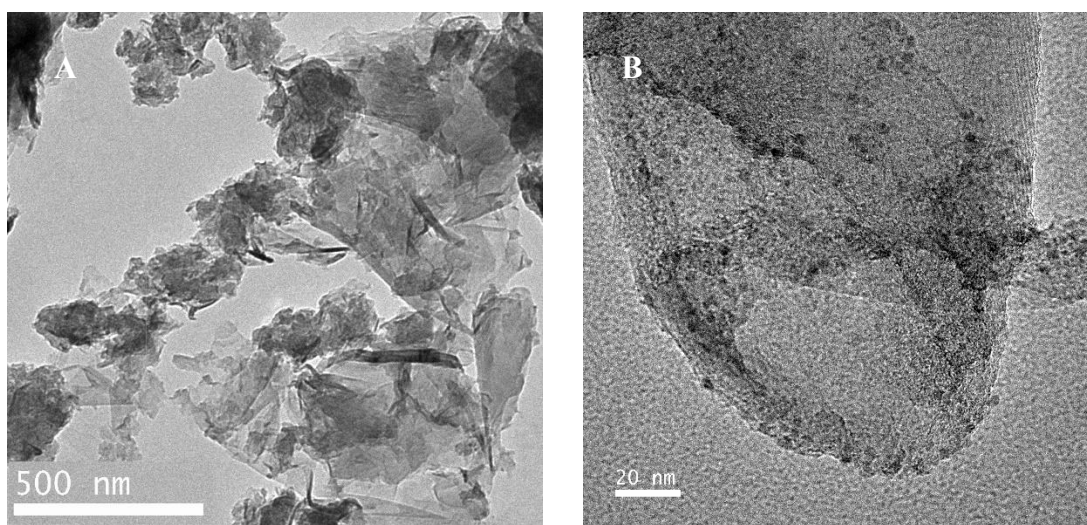


Figura 3.9 - Imagens TEM das partículas exfoliadas em tetraglicol

A tabela 3.1 apresenta uma sùmula dos resultados deste estudo no que concerne a razão de índices, avaliados por espectroscopia Raman, e os valores médios dos diâmetros hidrodinâmicos avaliados por DLS.

Tabela 3.1 – Resumo dos dados da espectroscopia Raman e do diâmetro hidrodinâmico (DH)

	I_{2D}/I_G	I_D/I_G	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})	DH (nm)
Grafite	0,302	0,119	1368	1579	2741	892,8
Dimetilformamida	0,435	0,375	1373	1581	2737	429,9
Isopropanol	0,386	0,151	1358	1574	2734	763,8
Tetraglicol	0,332	0,459	1368	1579	2741	94,8

4 CONCLUSÕES

A grafite proveniente da fresagem de elétrodos, utilizada como matéria prima era de boa qualidade, com poucos defeitos e deformação da estrutura cristalina.

Com o processamento da matéria-prima, com recurso a ultrassons em diferentes líquidos, foi possível concluir que:

- O processamento da grafite permitiu a sua exfoliação em de multicamadas de grafeno, induzindo defeitos na estrutura cristalina.
- O aumento do grau de exfoliação é acompanhado pelo aumento da fragmentação e do número de defeitos induzidos pelo processo de exfoliação.
- É possível correlacionar a viscosidade do meio com o grau de exfoliação atingido, sendo possível afirmar que os solventes com maior viscosidade são capazes de produzir partículas com menor diâmetro e maior grau de exfoliação.

O processo estudado é um método simples, seguro e capaz de ser industrializado, e o material obtido tem propriedades promissoras para aplicação em materiais compósitos de matriz polimérica, devido ao reduzido tamanho de partícula e à sua elevada área de superfície.

Em trabalhos futuros dever-se-ia estudar a influência de diferentes solventes, nomeadamente, do Cyrene (Sigma-Aldrich), que é um bio-solvente, não tóxico, que tenham as propriedades mais adequadas para a exfoliação de Grafite.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigoreva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," vol. 81, no. March, 2007.
- [3] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [5] B. C. Brodie, "On the atomic weight of graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859.
- [6] J. D. Bernal, "The structure of graphite.," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 106, no. 740, p. 749, 1924.
- [7] P. R. Wallace, "The band theory of graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, p. 476, 1947.
- [8] R. E. Peierls, "Remarks on transition temperatures," *Helv. Phys. Acta*, vol. 7, no. 2, pp. 1–83, 1934.
- [9] A. K. Geim, "Graphene prehistory", *Phys. Scr.*, vol. 146, pp. 4, 2012
- [10] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, Ç. Girit and A. Zettl, "On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 101–109, 2007.
- [11] P. Sallomi and P. Lee, "Technology, media & telecommunication trends that will impact your business," p. 84, 2013.
- [12] N. A. A. Ghany, S. A. Elsherif, and H. T. Handal, "Revolution of graphene for different applications: State-of-the-art," *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, no. June, pp. 93–106, 2017.
- [13] H. P. Boehm, R. Setton, and E. Stumpp, "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds," *Carbon N. Y.*, vol. 24, no. 2, pp. 241–245, 1986.
- [14] A. Bianco, H. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon, and J. Zhang, "All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 1–6, 2013.
- [15] K. E. Whitener and P. E. Sheehan, "Graphene synthesis," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 46, pp. 25–34, 2014.
- [16] T. Morishita, H. Okamoto, Y. Katagiri, M. Matsushita, and K. Fukumori, "A high-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 60, pp. 12068–12071, 2015.
- [17] D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty, C. S. Cucinotta, N. C. Berner, C. Boland, K. Lee, A. Harvey, P. Lynch, Z. Gholamvand, S. Zhang, K. Wang, G. Moynihan, A. Pokle, Q. M. Ramasse, N.

- McEvoy, W. J. Blau, J. Wang, G. Abellan, F. Hauke, A. Hirsch, S. Sanvito, D. D. O'Regan, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics," *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015.
- [18] Z. Gholamvand, D. McAteer, C. Backes, N. McEvoy, A. Harvey, N. C. Berner, D. Hanlon, C. Bradley, I. Godwin, A. Rovetta, M. E. G. Lyons, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Comparison of liquid exfoliated transition metal dichalcogenides reveals MoSe₂ to be the most effective hydrogen evolution catalyst," *Nanoscale*, vol. 8, no. 10, pp. 5737–5749, 2016.
- [19] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of layered materials," *Science (80-.)*, vol. 340, no. 6139, pp. 72–75, 2013.
- [20] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Kim, K. Lee, G. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. Boland, J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieverson, K. Theuvsen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials", *Science (80-.)*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011.
- [21] K. Parvez, Z. Wu, R. Li, X. Liu, and R. Graf, "Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions," *Sup Info*, vol. 136, no. 16, pp. 6083–6091, 2014.
- [22] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, T. M. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [23] J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of defect-free graphene," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, 2013.
- [24] K. S. Suslick, D. A. Hammerton, and R. E. Cline, "The sonochemical hot spot," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 18, pp. 5641–5642, 1986.
- [25] H. Tao, Y. Zhang, Y. Gao, Z. Sun, C. Yan, and J. Texter, "Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials-an update," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 2, pp. 921–960, 2017.
- [26] V. Štengl, J. Henych, M. Slušná, and P. Ecorchard, "Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, 2014.
- [27] M. Yi, Z. Shen, S. Ma, and X. Zhang, "A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 8, 2012.
- [28] M. Yi, Z. Shen, X. Zhang, and S. Ma, "Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 2, 2013.
- [29] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant / water solutions", no. 11, pp. 3611–3620, 2009.

- [30] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman, "High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3155–3162, 2010.
- [31] K. Nawaz, M. Ayub, M. B. Khan, A. Hussain, A. Q. Malik, M. B, K. Niazi, M. Hussain, A. U. Khan and N. Ul-Haq, "Effect of concentration of surfactant on the exfoliation of graphite to graphene in aqueous media," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 6, p. 14, 2016.
- [32] S. Vadukumpully, J. Paul, and S. Valiyaveetil, "Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 14, pp. 3288–3294, 2009.
- [33] X. Zhou, T. Wu, K. Ding, B. Hu, M. Hou, and B. Han, "Dispersion of graphene sheets in ionic liquid [bmim] [PF6] stabilized by an ionic liquid polymer," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 3, pp. 386–388, 2010.
- [34] E. Y. Polyakova, K. T. Rim, D. Eom, K. Douglass, R. L. Opila, T. F. Heinz, A. V. Teplyakov, and G. W. Flynn, "Scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphene films prepared by sonication-assisted dispersion," *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 6102–8, 2011.
- [35] T. Skaltsas, X. Ke, C. Bittencourt, and N. Tagmatarchis, "Ultrasonication induces oxygenated species and defects onto exfoliated graphene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 44, pp. 23272–23278, 2013.
- [36] M. V. Bracamonte, G. I. Lacconi, S. E. Urreta, and L. E. F. Foa Torres, "On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 28, pp. 15455–15459, 2014.
- [37] T. Shang, G. Feng, Q. Li, and Y. Zheng, "Production of graphene nanosheets by supercritical CO₂ process coupled with micro-jet exfoliation," *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 25, no. 12, pp. 691–698, 2017.
- [38] C. Ceaus, A. Tiliakos, S.-M. Iordache, and A. Cucu, "Few-layer graphenes obtained in supercritical fluids," *Int. J. Sci. Commun.*, 2015.
- [39] L. Li, J. Xub, G. Li, X. Jia, Y. Li, F. Yang, L. Zhang, C. Xua, J. Gaoa, Y. Liu and Z. Fang, "Preparation of graphene nanosheets by shear-assisted supercritical CO₂ exfoliation," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 78–84, 2016.
- [40] C. Wattanaprayoon, "Graphite exfoliation by supercritical carbon dioxide extraction," pp. 1–164, 2011.
- [41] H. S. Sim, T. A. Kim, K. H. Lee, and M. Park, "Preparation of graphene nanosheets through repeated supercritical carbon dioxide process," *Mater. Lett.*, vol. 89, pp. 343–346, 2012.
- [42] H. Gao, C. Xue, G. Hu, and K. Zhu, "Production of graphene quantum dots by ultrasound-assisted exfoliation in supercritical CO₂/H₂O medium," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 37, pp. 120–127, 2017.
- [43] N. Song, J. Jia, W. Wang, Y. Gao, Y. Zhao, and Y. Chen, "Green production of pristine graphene using fluid dynamic force in supercritical CO₂," *Chem. Eng. J.*, vol. 298, pp. 198–205, 2016.
- [44] D. Rangappa, K. Sone, M. Wang, U. K. Gautam, D. Golberg, H. Itoh, M. Ichihara, and I. Honma, "Rapid and direct conversion of graphite crystals into high-yielding, good-quality graphene by supercritical fluid exfoliation," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 22, pp. 6488–

- 6494, 2010.
- [45] N. W. Pu, C. A. Wang, Y. Sung, Y. M. Liu, and M. Der Ger, "Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 23, pp. 1987–1989, 2009.
- [46] A. Hadi, J. Karimi-Sabet, S. M. A. Moosavian, and S. Ghorbanian, "Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 107, pp. 92–105, 2016.
- [47] D. Rangappa, J. H. Jang, and I. Honma, "Graphene - synthesis, characterization, properties and applications", J. Gong, 2011.
- [48] H. Gao, K. Zhu, G. Hu, and C. Xue, "Large-scale graphene production by ultrasound-assisted exfoliation of natural graphite in supercritical CO₂/H₂O medium," *Chem. Eng. J.*, vol. 308, pp. 872–879, 2017.
- [49] S. Bharech and R. Kumar, "A review on the properties and applications of graphene," vol. 2, no. June, pp. 70–73, 2015.
- [50] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, pp. 11–14, 2008.
- [51] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [52] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science (80-.)*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008.
- [53] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falco, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. a. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. and J. Kinaret, "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems," *Nanoscale*, 2014.
- [54] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, "Synthesis of graphene and its applications: A review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010.
- [55] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, "A decade of graphene research: Production, applications and outlook," *Mater. Today*, vol. 17, no. 9, pp. 426–432, 2014.
- [56] D. Cohen-Tanugi, L. C. Lin, and J. C. Grossman, "Multilayer nanoporous graphene membranes for water desalination," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 1027–1033, 2016.
- [57] D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission electron microscopy", *Springer US*, 2009
- [58] C. da C. Azevedo, "A moagem e a produção de derivados de grafite a partir de elétrodos, para aplicações em Engenharia Mecânica," pp. 1–64, 2016.
- [59] A. Oganov, R. Hemley and R. Hazes, "Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions", *Rev. Mineral. Geochem.*, pp.47-77, 2013
- [60] M. Yi, Z. Shen and X. Zhang, "A review on mechanical exfoliation for the scalable

- production of graphene," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, 2015.
- [61] M. Wall, " The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness", *Thermo Sci*, pp. 1-5, 2011

APÊNDICE A

Metodologia experimental de exfoliação por fluido supercrítico

Sendo a exfoliação por fluido supercrítico uma técnica em fase líquida, é necessário preparar soluções de grafite no respetivo solvente. A solução seria colocada no interior do reator que seria e selado, posteriormente acionada a agitação. A bomba ISCO, previamente carregada com solvente (CO₂), iria pressurizar o mesmo no interior do reator até ser atingida a pressão desejada. Após o período de tempo adequado, o reator seria despressurizado e recolhida a solução. A solução ficaria em repouso por 12h, de seguida seria centrifugada a 1000 rpm por 10 minutos, e 80% do sobrenadante recolhido para posterior caracterização.

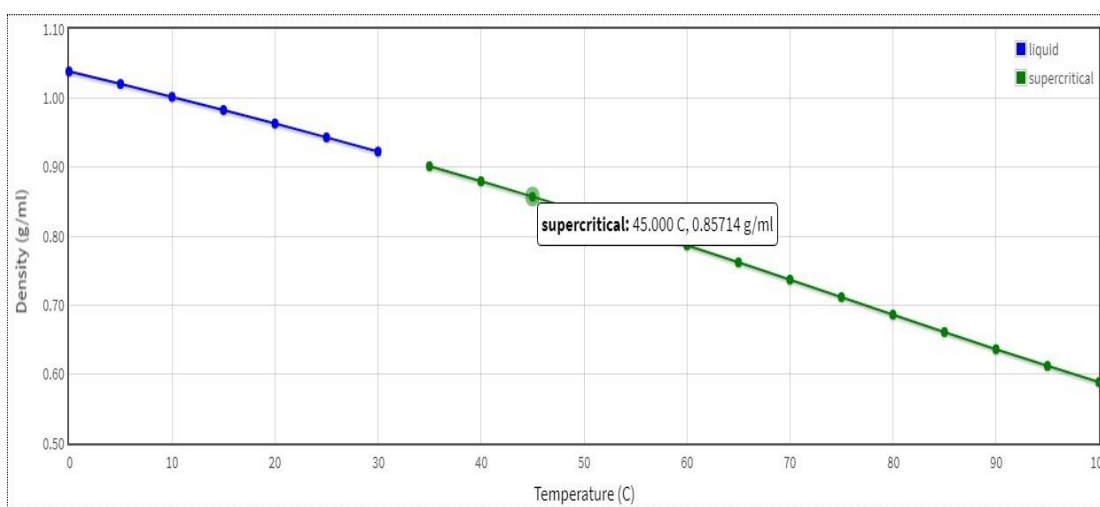
Parâmetro	
Tempo (h)	2
Pressão (bar)	250
Temperatura (°C)	45
Densidade scCO ₂ (g/ml)	0,857
Agitação (rpm)	2000
Despressurização (bar/s)	25

É possível obter melhor intercalação quanto maior for a densidade do fluido supercrítico bem como quanto maior for o rácio solvente/soluto. Na literatura é proposto na um rácio ótimo de scCO₂/Grafite de 191. [39] Na tabela são apresentadas as condições para um possível ensaio, com valores próximos ao do rácio ótimo.

Grafite		Solventes			Rácio scCO ₂ /grafite
(mg)	(mol)	Co-Solvente (ml)	scCO ₂ (ml)	scCO ₂ (mol)	molar (mol/mol)
100	0,008	5	95	1,85	222,0

Por motivos de segurança, foi estipulado um limite de pressão no reator de 250 bar. Com recurso a equação isobárica de estado foi selecionada uma temperatura de 45°C, por ser relativamente superior à temperatura mínima (30,97 °C) de forma a garantir que, mesmo ocorrendo eventuais oscilações da temperatura, fosse mantido o estado supercrítico do fluído.

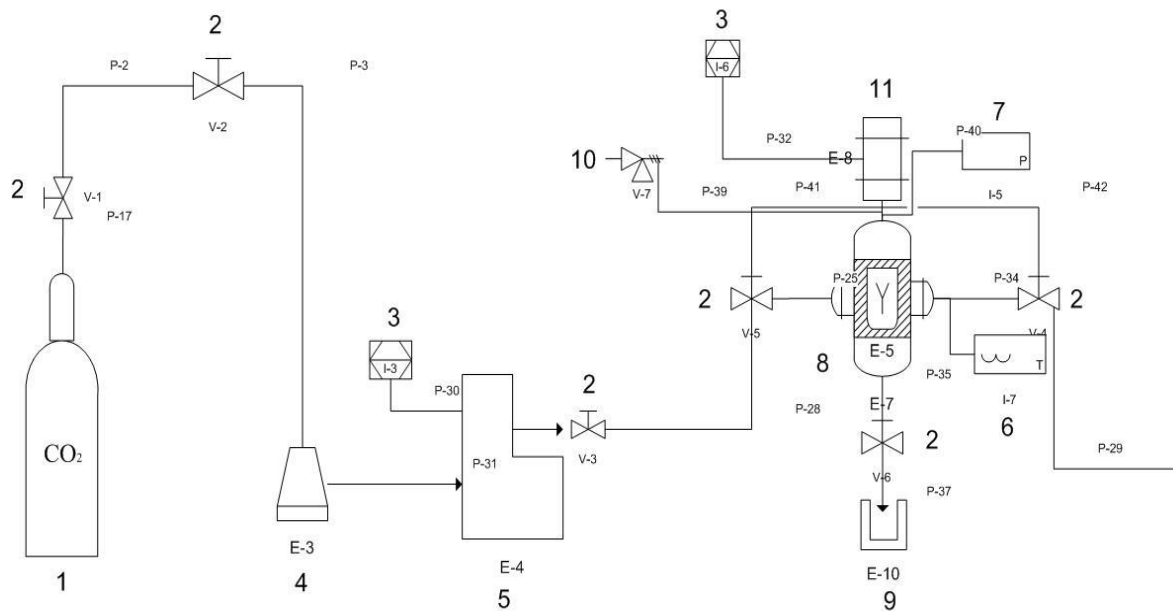
Quanto menor a temperatura, maior a densidade do fluído supercrítico, pelo que com a escolha da temperatura de 45°C foi possível ter uma densidade de 0,857 g/ml, mantendo a margem que iria salvaguardar possíveis oscilações.



Foi também idealizado e concebido um agitador com base no princípio de funcionamento do “rotor-stator”. Este foi produzido por processos aditivos, em aço inoxidável, com um diâmetro de 35 mm, e uma folga de 1,5 mm com a parede do reator. O seu formato e espaçamento entre “dentes” permite a aceleração das partículas contra a parede do reator, para além de induzir turbulência no meio.



A figura seguinte apresenta o esquema do aparato experimental.



Legenda:

- 1- Tanque CO₂
- 2- Válvula
- 3- Controlador
- 4- Banho de refrigeração
- 5- Bomba ISCO
- 6- Sonda de Temperatura
- 7- Manómetro
- 8 – Camara de Pressão
- 9 – Vaso de expansão
- 10 - Purga
- 11- Motor do agitador

APÊNDICE B



