

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados

# Efeito de altas pressões e altas temperaturas no óxido de grafite

*Effect of high pressure and high temperature on graphite oxide*

---

**Andréia Fernandes da Silva**

**Orientadora: Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto**

Setembro/2018

*Aos meus pais. Por tudo.*

## Agradecimentos

Agradeço primeira e principalmente aos meus pais: José e Elza, por serem o melhor dos exemplos, por fazerem enormes sacrifícios por mim e pelo meu sonho, por me amarem incondicionalmente. Minha eterna gratidão, meu eterno amor.

Aos meus familiares, pessoas mais que especiais: Francinilda, Reginaldo, José Luiz e Luiza, pelo amor.

Ao Boutros, por estar sempre lá. Por ser meu melhor amigo, pelo companherismo, pelo amor. Pelas madrugadas na UFRGS e por apresentar muito melhor que eu meu próprio exame de qualificação.

Ao Dr. Antônio e a sua esposa Sandra, por tudo que fizeram por mim, pelo suporte, pelos conselhos, pelo carinho, enfim, por me acolherem no seio de sua família e me tornar parte dela. E as irmãs que escolhi na vida, Lorena e Larissa. Meu respeito e eterna gratidão.

À María Alexandra, Jackeline, Águeda, Magali, Pablo, Pâmela, Israel, Leonardo e Álvaro pelo companherismo, pela ajuda, pela alegria, pela leveza, por me fazerem rir de mim e dos outros, por transformarem meus dias em Porto Alegre nos melhores possíveis. Meu eterno carinho.

Aos amigos que a UNEMAT me trouxe: Isabela, Mikaele, Daniele, Gislene, Marcelo, Elaine, Lucas, Maurício, meu carinho, minha amizade e meu respeito. À Tarsila por ser a gêmea de sempre.

À professora Naira por me acolher, me apoiar, me compreender, pela excepcional orientação e pelo carinho. Obrigada por sempre deixar a porta do Posto Ipiranga aberta para mim.

Um agradecimento especial a professora Tânia e ao professor Jornada pela fascinante capacidade de doar o máximo de si e por terem me recebido de braços abertos. A colaboração de vocês foi fundamental, muito obrigada pelas discussões, ideias e sugestões.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física. Em especial ao Senhor Otelo, pelas conversas durante o café, pelos conselhos e, acima de tudo, por ser um dos profissionais mais corretos que já tive a oportunidade de conhecer. Aos amigos da oficina, Ezequiel e Gevaldo, por fornecer as essenciais configurações para os processamentos.

Ao Alexandre pela disponibilidade e pelo auxílio nas medidas realizadas no Laboratório

---

Nacional de Luz Síncroton (LNLS).

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM) pelas medidas de XPS.

E ao prof. Cláudio pelas análises térmicas realizadas no Instituto de Materiais Cerâmicos da UCS.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

# Resumo

Neste trabalho, amostras de óxido de grafite (GO), sintetizadas pelo método de Hummers modificado, foram investigadas com ênfase no efeito de altas pressões aplicadas tanto simultaneamente a tratamentos térmicos quanto aplicadas à temperatura ambiente. A estrutura do GO é semelhante a do precursor de grafite, exceto por um aumento nas distâncias interplanares devido a grupos funcionais adicionais, tais como grupos hidroxilas, epóxis, carbonilas e carboxilas, os quais se encontram distribuídos aleatoriamente nos esqueletos de carbono. Os experimentos foram realizados na região de estabilidade termodinâmica do grafite e do diamante (2,5 e 7,7 GPa) usando câmaras do tipo toroidal e temperaturas de 300, 600, 900, 1200 e 1500 °C por 15 minutos. Além disso, amostras de GO foram submetidas a tratamento térmico a 1500 °C por 15 minutos à pressão ambiente, em atmosfera não oxidante. As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, de absorção no infravermelho (FT-IR), de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos mostram que a distância interplanar  $d$  para as amostras processadas em 2,5 GPa sofre uma redução partindo de 7,5 Å, valor registrado para a amostra virgem, para 3,425 Å após a pirólise a 1500 °C, ainda superior ao do grafite típico (3,35 Å). Já para a amostra processada a 7,7 GPa e 1500 °C, o valor de  $d$  atinge 3,351 Å, bem próximo ao valor esperado para uma estrutura grafítica bem organizada, indicando que uma pressão mais elevada tenderia a eliminar os defeitos estruturais de forma mais eficiente. Análises de microscopia eletrônica de transmissão indicam que na amostra processada em 2,5 GPa e 1500 °C foi possível notar a coexistência de dois padrões distintos. Além da presença de folhas, que agora representam o GO reduzido termicamente, ou seja, com parte dos grupos oxigenados eliminados de suas bordas e espaços intercamadas, é possível observar também a presença de pequenos grãos, possivelmente grafíticos. Já a amostra processada em 7,7 GPa e 1500 °C apresentou uma grande concentração de grãos, consistente com a maior cristalinidade observada através da análise dos difratogramas de raios X. Além disso, ao analisar a amostra tratada a 1500 °C à pressão ambiente e atmosfera não oxidante, não foi possível observar a presença dos grãos grafíticos, apenas de folhas de GO reduzido, o que seria um indicativo de que as altas pressões favoreceriam a grafitização através do mecanismo de recristalização.

# Abstract

In this work, samples of graphite oxide (GO), synthesized by the modified Hummers method, were investigated with emphasis on the effect of high pressures applied both simultaneously to thermal treatments and applied at room temperature. GO structure is similar to that of the graphite precursor, except for an increase in interplanar spacings due to additional functional groups, such as hydroxyl groups, epoxides, carbonyls and carboxyl groups, which are randomly distributed in the carbon backbones. The experiments were carried out in the thermodynamic stability region of graphite and diamond (2.5 and 7.7 GPa) using toroidal chambers and temperatures of 300, 600, 900, 1200 and 1500 °C for 15 minutes. In addition, GO samples were heat-treated at 1500 °C for 15 minutes at ambient pressure in a non-oxidizing atmosphere. The samples obtained were characterized by Raman spectroscopy, infrared absorption spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the value of interplanar spacing  $d$  for the samples processed in 2.5 GPa is reduced from 7.5 Å, value recorded for the pristine sample, to 3.425 Å after the pyrolysis at 1500 °C, still higher than the value registered for the typical graphite (3.35 Å). For the sample processed at 7.7 GPa and 1500 °C, the value of  $d$  reaches 3.351 Å, very close to the expected value for a well-organized graphite structure, indicating that a higher pressure would tend to eliminate structural defects more efficiently. Transmission electron microscopy analysis indicates that in the sample processed at 2.5 GPa and 1500 °C it was possible to note the coexistence of two distinct patterns. Besides the presence of sheets, which now represent the thermally reduced GO, this is, with part of the oxygenated groups eliminated of its edges and interlayer spaces, it is also possible to observe the presence of small grains, possibly of the graphitic type. Whereas the sample processed at 7.7 GPa and 1500 °C showed a high grain concentration, consistent with the higher crystallinity observed by X-ray diffraction analysis. Furthermore, on analyzing the heat-treated sample at 1500 °C at ambient pressure and non-oxidizing atmosphere, it was not possible to observe the presence of the graphitic grains, only of reduced GO sheets, which would be indicative of the high pressures would favor the graphitization through the recrystallization mechanism.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Estado da arte</b>	<b>4</b>
2.1 Diagrama de fases do carbono . . . . .	4
2.2 Diamante . . . . .	7
2.3 Grafite . . . . .	8
2.4 Óxido de grafite . . . . .	10
<b>3 Procedimentos Experimentais</b>	<b>18</b>
3.1 Preparação do óxido de grafite . . . . .	18
3.2 Técnica de processamento em altas pressões e altas temperaturas em câmara de grande volume . . . . .	18
3.3 Metodologia experimental . . . . .	25
3.4 Técnicas analíticas . . . . .	26
3.4.1 Espectroscopia Raman . . . . .	26
3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho . . . . .	28
3.4.3 Difração de raios X . . . . .	28
3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) . . . . .	29
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) . . . . .	30
3.4.6 Espectroscopia de massas . . . . .	31
3.4.7 Análise termogravimétrica (TG) . . . . .	31

## Sumário

---

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>33</b>
4.1	Caracterização do óxido de grafite . . . . .	33
4.2	GO sob altas pressões à temperatura ambiente . . . . .	41
4.3	GO sob altas pressões e altas temperaturas (APAT) . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>62</b>
	<b>Referências</b>	<b>65</b>

# Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fases do carbono, adaptado de [20]. As linhas sólidas representam os limites das fases em equilíbrio. A linha pontilhada BFG representa as combinações dos parâmetros P e T capazes de converter grafite ou diamante do tipo hexagonal em diamante do tipo cúbico. A linha pontilhada HIJ representa o caminho ao longo do qual cristais únicos de grafite do tipo hexagonal quando comprimidos na direção do eixo cristalográfico “c” à temperatura ambiente perdem algumas características de grafite e adquirem propriedades consistentes com as estruturas do tipo diamante, contudo esse comportamento é reversível com o alívio da pressão. As letras de A a J indicam condições para transições de fase mencionadas na literatura. Os pontos em vermelho indicam as regiões de estabilidade termodinâmica avaliadas no presente estudo: 2,5 GPa (grafite) e 7,7 GPa (diamante) na temperatura de 1500 °C. . . . .	5
2.2	Estrutura cristalina do diamante [26]. . . . .	7
2.3	Estrutura cristalina do grafite, adaptada de [26]. . . . .	8
2.4	Estrutura esquemática dos materiais carbonosos: (a) Não-Grafitizáveis: as ligações cruzadas são rígidas, não permitindo a organização dos microcristalitos. (b) Grafitizáveis: as ligações cruzadas se rompem proporcionando a coalescência dos microcristalitos. Adaptado de [30,36]. . . . .	10
2.5	Esquema representativo da rota química para obtenção da suspensão aquosa de óxido de grafeno: (1) oxidação do grafite para óxido de grafite, com uma grande distância intercamada; (2) exfoliação do óxido de grafite em água e obtenção do óxido de grafeno em suspensão. Adaptado de [46]. . . . .	12
2.6	Modelos de estruturas de GO propostos na literatura. Adaptado de [38]. . . . .	13
2.7	Modelo de Lerf-Klinowski para o GO. Adaptado de [38]. . . . .	14

## Lista de Figuras

---

3.1	(a) Desenho esquemático em corte vertical de uma câmara toroidal e (b) conjunto câmara/gaxeta após a realização de um processamento. Adaptado de [69]. . . . .	19
3.2	Desenho em corte e vista expandida da configuração da célula de reação/processamento. Adaptado de [69]. . . . .	20
3.3	Prensa hidráulica de 400 Tonf. . . . .	21
3.4	Diagrama elétrico do sistema de aquecimento. Adaptado de [69]. . . . .	22
3.5	(a) Montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante. Adaptado de [69]. . . . .	22
3.6	Curva de variação da tensão no calibrante (Bi) em função da força aplicada. Adaptado de [70]. . . . .	23
3.7	(a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar. Adaptado de [70]. . . . .	24
3.8	Curvas de calibração de temperatura para as pressões de 2,5 GPa e 7,7 GPa. Adaptado de [70]. . . . .	24
3.9	Representação esquemática do ciclo de aplicação de pressão e temperatura durante o processamento das amostras. As setas em azul indicam o procedimento inicial e as em vermelho o procedimento após o processamento. Adaptado de [70]. . . . .	25
3.10	Esquema ilustrativo da montagem do espectrômetro Raman. . . . .	27
4.1	EDS do GO virgem. . . . .	33
4.2	TGA/DSC do GO virgem. A linha de cor verde representa a curva referente ao resultado obtido para o TGA, enquanto a linha de cor azul representa a medida de DSC. . . . .	34
4.3	Espectroscopia de massas dos gases emanados durante a decomposição do GO virgem. . . . .	36
4.4	Difratograma de raios X do GO virgem. . . . .	36
4.5	Espectros Raman do GO virgem e de um grafite policristalino. . . . .	37
4.6	Espectro de infravermelho do GO virgem. . . . .	38
4.7	Espectros XPS de varredura (a) e de alta resolução do C 1s (b), O 1s (c), S 2p (d) e N 1s (e) do GO virgem. . . . .	40

## Lista de Figuras

---

4.8	Difratogramas de raios X (a) e Espectros Raman (b) da amostra virgem e após ter sido processada em altas pressões à temperatura ambiente. . . . .	41
4.9	Evolução das posições das bandas G e D' (Tabela 4.1). As medidas foram realizadas após processamento em altas pressões à temperatura ambiente. .	43
4.10	Espectros de absorção no infravermelho da amostra de GO virgem e após processamento em altas pressões à temperatura ambiente. As linhas pontilhadas verticais indicam que os processamentos nessas condições não foram suficientes para eliminar nenhum grupamento oxigenado. Já as linhas pontilhadas verticais indicam o aumento da intensidade da banda OH em relação à banda C=C. . . . .	45
4.11	Difratogramas de raios X e espectros Raman das amostras processadas a altas temperaturas e pressões de 2,5 GPa ((a) e (c)) e 7,7 GPa, ((b) e (d)).	46
4.12	Valores calculados para a distância interplanar d (a), parâmetros $L_c$ (b), $L_a$ (c) e $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ (d) da amostra virgem e após ser processada em altas pressões e temperaturas simultaneamente. . . . .	47
4.13	Razões $\frac{O}{C}$ da amostra virgem e após ser processada em altas pressões e altas temperaturas simultaneamente. . . . .	47
4.14	Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra virgem ((a) e (b)), processada em 2,5 GPa e 1500 °C ((c) e (d)) e processada em 7,7 GPa e 1500 °C ((e) e (f)). . . . .	53
4.15	Difratogramas de raios X (a) e espectros Raman (b) da amostra virgem, da tratada termicamente e das amostras processadas em APAT. . . . .	54
4.16	Micrografia de transmissão da amostra de GO submetida a tratamento térmico de 1500 °C à pressão ambiente. . . . .	55
4.17	Espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s da amostra virgem e após processamentos em temperatura e pressão de 2,5 GPa. Note que as escalas verticais foram escolhidas de acordo com a intensidade das bandas. . . . .	57
4.18	Espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s da amostra virgem e após processamentos em temperatura e pressão de 7,7 GPa. Note que as escalas verticais foram escolhidas de acordo com a intensidade das bandas. . . . .	58
4.19	Morfologia das lâminas obtidas por meio de simulações em 2700 °C à pressão ambiente, 2,5 GPa e 7,7 GPa, em vista superior e lateral. . . . .	59

# Lista de Tabelas

2.1	Informações cristalográficas para o diamante. . . . .	7
2.2	Informações cristalográficas para o grafite. . . . .	9
4.1	Valores calculados para a distância interplanar $d$ , parâmetros $L_c$ , $L_a$ e $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ da amostra virgem e após ser processada em altas pressões. . . . .	42
4.2	Parâmetros Raman (em $\text{cm}^{-1}$ ) da amostra virgem e após ser processada em altas pressões à temperatura ambiente. . . . .	43
4.3	Análise quantitativa das concentrações de carbono e oxigênio obtidas através da avaliação dos espectros de varredura XPS. . . . .	46
4.4	Parâmetros Raman (em $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras processadas em altas pressões e altas temperaturas. . . . .	51
4.5	Valores calculados para a distância interplanar $d$ , parâmetros $L_c$ , $L_a$ e $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ da amostra virgem, tratada termicamente e processada em APAT. . . . .	54
4.6	Análise quantitativa das concentrações de carbono e oxigênio obtidas através da avaliação dos espectros de varredura XPS da amostra virgem, tratada termicamente e processada em APAT. . . . .	54
4.7	Parâmetros obtidos por meio das análises de XPS. . . . .	56

# Capítulo 1

## Introdução

O grafeno - monocamada de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  organizados em rede de estrutura bidimensional (2D), formando hexágonos - é considerado o elemento estrutural básico de algumas formas alotrópicas de carbono, incluindo os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafite [1, 2]. Em 2004, Geim e Novoselov [1], desenvolveram um método bastante simples para isolar as folhas de grafeno: utilizando fitas adesivas, promoveram a esfoliação mecânica do grafite.

A divulgação desses resultados causou grande impacto no meio científico, pois o isolamento de um plano cristalino com apenas um átomo de espessura era desconhecido até então, uma vez que tanto teoria como prática sugeriam que estruturas perfeitas bidimensionais não poderiam existir em estado livre [3].

Desde então, toda uma ciência baseada na pesquisa a respeito dos métodos de obtenção, propriedades e possíveis aplicações do grafeno se desenvolveu. Confirmando sua relevância para o meio científico, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov dividiram o Prêmio Nobel de Física de 2010.

O grafeno pode ser produzido por diferentes métodos, entre eles destaca-se a deposição química em fase de vapor (CVD), o crescimento epitaxial em substrato isolante (SiC) e a já mencionada esfoliação mecânica do grafite. Estas técnicas tem potencial para produzir materiais livres de defeitos com propriedades excepcionais, porém não é possível produzir quantidades significativamente grandes de grafeno por essas rotas [4].

À luz desse problema, o óxido de grafite (GO) vêm sendo considerado como um dos métodos mais promissores para a produção de grafeno em larga escala (apesar de o material produzido possuir, em geral, defeitos cristalinos [5]), fazendo com que o GO se

tornasse objeto de estudos exaustivos acerca de sua obtenção, propriedades, estrutura e, evidentemente, técnicas de redução em grafeno.

Conhecido há mais de um século, o óxido de grafite, é um composto não-estequiométrico que consiste de vários grupos funcionais: grupos epóxidos e hidroxilas intercalados aleatoriamente acima e abaixo das superfícies de cada folha de grafeno, enquanto grupos carbonilas e carboxilas estão normalmente localizados em suas bordas [6].

O óxido de grafite é produzido por meio de uma oxidação severa do grafite utilizando uma combinação de ácido sulfúrico, clorato de potássio, permanganato de potássio ou ácido nítrico [7–9]. De tal maneira que grupos funcionais oxigenados são inseridos aleatoriamente na maioria das folhas de grafeno do grafite puro, formando uma mistura de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Algumas aplicações do GO estão relacionadas à nanoeletrônica, sistemas eletromecânicos, sensores, dispositivos médicos, supercapacitores, catálise e óptica [10–16].

Com a finalidade de melhorar a qualidade estrutural e as propriedades das folhas de grafeno e, por consequência, o desempenho de dispositivos e materiais obtidos a partir da técnica de redução do GO, a restauração completa da rede de carbono têm sido uma questão central nas pesquisas sobre as estruturas derivadas do óxido de grafite.

Nesse sentido, a expansão térmica em altas temperaturas vêm demonstrando relativo sucesso [18, 19].

Seguindo uma outra abordagem, como mencionado, o GO consiste de uma mistura de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , podendo apresentar, eventualmente, um possível aplicação como agente catalisador químico na obtenção de diamantes “verdes”, uma vez que a separação induzida pelos grupamentos oxigenados adicionados via oxidação do grafite poderia ser capaz de substituir o efeito dos catalisadores metálicos utilizados hoje em dia, caso seja fornecida cinética suficiente para promover a eliminação desses grupos funcionais e consequente reorganização estrutural nas fases termodinamicamente estáveis [17].

Dentro desse contexto, o objetivo principal desse trabalho é investigar o efeito da alta pressão no processo de redução térmica do GO, utilizando uma combinação de diferentes técnicas de caracterização e o auxílio de resultados prévios de simulações computacionais de dinâmica reativa, explorando as condições termodinamicamente estáveis nas quais diamante e grafite são as fases estáveis do carbono.

## Capítulo 1. Introdução

---

Para tanto, amostras de GO foram processadas seguindo três protocolos: processamentos em altas pressões à temperatura ambiente, processamentos em altas temperaturas à pressão ambiente e processamentos nos quais altas pressões e altas temperaturas foram aplicadas simultaneamente.

A presente tese está estruturada em três partes principais: estado da arte, métodos experimentais e análise dos resultados obtidos. Para uma melhor contextualização e compreensão do problema de interesse, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica que contempla uma discussão sobre o diagrama de fases do carbono, suas formas alotrópicas mais conhecidas: grafite e diamante, e uma breve revisão da literatura que versa sobre o óxido de grafite, bem como estudos realizados com esse material em condições de altas temperaturas e altas pressões. O Capítulo 3 apresenta os procedimentos experimentais relacionados ao processo de geração de altas pressões e altas temperaturas, assim como as técnicas analíticas utilizadas para caracterização das amostras obtidas. No Capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos e as discussões pertinentes. Por fim, o Capítulo 5, apresenta as conclusões e possíveis propostas de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Estado da arte

### 2.1 Diagrama de fases do carbono

O carbono, o mais leve dos elementos do Grupo IVA, é certamente um dos mais versáteis, interessantes e úteis dos elementos químicos conhecidos pelo homem [20, 21].

Os átomos de carbono formam ligações muito fortes entre si, produzindo materiais sólidos cristalinos, como por exemplo o diamante. Por causa das altas energias de ligação, as temperaturas de vaporização e fusão são muito altas. Diferentes tipos de ligação átomo-átomo possibilitam muitas formas sólidas, variando de grafite puro a diamante puro, bem como muitos tipos de moléculas em carbono líquido ou gasoso. Condições rigorosas de alta temperatura, alta pressão, ou ambas, são necessárias para mudar uma dada fase elementar de carbono para outra [20].

Um dos diagramas de fases do carbono mais abrangente é o proposto por Bundy et al. em 1996, representado de forma adaptada na figura 2.1. No diagrama é possível observar que o grafite sofre uma transição de primeira ordem bem caracterizada após pressurização para a fase diamante. Além disso, ambas as fases, grafite e diamante, podem passar pelo processo de fusão e formar a fase líquida sob o efeito de temperaturas elevadas [21].

É importante ressaltar que existem duas formas cristalográficas principais tanto para o grafite quanto para o diamante: hexagonal e romboédrica para o grafite; e hexagonal e cúbica, para o diamante. A ligação química básica é a mesma em ambos os tipos de grafite ( $sp^2$ ) e a mesma em ambos os tipos de diamante (isto é,  $sp^3$ ). As pequenas diferenças cristalográficas são resultado de diferentes sequências de camadas no cristal [20].

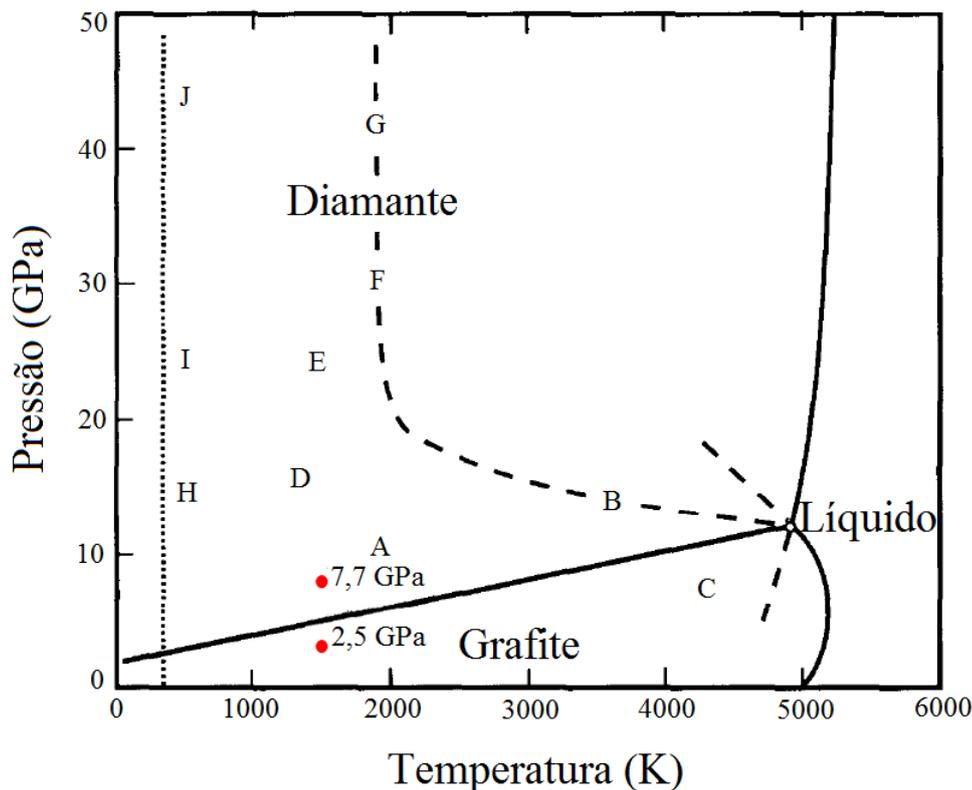


Figura 2.1: Diagrama de fases do carbono, adaptado de [20]. As linhas sólidas representam os limites das fases em equilíbrio. A linha pontilhada BFG representa as combinações dos parâmetros P e T capazes de converter grafite ou diamante do tipo hexagonal em diamante do tipo cúbico. A linha pontilhada HIJ representa o caminho ao longo do qual cristais únicos de grafite do tipo hexagonal quando comprimidos na direção do eixo cristalográfico “c” à temperatura ambiente perdem algumas características de grafite e adquirem propriedades consistentes com as estruturas do tipo diamante, contudo esse comportamento é reversível com o alívio da pressão. As letras de A a J indicam condições para transições de fase mencionadas na literatura. Os pontos em vermelho indicam as regiões de estabilidade termodinâmica avaliadas no presente estudo: 2,5 GPa (grafite) e 7,7 GPa (diamante) na temperatura de 1500 °C.

Nos tipos hexagonais de grafite e diamante a sequência de estratificação é ababab; isto é, a terceira camada de átomos se superpõe exatamente à primeira camada. No caso do grafite romboédrico e do diamante cúbico, a sequência de estratificação é abcabc; isto é, a quarta camada se superpõe à primeira [20].

O grafite, com hibridização  $sp^2$ , é a fase mais estável do carbono, enquanto o diamante, com hibridização  $sp^3$ , é metaestável nas condições de temperatura e pressão ambientes. Atualmente, a posição exata do ponto triplo (diamante/grafite/líquido) é ainda controversa [20, 21].

A região A é a região de temperatura e pressão utilizada na síntese comercial de

diamantes a partir do grafite. Embora esse processo se inicie com grafite sólido e resulte em diamante também sólido, esta não é uma transição sólido-sólido, uma vez que é necessário que o carbono proveniente da fonte grafitica dissolva-se em um metal solvente catalisador para, então, ocorrer a formação dos cristais de diamante. A região B representa a combinação de temperatura e pressão responsável por promover uma transformação sólido-sólido bastante rápida e completa de grafite para diamante. Experimentalmente esse efeito é atingido compactando-se uma amostra de grafite à pressões superiores a 12 GPa, seguido de um tratamento térmico realizado através de pulsos de corrente elétrica ou de radiação laser.

O ponto C delimita as condições necessárias para que ocorra uma rápida e completa transformação de grafite para carbono líquido. O ponto D, por sua vez, delimita a região termodinâmica em que um monocristal hexagonal de grafite transforma-se gradualmente em diamante do tipo hexagonal recuperável. Esta transformação ocorre quando o grafite é submetido a pressões cisalhantes superiores a 12 GPa, com a componente principal da tensão paralela ao eixo cristalográfico “c” e tratamento térmico entre as temperaturas de 800 e 2000 K.

A região E indica as condições de processamento por ondas de choque responsáveis por transformar grafite do tipo hexagonal, distribuído em uma matriz metálica, em diamante do tipo hexagonal. Já a região F, define, para o grafite hexagonal, também em matriz metálica, as condições extremas capazes de transformá-lo em diamante do tipo cúbico.

Quando um monocristal de grafite do tipo hexagonal é submetido à compressão na direção do eixo cristalográfico “c” ao longo do caminho HIJ, o mesmo mantém sua estrutura grafitica comprimida até a região de pressão H-I, na qual perde algumas de suas propriedades como refletividade, condutividade e opacidade. Para amostras processadas entre I (cerca de 23 GPa) até J ou pressões superiores, o espectro Raman se assemelha ao do carbono amorfo. Se uma amostra, sob altas pressões, sofre tratamento térmico da região J até a G, rapidamente a mesma se transforma em diamante cúbico.

Evidências experimentais indicam que a linha BFG delimita as condições de temperatura e pressão que correspondem à energia de ativação responsável pela conversão de qualquer tipo de grafite ou diamante hexagonal, em diamante cúbico [20, 21].

## 2.2 Diamante

Do grego *allos* (outra) e *tropos* (maneira), Berzelius em 1841 foi o primeiro a empregar o termo alótropo para se referir a compostos de mesma composição, mas com propriedades distintas. A alotropia é o fenômeno segundo o qual um elemento químico pode originar mais de uma substância simples [22].

A capacidade dos átomos de carbono originarem inúmeros compostos decorre do fato dos mesmos serem capazes de estabelecer diferentes ligações a partir da hibridização dos orbitais “s” e “p” em “sp”, “sp<sup>2</sup>”, “sp<sup>3</sup>” e, por conseguinte, ligações triplas, duplas, simples [23]. O diamante e o grafite são exemplos de fases alotrópicas de carbono.

O diamante caracteriza-se por apresentar uma estrutura cúbica constituída de átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup> ligados covalentemente com cada átomo vizinho ocupando os vértices de um tetraedro regular, com distâncias interatômicas de 1,54 Å e parâmetro de rede de 3,58 Å, formando uma rede cúbica de face centrada (FCC) [24, 25], como apresentado na figura 2.2 e na Tabela 2.1.

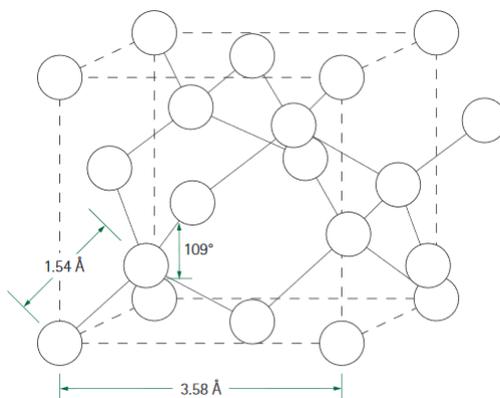


Figura 2.2: Estrutura cristalina do diamante [26].

Tabela 2.1: Informações cristalográficas para o diamante.

Rede de Bravais	Cúbica
Grupo espacial	Fd $\bar{3}$ m
Parâmetro de rede	a = 3,58 Å
Posições atômicas	
C(1)	8a (0,0,0)
Z	8

As fortes ligações C-C e a simetria da estrutura cristalina que é formada no diamante são a causa da sua dureza, tornando-o um material estratégico para diversos setores da

indústria [24, 25].

Assim como o grafite, o diamante pode ser encontrado na natureza ou obtido por meio de síntese a partir de materiais a base de carbono. A síntese de diamantes a partir de materiais carbonáceos, principalmente o grafite, sob altas pressões e altas temperaturas, consiste em um processo bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, tais como: material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente-catalisador, condições de temperatura e pressão, tempo de processamento, dispositivo de alta pressão utilizado, entre outros. Os fatores citados exercem significativa influência sobre a qualidade dos cristais obtidos [27].

### 2.3 Grafite

O grafite, uma das formas alotrópicas do carbono, é encontrado na natureza na forma de flocos ou em pó com partículas de tamanhos variados. A estrutura ideal do grafite é apresentada na figura 2.3 e na Tabela 2.2.

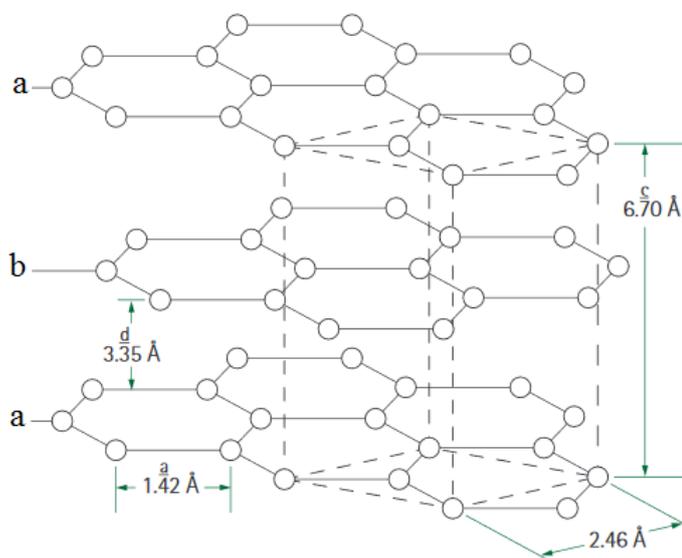


Figura 2.3: Estrutura cristalina do grafite, adaptada de [26].

Estruturalmente esse mineral consiste em um empilhamento de camadas paralelas com espessura de um átomo ao longo do eixo cristalográfico “c”, em que os átomos de carbono estão hexagonalmente ligados. Cada átomo possui três vizinhos próximos a uma distância de  $1,42 \text{ \AA}$  e as camadas que constituem o empilhamento estão separadas entre si por uma distância de  $3,35 \text{ \AA}$ .

Tabela 2.2: Informações cristalográficas para o grafite.

Rede de Bravais	Hexagonal
Grupo espacial	$P6_3/mmc$
Parâmetros de rede	$a = 2,46 \text{ \AA}$ $c = 6,7 \text{ \AA}$
Posições atômicas	
C(1)	2b (0, 0, 1/4)
C(2)	2c (1/3, 2/3, 1/4)
Z	4

Entre essas camadas atuam forças de van der Waals, que são consideradas forças fracas, o que permite que as camadas deslizem umas sobre as outras, caracterizando, assim, um material altamente anisotrópico. Além disso, em virtude dessa força fraca de interação, existe a possibilidade de certos átomos, moléculas e íons se inserirem entre os espaços interplanares, aumentando-os [26, 28, 29].

O grafite pode ser encontrado naturalmente, como mencionado, ou sintetizado a partir de precursores a base de carbono amorfo. Entretanto nem todo material com essa constituição evolui para uma estrutura gráfitica cristalina.

Materiais a base de carbono podem ser grafitizáveis ou não grafitizáveis. Rosalind Franklin (1951) [30, 31], baseada nas observações de Warren (1941) [32, 33], propôs uma discussão sobre a diferença entre esses materiais e suas características.

Em 1941 Warren [32] considerou que os materiais carbonosos seriam compostos por planos do tipo grafite em uma estrutura de camadas aleatórias. No ano seguinte, Biscoe e Warren [33] mostraram que estes planos não seriam mutuamente orientados como no grafite, mas estariam dispostos de modo paralelo e equidistante, com distâncias entre si tipicamente de  $3,44 \text{ \AA}$ , portanto maiores do que as registradas para o grafite [34, 35].

Este aumento no valor de  $d$  comparado ao valor típico do grafite seria relacionado a defeitos internos nos planos e vacâncias em sítios dos mesmos, criando tensões e não permitindo que os planos adjacentes estejam perfeitamente alinhados [35].

Biscoe e Warren sugeriram o termo *turbostrático* para esta classe mesomórfica de sólido. As partículas existentes nos materiais carbonosos foram então denominadas de *microcristalitos* [34]. A coesão entre esses microcristalitos seria garantida pelas ligações cruzadas que existem entre estas microestruturas [30, 35].

Franklin propôs que os materiais carbonosos poderiam ser classificados em não-grafitizáveis ou grafitizáveis de acordo com a rigidez destas ligações cruzadas. Um modelo

esquemático proposto por Franklin [30] está representado na figura 2.4.

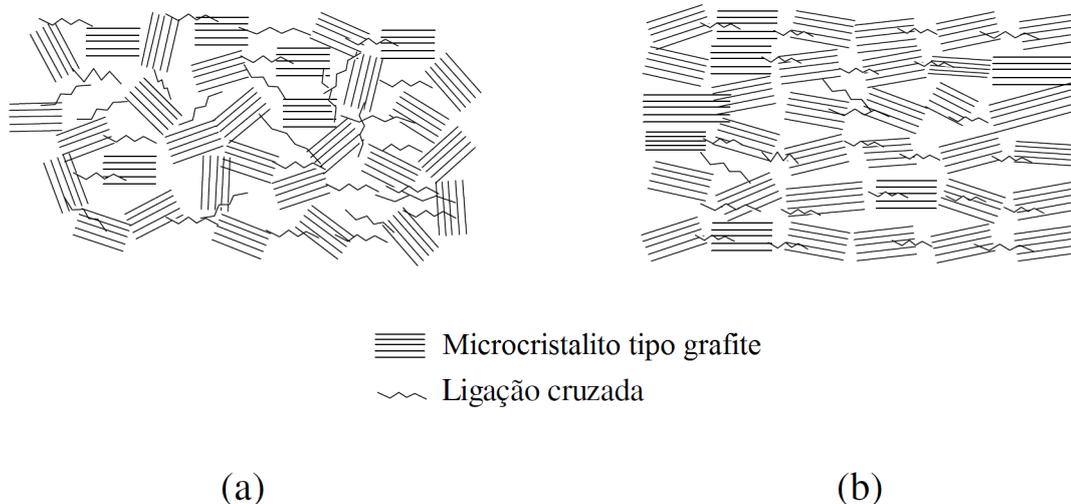


Figura 2.4: Estrutura esquemática dos materiais carbonosos: (a) Não-Grafitizáveis: as ligações cruzadas são rígidas, não permitindo a organização dos microcristalitos. (b) Grafitizáveis: as ligações cruzadas se rompem proporcionando a coalescência dos microcristalitos. Adaptado de [30, 36].

O grupo de materiais não-grafitizáveis compreende os compostos em que existe a formação de um forte sistema de ligações cruzadas, preservado mesmo para altas temperaturas, que imobiliza a estrutura e une os microcristalitos em uma massa rígida, o que impede o desenvolvimento homogêneo de uma estrutura grafítica [30, 35].

Já nos materiais grafitizáveis as ligações cruzadas são fracas, podendo ser rompidas, assim os microcristalitos apresentariam forte tendência de alinhamento em orientação aproximadamente paralela, evoluindo para uma estrutura grafítica com apropriado tratamento térmico em virtude da coalescência entre os mesmos [30, 34].

Outra característica apontada por Franklin é a de que materiais não-grafitizáveis seriam formados, em geral, por substâncias contendo pouco hidrogênio ou muito oxigênio [30].

## 2.4 Óxido de grafite

O óxido de grafite (GO) foi relatado primeiramente em 1859 pelo químico inglês B. C. Brodie, em um estudo que procurava explorar a estrutura do grafite pela investigação da reatividade de seus focos. Adicionando clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) à mistura entre lama de grafite e ácido nítrico fumegante ( $\text{HNO}_3$ ), Brodie determinou que o material resultante era composto por carbono, hidrogênio e oxigênio, e que a massa dos focos de grafite sofria

um aumento global. Esse aumento acontecia devido ao teor de oxigênio, até atingir o limite de quatro reações sucessivas de oxidação. Outra observação importante realizada por Brodie foi de que o material obtido podia ser disperso em água pura ou básica, mas não em meios ácidos, o que o levou a nomeá-lo como ácido grafítico [37, 38].

Em 1898, Staudenmaier otimizou o processo de Brodie. Além do ácido nítrico fumegante e do clorato de potássio, dessa vez incorporado em múltiplas alíquotas no decorrer da reação, ele adicionou também ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com o intuito de aumentar a acidez da mistura. Esta modificação fez com que em um único procedimento o método de Staudenmaier alcançasse o mesmo teor de oxidação que Brodie obtinha depois de reações sucessivas, o que tornou o processo de obtenção de GO mais prático [38, 39].

Em 1958, Hummers e Offeman desenvolveram um método de oxidação alternativo e o mais utilizado nos dias de hoje, onde a oxidação do grafite para óxido de grafite era realizada a partir de uma mistura de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) em ausência de água, alcançando níveis de oxidação similares aos métodos descritos anteriormente [40, 41]. Algumas modificações foram sugeridas [42–45], contudo a ideia principal da síntese permanece inalterada, e estes métodos são ditos *métodos de Hummers modificados*.

Esses são os três métodos mais comumente utilizados para a obtenção de óxido de grafite, sendo que todos eles apresentam etapas em que há a liberação de gases nocivos e explosivos. Contudo, tanto o método de Brodie quanto o de Staudenmaier são considerados ainda mais perigosos por ocorrer a liberação de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), enquanto que no protocolo de Hummers ocorre apenas a liberação de óxido nítrico ( $\text{NO}_2$ ) e peróxido de nitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ).

É importante ressaltar que o produto dessas oxidações, o óxido de grafite (GO), pode apresentar grande variação entre si, dependendo não somente do processo de preparação, dos oxidantes utilizados e dos tempos de reação, como também do grafite utilizado como precursor.

Outra ressalva relevante a ser feita diz respeito ao critério adotado para diferenciar o GO do óxido de grafeno. Embora quimicamente semelhantes, senão idênticos, estruturalmente esses materiais são bastante diferentes. O óxido de grafite (GO) possui uma miríade de grupos funcionais oxigenados anexados aos esqueletos de carbono, contudo uma estrutura com empilhamento semelhante à do grafite é preservada, embora com espaçamentos muito

maiores (com relatos entre 6 - 12 Å, dependendo da umidade), devido a intercalação de água. Já o óxido de grafeno pode ser entendido como o resultado da exfoliação do GO em poucas folhas de grafeno, resultando na perda de um empilhamento estrutural característico [38].

Basicamente a produção do óxido de grafeno envolve duas etapas distintas: em um primeiro momento o grafite sofre uma oxidação química, em que grupamentos funcionais oxigenados são adicionados à estrutura e parte dos átomos de carbono  $sp^2$  são oxidados a  $sp^3$  formando assim o óxido de grafite, que possui uma estrutura cujo empilhamento é semelhante ao do grafite, entretanto, os grupos oxigenados adquiridos por meio do processo oxidativo aumentam a distância interatômica e também a hidroflicidade das camadas. Em um segundo momento, essas camadas sofrem uma exfoliação em água, onde as forças de van der Waals que atuam entre os planos basais do grafite mantendo as folhas empacotadas são enfraquecidas, de tal modo que as folhas bidimensionais contendo os grupos oxigenados são separadas, formando então o óxido de grafeno em uma suspensão que é estável por repulsão eletrostática [6, 40, 46], como representado na figura 2.5.

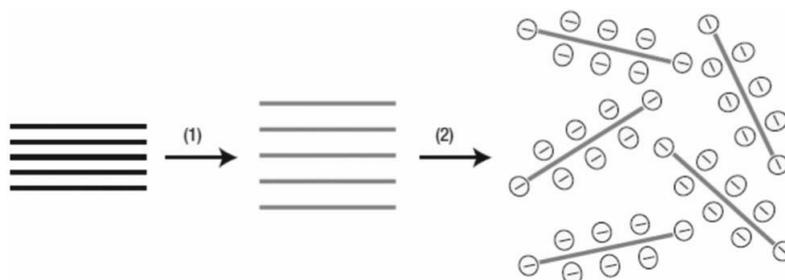


Figura 2.5: Esquema representativo da rota química para obtenção da suspensão aquosa de óxido de grafeno: (1) oxidação do grafite para óxido de grafite, com uma grande distância intercamada; (2) exfoliação do óxido de grafite em água e obtenção do óxido de grafeno em suspensão. Adaptado de [46].

Embora seja conhecido há mais de um século, a compreensão da estrutura química do GO ainda não foi completamente estabelecida. A principal explicação para esse fato deve-se à complexidade do próprio material (incluindo a variabilidade amostra-amostra) e sua natureza amorfa [38]. Apesar disso, vários modelos, alguns apresentados na figura 2.6, foram propostos e debatidos na literatura sem que um deles fosse plenamente aceito.

Hofmann e Holst [47] propuseram uma configuração atômica para o GO com apenas grupos epóxidos distribuídos aleatoriamente no plano basal do grafite. O modelo de Ruess [48] de 1946 incorporou grupos hidroxilas dentro do plano basal, de acordo com a quantidade

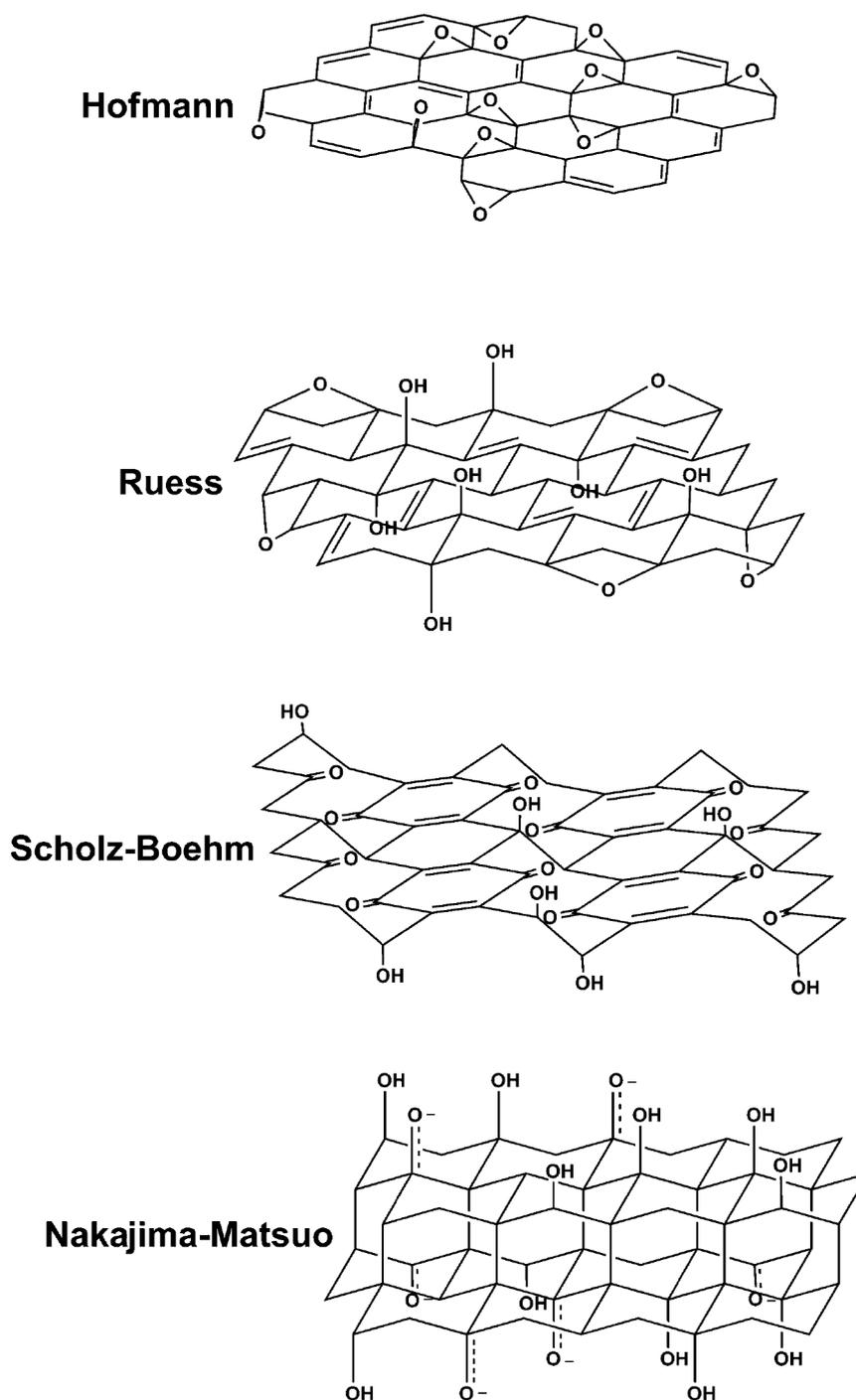


Figura 2.6: Modelos de estruturas de GO propostos na literatura. Adaptado de [38].

de hidrogênio da estrutura. Estes grupos seriam os responsáveis por distorcer fortemente o esqueleto de carbono em três dimensões. Também foi Ruess o responsável por propor a alteração da hibridização do sistema para  $sp^3$ , ao contrário de Hofmann e Holst que acreditavam que a estrutura mantinha a hibridização do grafite. Além disso, Ruess foi o primeiro a assumir uma unidade de repetição, formando, por consequência, uma estrutura

de rede regular.

Em 1969, Scholz-Boehm [49] removeram os grupos epóxis do seu modelo de estrutura, formando uma estrutura em cadeia. Já o modelo de Nakajima-Matsuo [50, 51] difere dos demais no que diz respeito aos átomos de oxigênio dos grupos epóxis que, neste caso, estão vinculados às camadas adjacentes [38].

A maioria dos modelos recentes de GO tem rejeitado configurações baseadas em redes e tem focado na falta de estequiometria da estrutura. Certamente o modelo mais conhecido nesse âmbito é o de Lerf e Klinowski (figura 2.7), autores de vários artigos sobre a estrutura e o comportamento sob hidratação do GO, sendo os mais citados na literatura contemporânea [52–56].

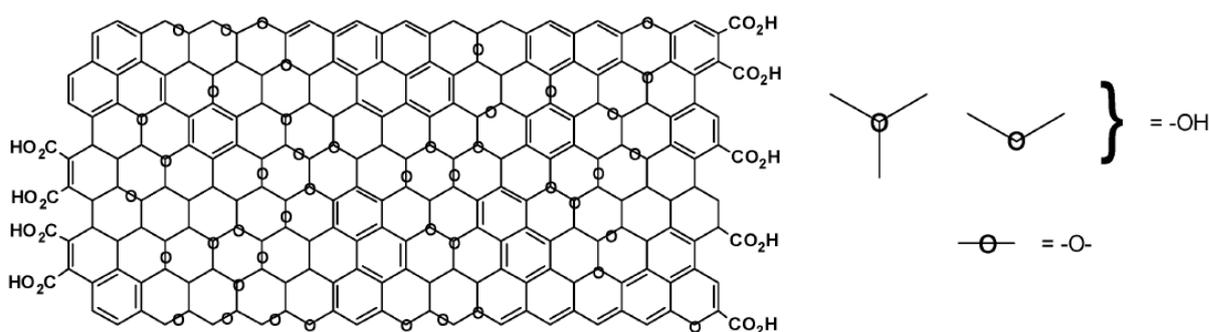


Figura 2.7: Modelo de Lerf-Klinowski para o GO. Adaptado de [38].

De acordo com esse modelo, a estrutura do GO envolve regiões aromáticas com anéis benzênicos não oxidados e regiões contendo anéis alifáticos de seis membros, sendo que o tamanho relativo das duas regiões dependerá do grau de oxidação. As unidades aromáticas, ligações duplas e grupos epóxis geram uma rede de carbono praticamente plana e apenas átomos de carbono ligados a grupos hidroxilas distorcem levemente essa configuração para tetraédrica, resultando em pequenos dobramentos [53].

Atualmente, o consenso é de que o GO é decorado por grupos epóxis e grupos funcionais hidroxilas, os quais são distribuídos de forma aleatória em todo o suporte principal de carbono, e carboxilas e carbonilas estão principalmente ligadas às bordas, embora ainda exista uma incerteza em torno da morfologia do GO, como por exemplo, se ele possui pequenas ilhas de ordenação estrutural [6, 46].

Grande parte das pesquisas encontradas na literatura envolvendo o GO se concentram em seu potencial como precursor para o grafeno.

Schneipp et al. (2006) [5] mostraram que folhas com algumas camadas de grafeno

poderiam ser obtidas através da expansão térmica do GO. O princípio básico envolvido nesse método seria o de aumentar o espaçamento interplanar introduzindo grupos funcionais e então removê-los por meio de um gradiente térmico bastante rápido. O tratamento térmico do GO é responsável por uma intensa liberação de gases. Se a razão da evolução dos gases é maior do que a da difusão, a pressão desenvolvida exfolia e reduz as folhas de GO para grafeno. Essas folhas de grafeno são enrugadas, possuem uma alta área superficial e são condutoras elétricas [57,58].

Fundamentados por esse trabalho pesquisadores de todo o mundo se dedicaram a estudar a expansão térmica como método de redução. Ficou demonstrado, por exemplo, que seria preciso atingir temperaturas razoavelmente baixas (200 °C) para eliminar os grupamentos funcionais oxigenados dando origem a folhas de grafeno [59], contudo, as mesmas seriam relativamente pequenas e cheias de defeitos, o que se refletiria nas propriedades eletrônicas do grafeno produzido.

Estudos publicados acerca do comportamento do GO em altas pressões são bastante escassos. Xu e Cheng em 2013 [60] publicaram o que seria o primeiro artigo referente ao efeito de altas pressões em GO, analisado através de uma câmara do tipo bigornas de diamante (DAC - *diamond anvil cell*) e medidas de espectroscopia Raman *in situ*. O deslocamento das bandas G e D', relacionadas respectivamente a vibrações no plano basal e a defeitos, foi analisado em função da pressão até 8 GPa. Eles observaram que ambas as bandas se deslocam para valores maiores de energia, com praticamente a mesma taxa de variação com a pressão, e retornam aos valores da amostra virgem quando a pressão é aliviada, indicando comportamento reversível, elástico, para o GO em função da pressão. Foi utilizada uma mistura de etanol e metanol como meio transmissor de pressão na DAC.

Talyzin et al. [61] realizaram um estudo em que o GO, submetido a altas pressões via DAC, foi estudado usando difração de raios X com radiação síncrotron à temperatura ambiente. Ficou demonstrado que o volume da célula unitária do GO, quando compactado em presença de água, aumentava continuamente alcançando o máximo em 1,3 - 1,5 GPa. Esse aumento seria explicado pela pressão induzida pela incorporação da água entre os espaços intercamadas do GO. Em 1,4 - 1,5 GPa ocorreu a mudança para uma compressibilidade positiva em decorrência do congelamento da água em gelo VI. Esse efeito seria reversível, resultando no fenômeno de respiração da estrutura sob variações de pressão. GO imerso em metanol, etanol [62] e acetona [63] também exibiram pressão

induzida pela inserção de fases líquidas.

Seguindo a mesma linha, Ceppatelli et al. [64] investigaram o comportamento do GO em presença de amônia ( $\text{NH}_3$ ) acompanhando os difratogramas de raios X durante a compressão até 7 GPa à temperatura ambiente, via DAC, e consequente descompressão. Foi observado um aumento da distância interplanar do GO entre 0,2 e 1,1 GPa, com a amônia em fase líquida, também reversível com o alívio da pressão aplicada, corroborando os resultados de Talyzin et. al. [61]. As observações de Ceppatelli et al. [64] indicaram a ocorrência de uma inserção das moléculas de  $\text{NH}_3$  entre as camadas de GO, o que conduziu os autores a levantar a hipótese do desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados carbonáceos baseados em dopagem de nitrogênio e funcionalização química do GO.

Rozada et al. (2013) demonstraram que a estrutura altamente defeituosa das folhas de GO reduzido quimicamente com a adição de hidrazina monohidratada poderiam ser totalmente reparadas por meio de tratamento térmico (grafitização) à pressão ambiente. Para a obtenção desse resultado, em um primeiro momento, deve ocorrer a remoção completa de grupos funcionais oxigenados e criação de vazios atômicos (até  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), seguida da eliminação desses vazios e consequente coalescência das folhas adjacentes de GO para produzir camadas policristalinas contínuas, a uma temperatura compreendida entre  $1800$  e  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ , similares à estrutura de grafites altamente ordenados.

Amostras tratadas previamente a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , com um tratamento posterior à temperatura de  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera de argônio por uma hora, registraram um distância interplandar  $d_{002} = 3,366\text{ \AA}$ , altura média de empilhamento das camadas ( $L_c$ ) de  $35,6\text{ nm}$  e diâmetro médio das camadas de empilhamento  $L_a$  de  $\approx 1033\text{ nm}$ , valores expressivos quando comparados aos registrados para o grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG) [18].

Dando continuidade a pesquisas relacionadas, Rozada et al. (2015) mostraram que o recozimento térmico em duas etapas distintas seria capaz de converter folhas individuais de óxido de grafeno em grafeno completamente livre de defeitos [19].

Talyzin et al. (2009) investigaram a decomposição térmica do óxido de grafite em nanoestruturas de carbono à pressão ambiente e a pressão de 5 GPa. Concluíram que a temperatura de decomposição do óxido de grafite a 5 GPa é muito próxima da observada para a decomposição à pressão ambiente. Contudo, as condições de alta pressão favorecem a formação de nanopartículas gráficas, enquanto a decomposição à pressão ambiente resulta na formação de folhas enrugadas de tamanho micrométrico (com espessura de poucas

camadas de grafeno) com características típicas às observadas no óxido de grafite [65].

Silva e colaboradores [66], utilizando o pacote computacional LAMMPS [67] e o potencial interatômico reativo ReaxFF, procuraram elucidar as mudanças atômicas ocorridas com a estrutura do GO durante processamentos em altas temperaturas e altas pressões, sendo que para simular essas condições foram utilizados o termostato e o barostato de Nosé-Hoover [68]. Ficou demonstrado que as moléculas gasosas produzidas durante o tratamento térmico eram responsáveis por promover a esfoliação do GO em folhas grafênicas, com defeitos isolados por toda a estrutura. Enquanto, nos processamentos em pressão elevada (7,7 GPa) ocorreria a inibição da formação dessas moléculas e o aumento da difusão dos grupos orgânicos pela superfície das camadas, o que favoreceria o aparecimento de rupturas na estrutura, dividindo a mesma em domínios menores, com defeitos nas bordas e com a região interna praticamente livre de defeitos.

# Capítulo 3

## Procedimentos Experimentais

### 3.1 Preparação do óxido de grafite

O óxido de grafite (GO) utilizado nesse trabalho foi sintetizado de acordo com o método modificado de Hummers pelo doutorando Alessandro Henrique de Lima sob orientação do prof. Dr. Welber Gianini Quirino, ambos do Laboratório de Eletrônica Orgânica da Universidade Federal de Juiz de Fora, estado de Minas Gerais.

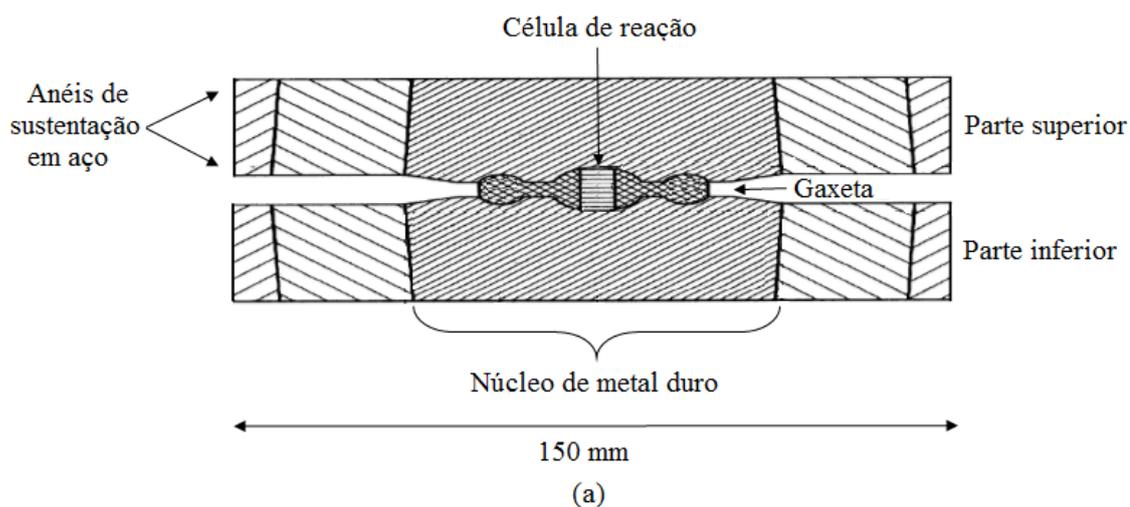
Em linhas gerais, flocos de grafite foram submetidos a um longo processo de oxidação que envolveu a adição de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$ . Após cinco dias foi adicionada ao líquido obtido uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionada à mistura com o intuito de interromper o processo de oxidação. Com o objetivo de remover as impurezas inorgânicas do óxido formado, o líquido resultante foi lavado com uma solução aquosa mista de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em seguida a lavagem passou a ser feita com água, repetidas vezes até que o pH da solução sobrenadante se tornasse neutro. A água foi removida através de um processo de secagem a vácuo.

### 3.2 Técnica de processamento em altas pressões e altas temperaturas em câmara de grande volume

Os processamentos em condições extremas de pressão e temperatura foram realizados em uma prensa hidráulica com capacidade de 400 Tonf, patrimônio do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física desta universidade, utilizando câmara do tipo toroidal.

### Capítulo 3. Procedimentos Experimentais

Câmaras desse tipo são, basicamente, dois pistões construídos em metal-duro, que possuem uma reentrância no centro com a forma de uma calota esférica, circundada por outra toroidal, concêntrica à primeira (figura 3.1). Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara. Os pistões são cintados por uma série de anéis concêntricos de aço.



(b)

Figura 3.1: (a) Desenho esquemático em corte vertical de uma câmara toroidal e (b) conjunto câmara/gaxeta após a realização de um processamento. Adaptado de [69].

Entre as duas metades simétricas da câmara é colocado um componente fundamental nesse tipo de técnica, a chamada gaxeta. A gaxeta é um dispositivo cerâmico sólido fabricado convenientemente para se encaixar no perfil da câmara e que é capaz de se deformar plasticamente suportando pressões internas e altas temperaturas, atuando como um selo mecânico. As gaxetas, concebidas e desenvolvidas pelo LAPMA, são fabricadas usando como matéria base carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) misturado com 15% de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Tomando como referência a massa destes materiais, agrega-se 20% de poliacetato

### Capítulo 3. Procedimentos Experimentais

de vinila (PVA), que é adicionado na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Após um processo de secagem em temperatura de 60 °C, com o propósito de atingir uma umidade controlada de 4% em relação à massa da mistura seca contida na solução, o pó resultante é moído e peneirado. Em seguida, pesa-se uma quantidade do pó que permita produzir uma gaxeta com 9,8 mm de altura na parte central, que se adapta à câmara utilizada neste trabalho, utilizando uma matriz apropriada e pressões de compactação da ordem de 0,2 GPa. Por fim, as gaxetas são secas a 100 °C por uma hora em uma estufa [69].

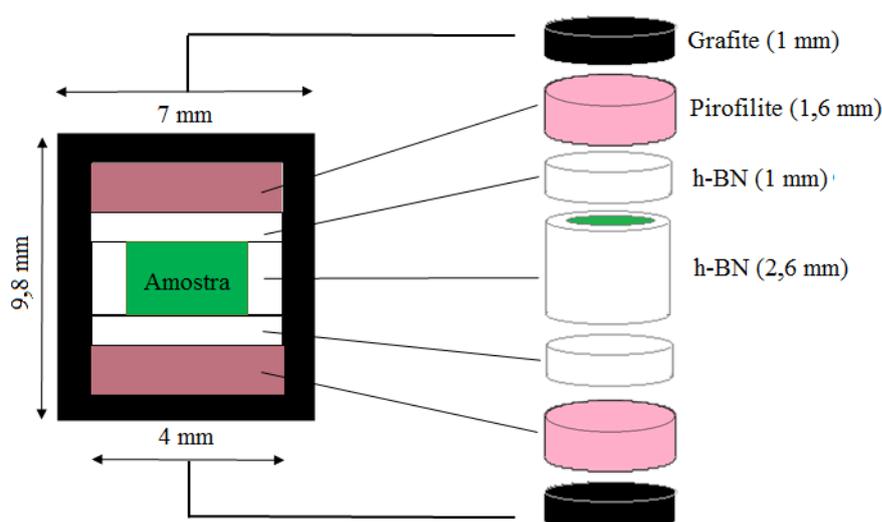


Figura 3.2: Desenho em corte e vista expandida da configuração da célula de reação/processamento. Adaptado de [69].

No interior da gaxeta é montada a célula de reação para processamento (figura 3.2). A célula de reação é formada por um cilindro oco feito de grafite, elemento responsável pelo aquecimento da amostra por efeito *Joule*, com suas bases circulares separadas. Na parte interna do cilindro e em contato com as bases de grafite, encontram-se os discos de pirofilite que, quando tratados termicamente (1100 °C/45 min) melhoram a eficiência na geração de altas pressões, diminuindo a variação total do volume do conjunto, também atuam como isolantes elétricos, contribuindo para a eficiência do aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre a amostra. Por fim, entre os discos de pirofilite, dentro do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco de nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres, sendo este um sólido macio com alta inércia química e boa condutividade térmica, que atua como isolante elétrico, além de possibilitar uma distribuição homogênea de temperatura e pressão. No interior do cilindro de h-BN são colocadas as amostras que

### Capítulo 3. Procedimentos Experimentais

---

precisam ser conformadas com dimensões adequadas ao volume útil deste contêiner (3 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura). Para tal elas são pré compactadas usando um *bushing* de aço em pressões em torno de 0,3 GPa.

Todos esses elementos acomodados no interior da câmara são colocados na prensa (figura 3.3), cuja força aplicada é proporcional à pressão de óleo (monitorada através de um manômetro), obtida a partir do sinal de um transdutor do tipo LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*), acoplado ao sistema hidráulico. O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada. É possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, bem como manter uma força constante sobre a câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão.



Figura 3.3: Prensa hidráulica de 400 Tonf.

O sistema de aquecimento é controlado mediante um transformador tipo Variac, com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, que é controlada pelo Variac, é a corrente que circula pelo forno de grafite por meio de uma conexão elétrica feita através dos pistões da prensa. Os valores da voltagem e da corrente registadas no secundário do transformador de potência são usados para o cálculo de potência elétrica requerida para o aquecimento. Na figura 3.4 observa-se o diagrama elétrico do sistema.

Esse sistema de aquecimento permite atingir temperaturas até valores da ordem de 2000 °C. Para minimizar o aquecimento dos pistões da prensa, emprega-se um sistema de refrigeração que usa um fluxo de ar comprimido permanente durante o processo de aquecimento, estabilização e resfriamento da amostra.

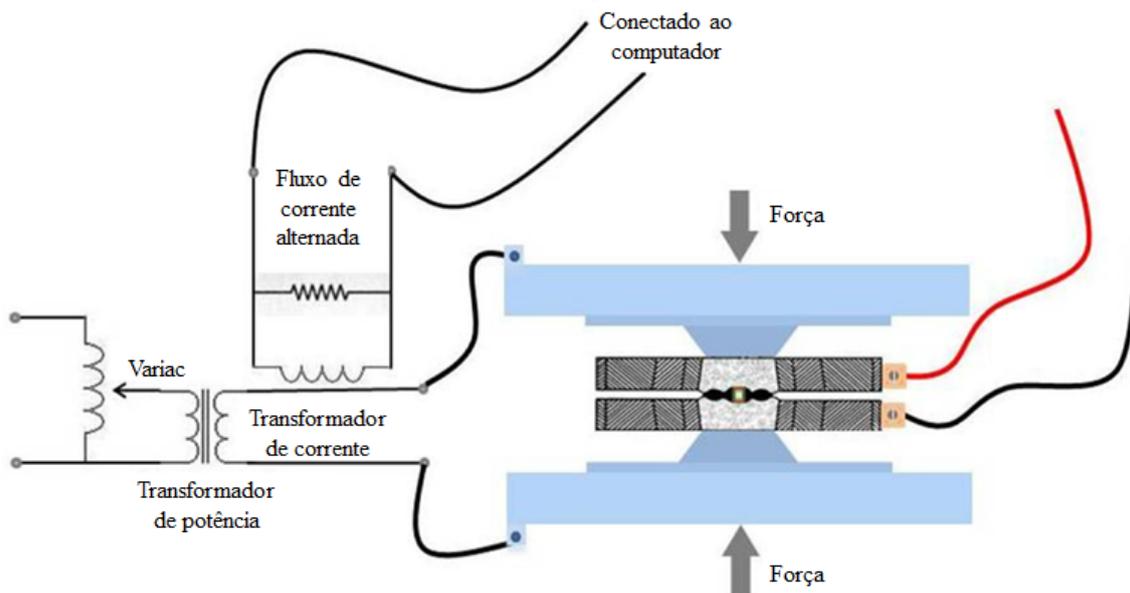


Figura 3.4: Diagrama elétrico do sistema de aquecimento. Adaptado de [69].

A pressão à qual a amostra será submetida não pode ser obtida diretamente da razão simples entre força e área, em função da geometria complexa de aplicação de força que é usada. Em função disso é feita uma calibração de pressão.

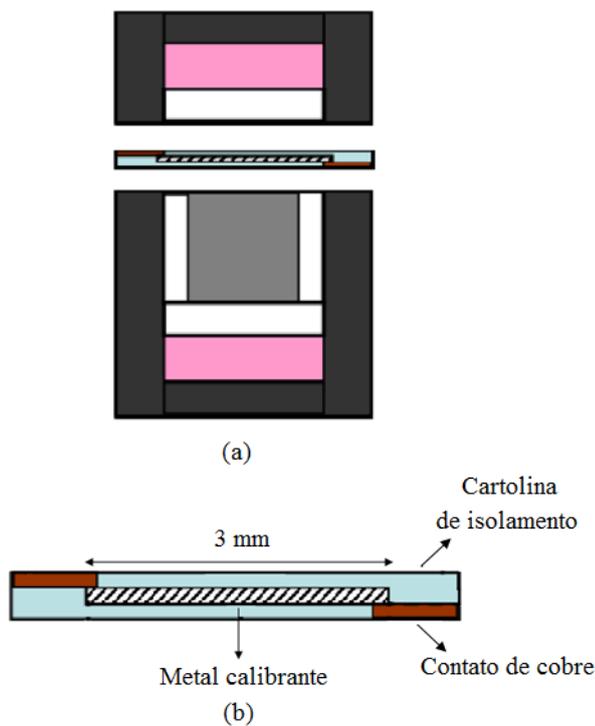


Figura 3.5: (a) Montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante. Adaptado de [69].

A principal alteração da célula de reação para a calibração de pressão em relação à

### Capítulo 3. Procedimentos Experimentais

utilizada para os processamentos é que o cilindro de grafite é cortado em duas metades, que servem de eletrodos para a medida elétrica (figura 3.5). O calibrante - material que apresenta transições de fase em pressões conhecidas, responsáveis por causar mudanças bruscas em sua resistividade elétrica, que neste trabalho é o bismuto cujas transições se dão em 2,5 e 7,7 GPa - é conectado a dois terminais de cobre que ficam em contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite. Esse sistema é isolado por um disco de cartolina que é colocado sobre a amostra.

Durante o experimento de calibração, passa-se uma corrente elétrica constante através do calibrante gerando uma tensão  $V_1$ , que varia com a mudança da sua resistência elétrica, sendo esta o indicador da força que deve ser aplicada para induzir a transição de fase (figura 3.6).

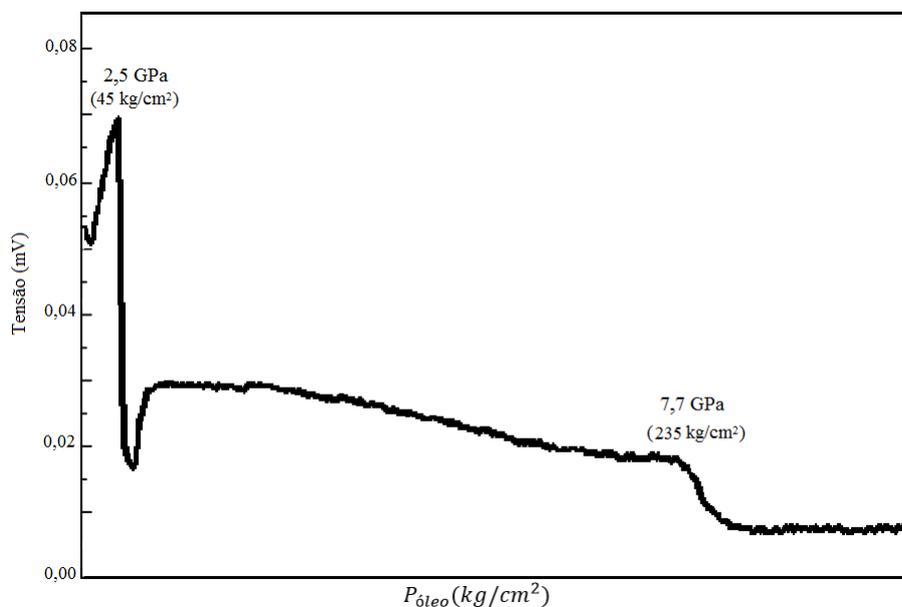


Figura 3.6: Curva de variação da tensão no calibrante (Bi) em função da força aplicada. Adaptado de [70].

Após a calibração de pressão, usando o mesmo tipo de célula de reação que se deseja utilizar nos processamentos posteriores, faz-se a calibração de temperatura para o conjunto. Para isso, usa-se um termopar de Pt-PtRh 13% inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação, confinado em um tubo de alumina que faz seu isolamento elétrico, tomando cuidado para que a junção do termopar fique bem no centro da amostra (figura 3.7).

Após submeter o conjunto à pressão desejada, aumenta-se sistematicamente a potência elétrica para o aquecimento, estabelecendo uma correlação entre esta e a temperatura

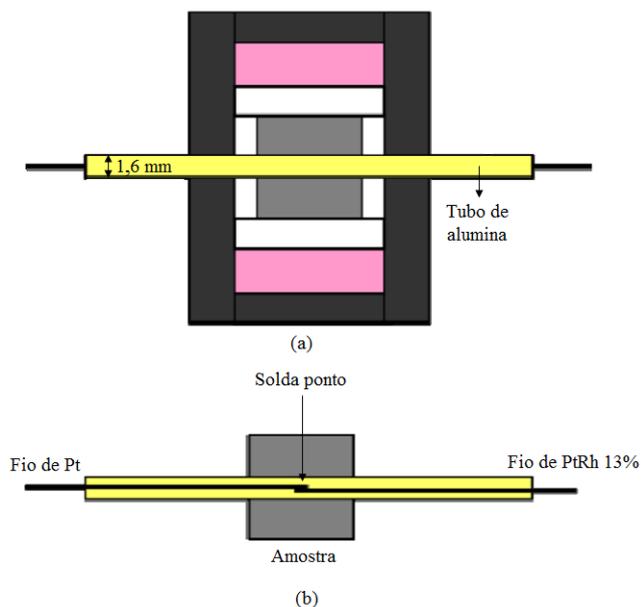


Figura 3.7: (a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar. Adaptado de [70].

no interior da amostra, onde fica a junção de medida do termopar, através da leitura da tensão gerada pelo mesmo (figura 3.8).

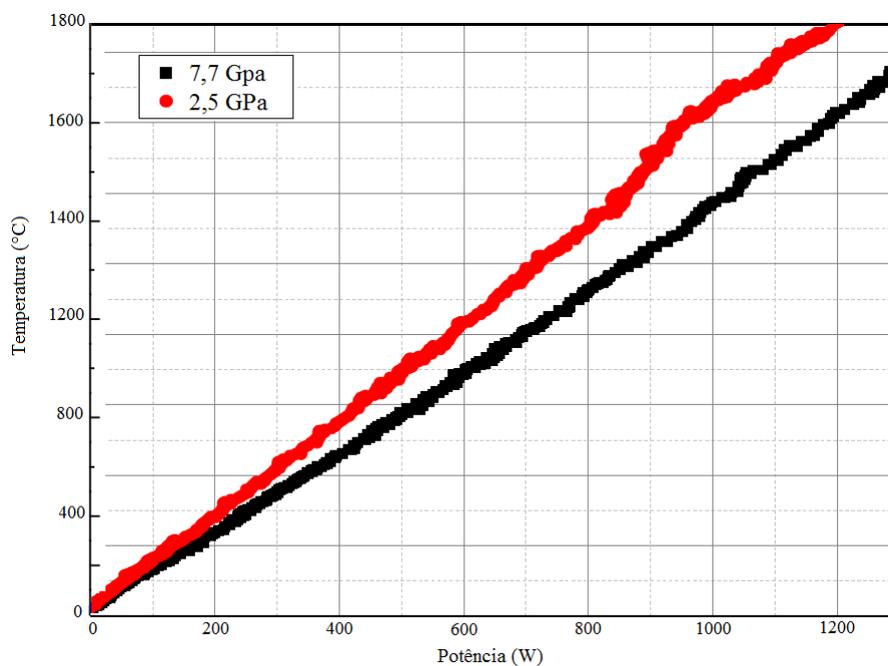


Figura 3.8: Curvas de calibração de temperatura para as pressões de 2,5 GPa e 7,7 GPa. Adaptado de [70].

As calibrações de pressão e temperatura são particulares para cada geometria de configuração, par de câmaras, lote de gaxetas e amostras utilizadas.

Após a obtenção das curvas de calibração de pressão e de temperatura as amostras são processadas controlando somente a força e a potência elétrica aplicadas durante o tempo de processamento desejado.

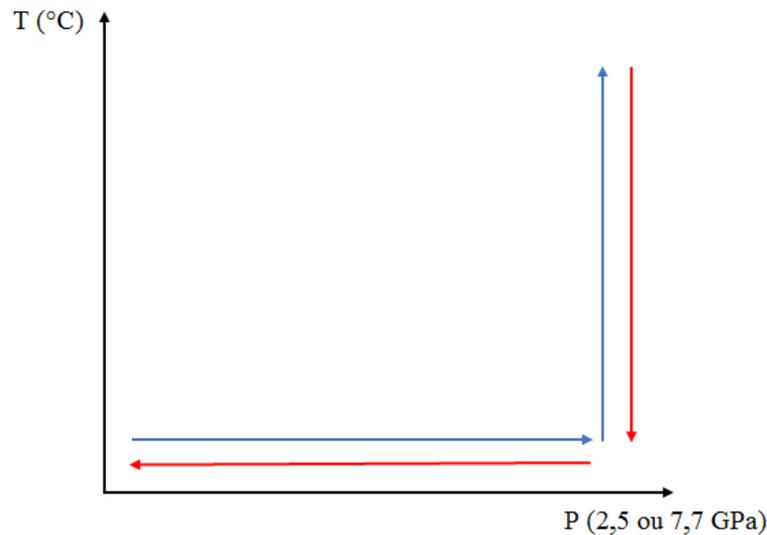


Figura 3.9: Representação esquemática do ciclo de aplicação de pressão e temperatura durante o processamento das amostras. As setas em azul indicam o procedimento inicial e as em vermelho o procedimento após o processamento. Adaptado de [70].

O esquema do ciclo de processamento (figura 3.9) mostra a sequência de aplicação e retirada de pressão e temperatura na amostra. A contagem do tempo de processamento inicia-se somente no momento em que a temperatura desejada é atingida [70].

### 3.3 Metodologia experimental

O foco do presente estudo consistiu no efeito de altas pressões na evolução temporal e composicional do óxido de grafite durante tratamentos térmicos em altas temperaturas. Para tanto, as amostras de partida do GO sofreram uma pré-compactação a 0,30 GPa, utilizando um *bushing* cilíndrico com o intuito de adequar as dimensões das mesmas ao volume útil dos contêineres de h-BN, ou seja, 2,6 mm de diâmetro por 2,5 mm de altura. Em seguida, os procedimentos pertinentes à técnica de altas pressões foram realizados, de acordo com o exposto na seção anterior.

Em um primeiro momento, as amostras de GO foram submetidas às pressões de 2,5 e 7,7 GPa à temperatura ambiente. Já um segundo grupo, foi submetido a altas pressões (2,5 e 7,7 GPa) e altas temperaturas simultaneamente. As temperaturas utilizadas nesse

estudo foram: 300, 600, 900, 1200 e 1500 °C, em processamentos que duraram 15 min a partir do instante em que a temperatura desejada foi atingida.

Com o intuito de evitar eventuais contaminações entre o GO, que é um material altamente reativo, em virtude da grande concentração de oxigênio, e o composto químico do contêiner (h-BN), foram utilizadas cápsulas de platina (Pt) para proteger as amostras durante os processamentos.

As amostras produzidas foram pulverizadas e caracterizadas de acordo com as técnicas analíticas descritas a seguir.

### 3.4 Técnicas analíticas

#### 3.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite investigar os modos vibracionais característicos dos materiais a partir do espalhamento inelástico da luz. De maneira geral, esta técnica é amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos uma vez que o espectro característico de cada uma das possíveis fases é distinto.

As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas no LAPMA utilizando uma microsonda Raman a partir de um microscópio OLYMPUS BH-2 com óptica corrigida para o infinito. A fonte de excitação é uma linha de laser de He-Ne de 10 mW com comprimento de onda igual a 632,8 nm.

De maneira simplificada, o feixe laser incide de modo alinhado na coluna óptica do instrumento mediante espelhos ajustáveis e um separador de feixe holográfico “beam splitter”, o qual permite que os espectros de uma pequena região da amostra sejam adquiridos em uma geometria de retro espalhamento usando a objetiva do microscópio. A luz espalhada pela amostra é coletada pela objetiva do microscópio e filtrada por filtros do tipo “super-notch”, adaptados na coluna do instrumento, que permitem uma atenuação bastante forte e seletiva da linha de excitação [69]. Uma representação do esquema de montagem do aparato do espectrômetro Raman está apresentada na figura 3.10.

A composição espectral da luz filtrada é analisada mediante um monocromador Jobin Yvon HR320, que possui acoplado na sua saída um detector tipo CCD (*Charged Coupled Device*) de 1024 canais, refrigerado a nitrogênio líquido (Sistema *Synergy-Symphony* da Horiba Jobin-Yvon iHR320), sendo o instrumento calibrado com uma lâmpada espectroscópica de

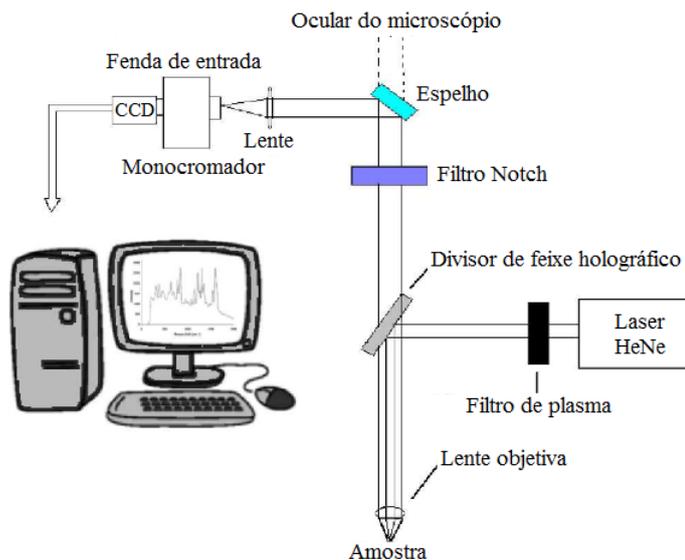


Figura 3.10: Esquema ilustrativo da montagem do espectrômetro Raman.

Ne.

As medidas foram realizadas em diferentes pontos da mesma amostra de modo a confirmar a reprodutibilidade do resultado obtido, no intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com tempo de aquisição de 120 segundos.

Para materiais gráfiticos, a relação entre as intensidades da bandas D e G,  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , obtidas por meio de espectroscopia Raman, referentes, respectivamente à defeitos na estrutura e regiões com hibridização  $sp^2$ , serve como indicativo para o grau de cristalinidade das amostras.

Além disso, essa razão é também utilizada no cálculo do diâmetro médio das camadas de empilhamento  $L_a$  [71], cuja equação é apresentada a seguir. Essa expressão é uma fórmula geral, elaborada a partir da análise de resultados experimentais, que permite determinar o parâmetro mencionado utilizando a espectroscopia Raman com qualquer energia de excitação da linha do laser na faixa do visível.

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

Em que  $\lambda_l$  é o comprimento de onda em nanômetros da linha do laser.

### 3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica bastante utilizada uma vez que é capaz de fornecer informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, baseando-se nas vibrações moleculares [72, 73].

Nesse trabalho, os espectros de infravermelho foram obtidos por meio de um espectrômetro na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), marca Bomem, modelo MB100, também patrimônio do LAPMA. Os espectros foram registrados na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , por transmitância, acumulando 32 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando a técnica de pastilhas de KBr (brometo de potássio). A técnica do disco de KBr consiste em preparar uma mistura homogênea entre o pó da amostra e o sal, com uma concentração de amostra de aproximadamente 1% em relação à massa de KBr. Essa mistura foi prensada de forma a se obter um disco fino e transparente, e logo em seguida, realizaram-se as medidas.

A técnica de FT-IR foi utilizada com o intuito de caracterizar os grupos funcionais presentes nas estruturas formadas.

### 3.4.3 Difração de raios X

Neste trabalho foram realizadas medidas sistemáticas de difração de raios X (DRX) utilizando um Difractômetro Siemens, Kristalloflex D500, que emprega a geometria Bragg-Brentano. Os raios-X são gerados por um tubo de raios-X com ânodo de cobre Cu (operando com corrente de 17,4 mA e tensão de 40 kV). O equipamento conta com um monocromador de grafite utilizado para selecionar apenas as linhas  $K\alpha$ , absorvendo a radiação de fundo (ou radiação de frenagem, Bremsstrahlung) e as linhas das demais transições características do Cu. As medidas foram realizadas com  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Os padrões de difração foram obtidos numa faixa angular de 5-60° com um tamanho de passo de 0,05° e tempos de aquisição de 1 s [74].

Os difratogramas foram utilizados para investigar o comportamento estrutural das amostras.

Os padrões obtidos foram analisados depois de passarem por um ajuste dos picos de difração, utilizando uma função do tipo lorentziana, no software OriginPro8. Essas informações foram utilizadas no cálculo da altura média de empilhamento das camadas ( $L_c$ ), calculada a partir da equação de Scherrer [75],

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \quad (3.1)$$

onde  $K$  é o fator de forma, usualmente 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico (002) e  $\beta_{002}$  é a largura à meia altura (FWHM) medida em radianos dada por  $\beta_{002} = \sqrt{B_{exp}^2 - B_{ref}^2}$ , em que  $B_{exp}$  é a largura obtida experimentalmente e  $B_{ref}$  é a largura à meia altura do material de referência, nesse caso o hexaborato de lantânio (LaB<sub>6</sub>)

#### 3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica com um potencial muito grande para análise de superfície pois consegue identificar os elementos que constituem as primeiras camadas atômicas de uma amostra e determinar os estados de combinação química dessas camadas. Baseia-se nas análises da energia dos elétrons emitidos por uma substância ao ser irradiada com raios X, baseada nos conceitos do efeito fotoelétrico [76, 77].

Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons de uma amostra. A fonte de raios X geralmente utilizada emite com energia de 1253,6 e 1486,6 eV proveniente das linhas  $K\alpha$  do Mg e Al, respectivamente [78, 79].

A técnica consiste na irradiação de uma amostra com um feixe de raios X, com energia  $h\nu$ , que ao chegar à amostra é absorvido pelo átomo alvo, ocasionando a ejeção de um fotoelétron. Esse fotoelétron emitido apresentará uma energia cinética  $E_k$  (energia com que o elétron abandona o átomo) que depende da energia do fóton incidente ( $h\nu$ ). A energia cinética  $E_k$  será dada pela equação [78, 79],

$$E_k = h\nu - E_l - \phi \quad (3.2)$$

onde  $E_k$  é a energia cinética do fotoelétron,  $E_l$  é a energia de ligação,  $h\nu$  é a energia dos raios X (conhecido), e  $\phi$ , a função trabalho do espectrômetro.

A intensidade (área integrada do pico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo obter informações como: composição química elementar da superfície,

e a determinação de seus estados de ligação química. O fato do XPS ser restrito à superfície das amostras ( $\approx 10$  camadas atômicas) deve-se à elevada probabilidade de interação inelástica dos fotoelétrons com a matéria [78, 79].

Instrumentos de XPS consistem em uma fonte de raios X, um analisador de energia para os fotoelétrons e um detector de elétrons. A análise para identificação de fotoelétrons requer que a amostra seja colocada em uma câmara de alto vácuo. Considerando que a energia do fotoelétron depende da energia dos raios X, a fonte de excitação deve ser monocromática. A energia do fotoelétron é caracterizada por um analisador eletrostático, e os fotoelétrons são identificados por um tubo multiplicador de elétrons ou um detector multicanal [78, 79].

Nesse trabalho, as medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com um espectrômetro da marca Thermo Scientific K-Alpha, utilizando um sistema de ultra-vácuo com uma pressão base na ordem de  $10^{-7}$  Pa, e usando um fonte monocromática de raios X  $\text{AlK}_\alpha$  (1486,6 eV).

Os espectros de varredura foram obtidos em um intervalo de 0 a 1300 eV, com um 1 eV de passo, e energia de passagem de 200 eV. Os espectros de alta resolução, por sua vez, foram obtidos com um passo de 0,1 eV e energia de passagem de 50 eV.

A análise dos dados foi realizada com o auxílio do software CASAXPS [80]. A linha de base considerada para os ajustes foi a do tipo Shirley e se admitiu que os picos eram resultado da combinação entre as funções lorentziana e gaussiana (GL(30)). A calibração dos espectros foi realizada levando em consideração a energia de ligação C 1s do grafite, 284,4 eV [81].

### 3.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais em escala nanométrica. Sua capacidade de resolução é da ordem de angstroms, sendo versátil, pois pode ser aplicada não apenas para estudos morfológicos, mas também cristalográficos, através da difração de elétrons, e químicos, através das diversas técnicas analíticas como a espectroscopia de raios por dispersão em energia (EDXS) e a de perda de energia dos elétrons (EELS).

Nessa técnica, as imagens são formadas quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra fina e os feixes transmitidos e difratados são detectados.

Para as medidas realizadas nesse trabalho, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 1200 ExII com uma aceleração de 80kV, patrimônio do Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da UFRGS (CMM) visando a caracterização morfológica das nanoestruturas formadas após processamento em APAT.

A amostra em pó foi diluída sob agitação em álcool isopropílico, sendo que uma gota do sobrenadante dessa dispersão foi colocada em uma grade de cobre revestida com carbono, que após secagem, foi utilizada para as medidas de MET.

### 3.4.6 Espectroscopia de massas

A espectroscopia de massas é uma técnica analítica extremamente valiosa em que moléculas em uma amostra são convertidas em íons em fase gasosa, que são subsequentemente separados no espectrômetro de massas de acordo com sua razão massa ( $m$ ) sobre carga ( $z$ ),  $m/z$ .

A amostra em pó do GO de partida foi caracterizada no Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul RS. Para isso, foi utilizado um analisador térmico simultâneo (STA) acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Netzsch QMS 403 C Aelos. As análises foram realizadas em atmosfera de argônio.

### 3.4.7 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica destrutiva do ramo das análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento consiste em analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas [82].

Um aparelho de TG apresenta como componentes principais: uma balança de precisão, cadinhos feitos de material inerte, forno, termopares e um sistema de passagem de gás (comumente chamado de purga). A amostra em questão deve ser inserida em um cadinho e levada ao forno em um suporte ligado à termobalança [82].

Nesse trabalho, foi utilizado um equipamento de análise termogravimétrica Netzsch STA 449 F3 Jupiter, patrimônio do Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul RS.

### Capítulo 3. Procedimentos Experimentais

---

Uma análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica do GO virgem sob aquecimento, com uma taxa de 10 °C/min. Antes do início da medida, foi feito vácuo seguido de lavagens sucessivas com gás e a análise foi realizada em atmosfera de argônio. Além disso, uma amostra de GO foi tratada termicamente em 1500 °C por 15 min, utilizando a mesma taxa de aquecimento e os procedimentos experimentais recomendados para assegurar que o tratamento térmico ocorreu em atmosfera não oxidante.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterização do óxido de grafite

O GO como preparado foi caracterizado por EDS, análise termogravimétrica (TG), difração de raios X e pelas espectroscopias Raman, de massas, de infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), como apresentado a seguir.

A fig. 4.1 apresenta o resultado da medida de EDS, com as respectivas porcentagens em massa dos componentes químicos presentes na amostra. É importante ressaltar que essa técnica não tem sensibilidade para quantificar a presença de hidrogênio.

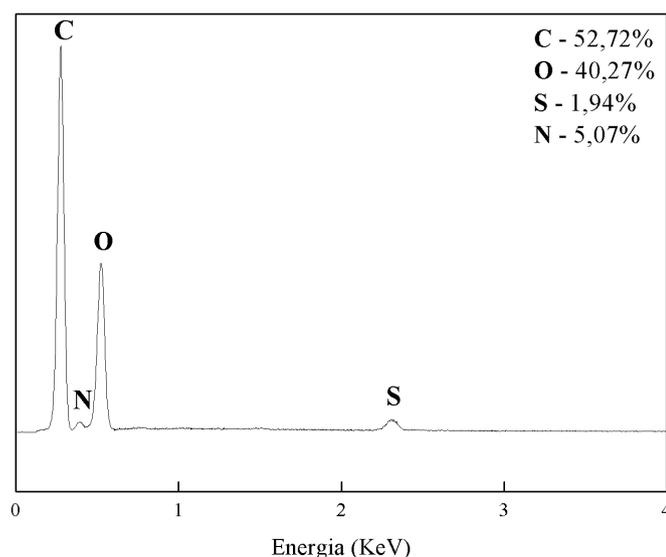


Figura 4.1: EDS do GO virgem.

De modo geral, a análise evidencia que as lavagens, mesmo que realizadas repetidas vezes, não foram capazes de eliminar a presença do enxofre proveniente do ácido sulfúrico

utilizado na oxidação.

Embora a presença do enxofre possa ser entendida como uma consequência natural do método Hummers, uma análise da sua importância na estrutura e de sua possível influência nas propriedades do GO não tem recebido muito atenção ao longo dos anos. Contudo, um grupo de pesquisadores alemães com uma publicação de 2013 [83] se propôs a elucidar algumas questões. Nesse trabalho, verificou-se que a lavagem extensiva com meios aquosos não remove as espécies de enxofre do GO e que em adição aos grupos hidroxilas e epóxis, já bastante discutidos na literatura, existiria, aproximadamente, um grupo organossulfato para cada vinte átomos de carbono. Esses grupos estariam localizados acima e abaixo do esqueleto de carbono e também poderiam estar presentes nas bordas dos flocos de GO.

Ainda de acordo com a medida de EDS, nitrogênio também foi encontrado na amostra, possivelmente proveniente do processo de oxidação assim como o enxofre, embora concentrações desse tipo sejam esperadas apenas em amostras de GO reduzido quimicamente com hidrazina ( $N_2H_4$ ) [38].

A medida de análise termogravimétrica (TGA/DSC), apresentada na figura 4.2, foi realizada com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica do GO virgem sob aquecimento, com taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de argônio, de tal maneira que o ambiente da análise encontrava-se praticamente livre de oxigênio.

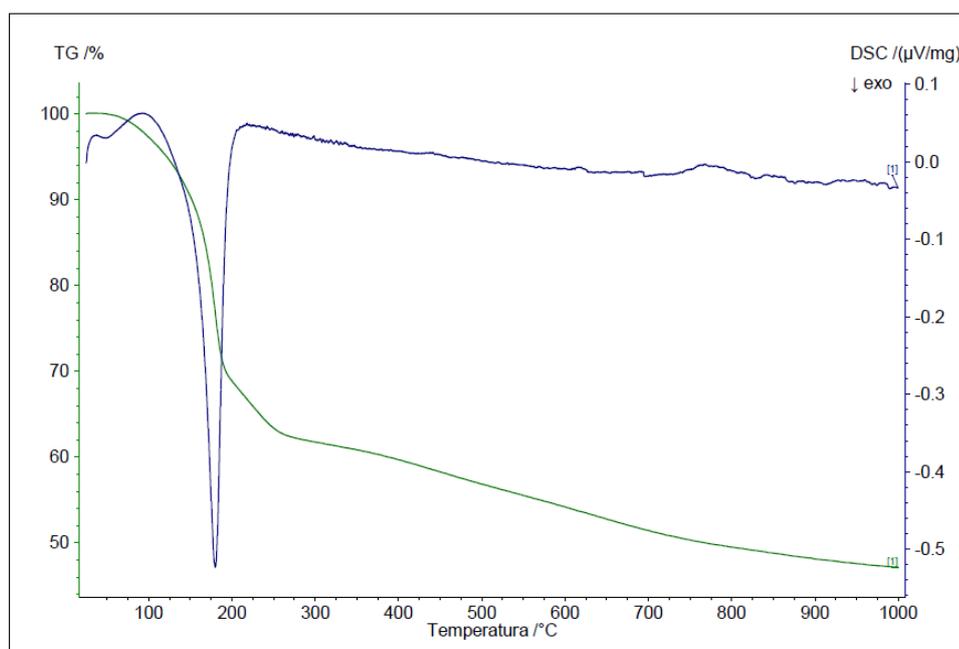


Figura 4.2: TGA/DSC do GO virgem. A linha de cor verde representa a curva referente ao resultado obtido para o TGA, enquanto a linha de cor azul representa a medida de DSC.

A primeira etapa de decomposição térmica do GO responsável por reduzir em  $\approx 30\%$  a massa da amostra, inicia-se abaixo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , devido à presença de água adsorvida entre as camadas.

Como se pode observar, a maior perda de massa ocorre por volta de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  em decorrência da pirólise dos grupos funcionais instáveis que contêm oxigênio, produzindo CO, CO<sub>2</sub> e vapor.

Indo ao encontro das observações realizadas por Eigler et al. (2013), nota-se a decomposição de  $\approx 8\%$  de massa entre  $200$  e  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Tendo em vista a presença de enxofre apontada pelo EDS, é razoável associá-la à decomposição de grupamentos sulfurados, aliada ao da estrutura carbônica. A baixa temperatura de formação do SO<sub>2</sub> é consistente com a decomposição de organossulfatos [83].

Já a partir de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  nota-se a perda de massa que usualmente é associada à decomposição de carbono de estrutura turbostrática. Devido à baixa presença de oxigênio no ambiente de medida do equipamento foi possível observar a presença de resíduo de amostra até a temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , como era esperado.

A curva obtida através da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostra um pico exotérmico intenso em  $\approx 180\text{ }^\circ\text{C}$ , consistente com a decomposição dos grupos orgânicos anexados às folhas de GO (CO, CO<sub>2</sub>) e da água.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de massas aliada à análise termogravimétrica, cujos resultados estão apresentados na figura 4.3.

A medida sugere a liberação dos grupos funcionais oxigenados, CO ( $m/z$  28) e CO<sub>2</sub> ( $m/z$  44), de água H<sub>2</sub>O ( $m/z$  18), de organossulfatos SO<sub>2</sub> ( $m/z$  64) e de gás metano CH<sub>4</sub> ( $m/z$  16), produto típico da decomposição de matéria orgânica, como era esperado.

Além disso, tendo em vista a presença de nitrogênio apontada pelo EDS, a região de  $m/z$  18 também pode estar associada à liberação de amônia, cuja fórmula química é NH<sub>3</sub>. De modo semelhante, a região  $m/z$  44 também pode estar associada à liberação de dióxido de nitrogênio, NO<sub>2</sub>.

Do ponto de vista estrutural, o difratograma de raios X mostrado na figura 4.4, correspondente ao GO virgem, apresenta um pico em  $2\theta = 11,7^\circ$  indicando, de acordo com a Lei de Bragg, uma distância interplanar  $d \approx 7,55\text{ \AA}$ , bastante superior à registrada para o grafite típico ( $d \approx 3,35\text{ \AA}$ ) devido à presença de grupos funcionais anexados às superfícies das folhas de GO, evidenciando que o processo de oxidação promoveu um considerável

afastamento das camadas interplanares.

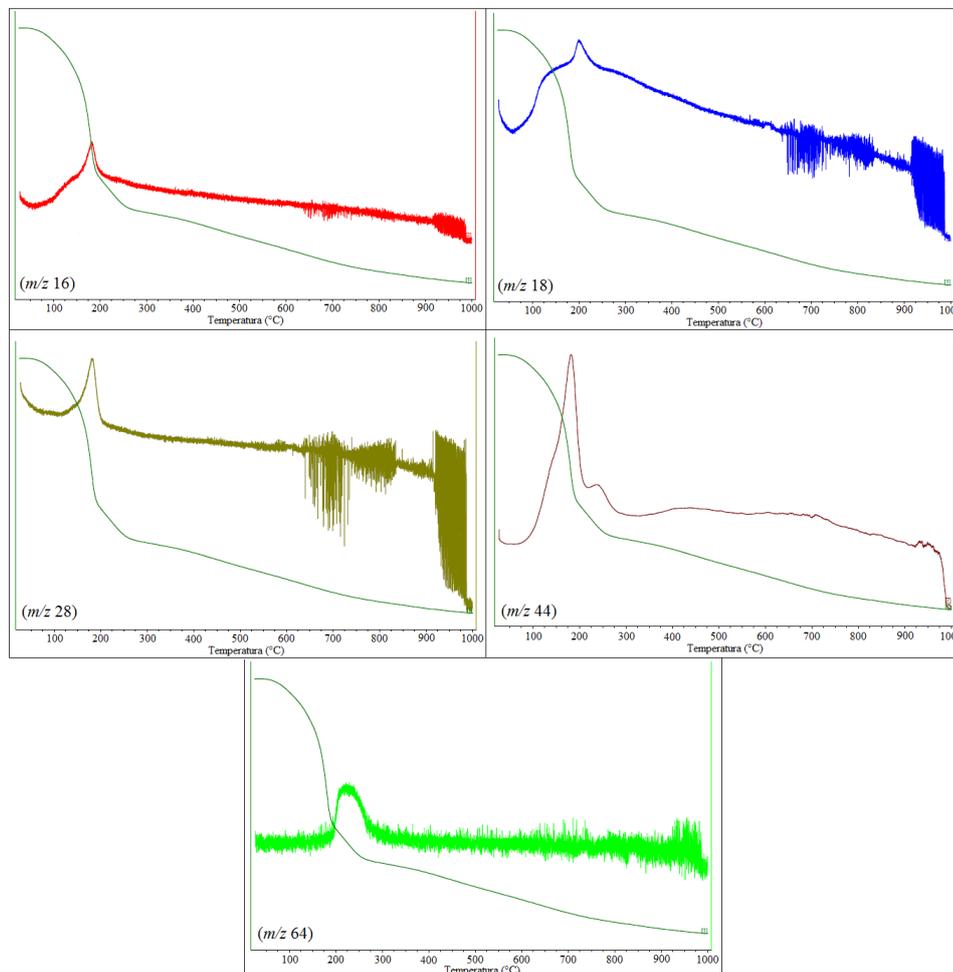


Figura 4.3: Espectroscopia de massas dos gases emanados durante a decomposição do GO virgem.

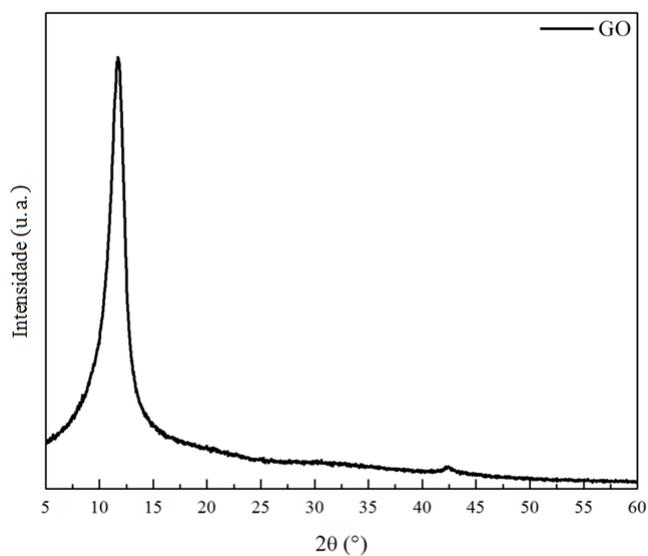


Figura 4.4: Difratoograma de raios X do GO virgem.

Uma significativa mudança estrutural ocorre durante o processo químico que transforma o grafite em GO e ela se reflete em seu espectro Raman. O espectro Raman do grafite apresenta um pico G proeminente e característico em  $\approx 1581 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao espalhamento de primeira ordem do modo E<sub>2g</sub> [84]. Já no espectro Raman do GO a banda G encontra-se alargada e deslocada para  $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ , além disso, a banda D em  $\approx 1338 \text{ cm}^{-1}$  torna-se proeminente, uma vez que a oxidação promove uma grande quantidade de defeitos nos domínios sp<sup>2</sup> do material. Os espectros Raman do GO virgem e de um grafite policristalino estão apresentados na figura 4.5.

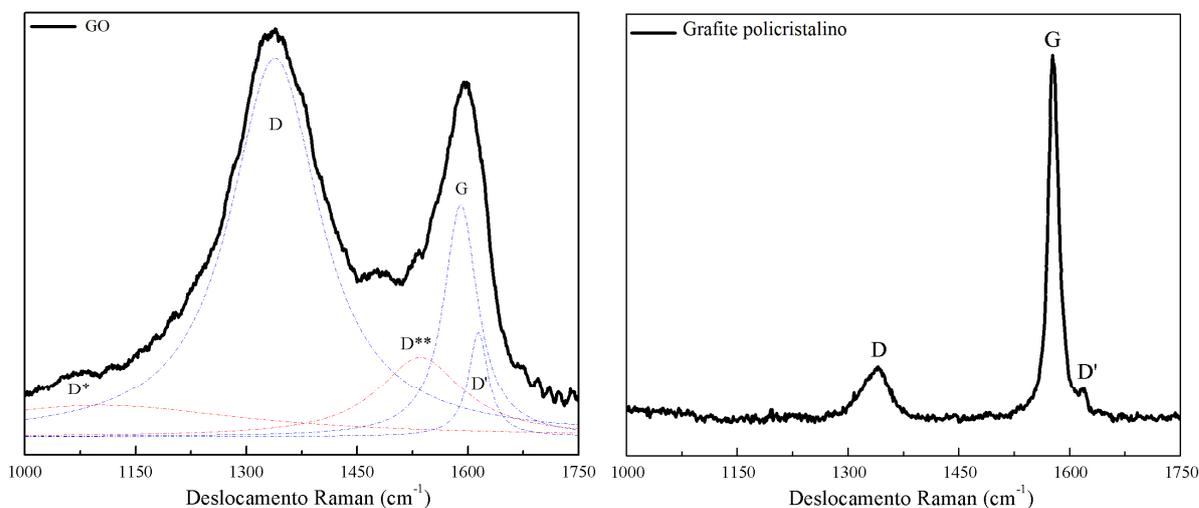


Figura 4.5: Espectros Raman do GO virgem e de um grafite policristalino.

A banda D é acompanhada por uma outra banda, chamada D', em  $\approx 1614 \text{ cm}^{-1}$ , também relativa aos defeitos. A intensidade de ambas as bandas, D e D', é proporcional à concentração de defeitos. Normalmente, na literatura, o que se considera a banda G do GO consiste na soma das bandas G e D', visto que elas se unem devido ao alargamento [60]. Como pode ser observado na figura 4.5, foram necessárias duas bandas adicionais (D\* e D\*\*) para melhor ajustar o espectro experimental, realizado com o auxílio do software OriginPro8.

O significado físico destas bandas auxiliares foi discutido em um artigo de 2012 de Kaniyoor e Ramaphabhu [57]. Em materiais chamados FLwG, *few layer wrinkled graphene*, estes picos estariam associados ao tamanho finito dos cristalitos e, conseqüentemente, ao aumento na quantidade de defeitos estruturais, não necessariamente provocados pela adição de grupos funcionais, uma vez que os mesmos são também observados em espectros Raman de grafites puros após moagem em moinho de altas energias, onde os defeitos são provocados

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

pela quebra dos planos basais e pela desorientação entre os planos remanescentes, e não em virtude da inserção de grupos funcionais.

A amostra foi caracterizada por espectroscopia de absorção no infravermelho, como apresentado na figura 4.6. É sabido que o GO possui uma grande variedade de grupos oxigenados anexados aos esqueletos de carbono, tais como carbonilas (C=O), carboxilas (C-OOH), hidroxilas (C-OH), epóxis (C-O-C) e uma grande quantidade de moléculas de água, resultando em um espectro de infravermelho bastante rico e conseqüentemente bem diferente do seu precursor, o grafite.

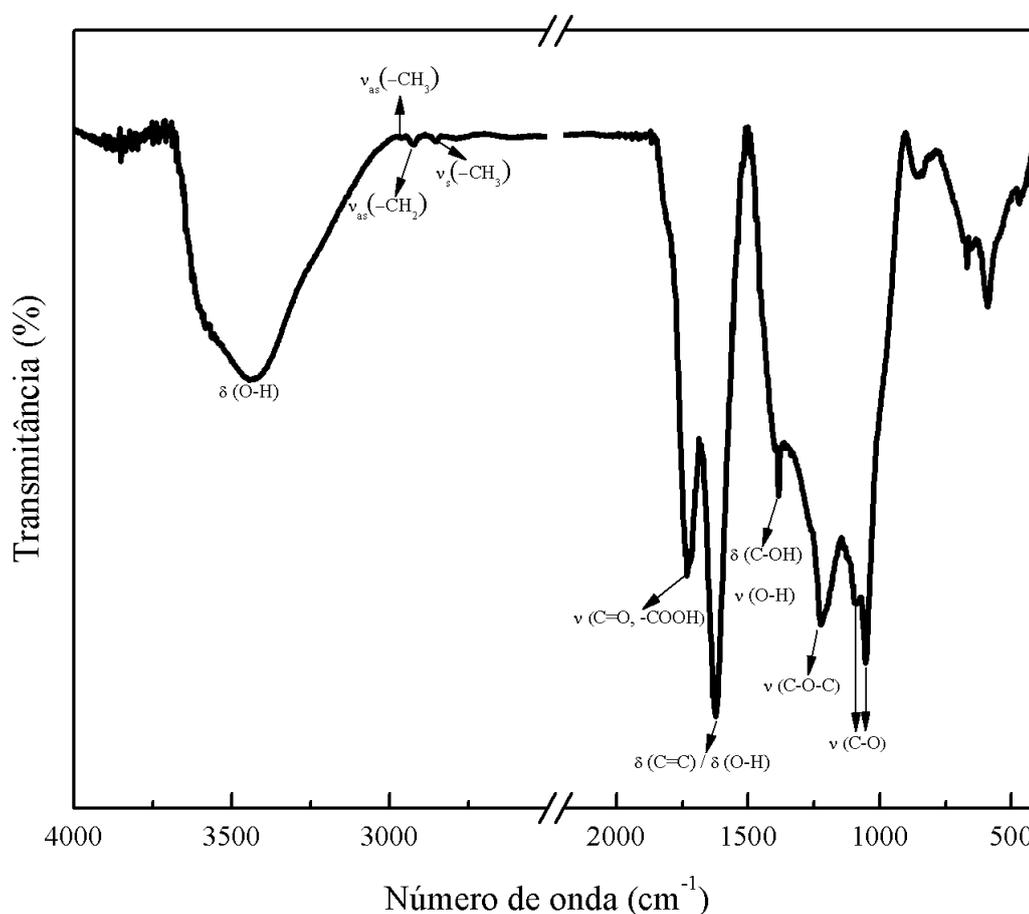


Figura 4.6: Espectro de infravermelho do GO virgem.

No espectro pode-se observar a presença de uma banda larga em  $3420\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à deformação axial da ligação O-H, e está relacionada tanto com a presença de umidade na amostra, quanto com a presença de hidroxilas ligadas covalentemente à estrutura do GO. As bandas em  $1053$  e  $1095\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas aos estiramentos dos grupos C-O, e o pico presente em  $1223\text{ cm}^{-1}$  a estiramentos dos grupos C-O-C. Já a banda em  $1384\text{ cm}^{-1}$  pode ser a assinatura dos estiramentos O-H, bem

como das deformações dos grupos C-OH. Em  $1623\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda relacionada aos grupos hidroxilas da água e/ou a deformação das ligações C=C de anéis aromáticos e em  $1730\text{ cm}^{-1}$  aos estiramentos do grupo carbonila C=O e dos grupos -COOH. Logo abaixo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  é possível observar três bandas, duas relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos do -CH<sub>2</sub>, respectivamente,  $2925$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ , e uma outra em  $2963\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento assimétrico do -CH<sub>3</sub>. As bandas centradas em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$  estariam relacionadas ao CO<sub>2</sub> presente no ambiente. A análise dos modos apresentados pelo espectro de absorção no infravermelho confirma o processo de oxidação do material [85, 86].

Conforme mencionado anteriormente, existem evidências da presença de enxofre na amostra virgem, de modo que poderia ser possível observar as assinaturas de grupos que o contivessem no espectro infravermelho. Entretanto, algumas das bandas características de grupos sulfurados poderiam estar sobrepostas às de grupos oxigenados. Um exemplo seria a banda em  $1223\text{ cm}^{-1}$ , que na usual atribuição seria evidência de grupos epóxis, mas também poderia ser referente a modos de estiramento de sulfatos [87].

A figura 4.7 apresenta os espectros XPS de varredura (a) e de alta resolução do C 1s (b), do O 1s (c), do S 2p (d) e do N 1s (e) do GO virgem.

Análises quantitativas de XPS mostraram que o GO virgem é composto por 64,51% de carbono, 32,97% de oxigênio e vestígios de contaminantes (0,34% de nitrogênio, 1,22% de enxofre e 0,95% de silício), representados na figura 4.7 (a). Cabe ressaltar que essa técnica não tem sensibilidade para quantificar a presença de hidrogênio na amostra. Além disso, a presença de silício pode estar relacionada à oxidação dos béqueres utilizados no processo de síntese do GO.

As concentrações obtidas por XPS não são totalmente condizentes com as obtidas pela análise de MEV/EDS. Uma possível explicação para as diferenças observadas pode estar relacionada ao alcance de cada técnica: o XPS é sensível a alguns nanômetros na superfície da amostra, enquanto MEV/EDS, a alguns micrômetros de profundidade. É bastante razoável supor que a superfície dos grãos de GO tenha composição ligeiramente distinta da composição referente ao volume dos grãos.

As curvas de deconvolução do espectro de alta resolução de C 1s (figura 4.7 (b)) indicam a existência de seis bandas, cujas energias de ligação estão associadas à presença de anéis não oxigenados C=C em  $284,6\text{ eV}$ , ligações sp<sup>3</sup>-C em  $285,5\text{ eV}$ , ligações C-O (hidroxila e

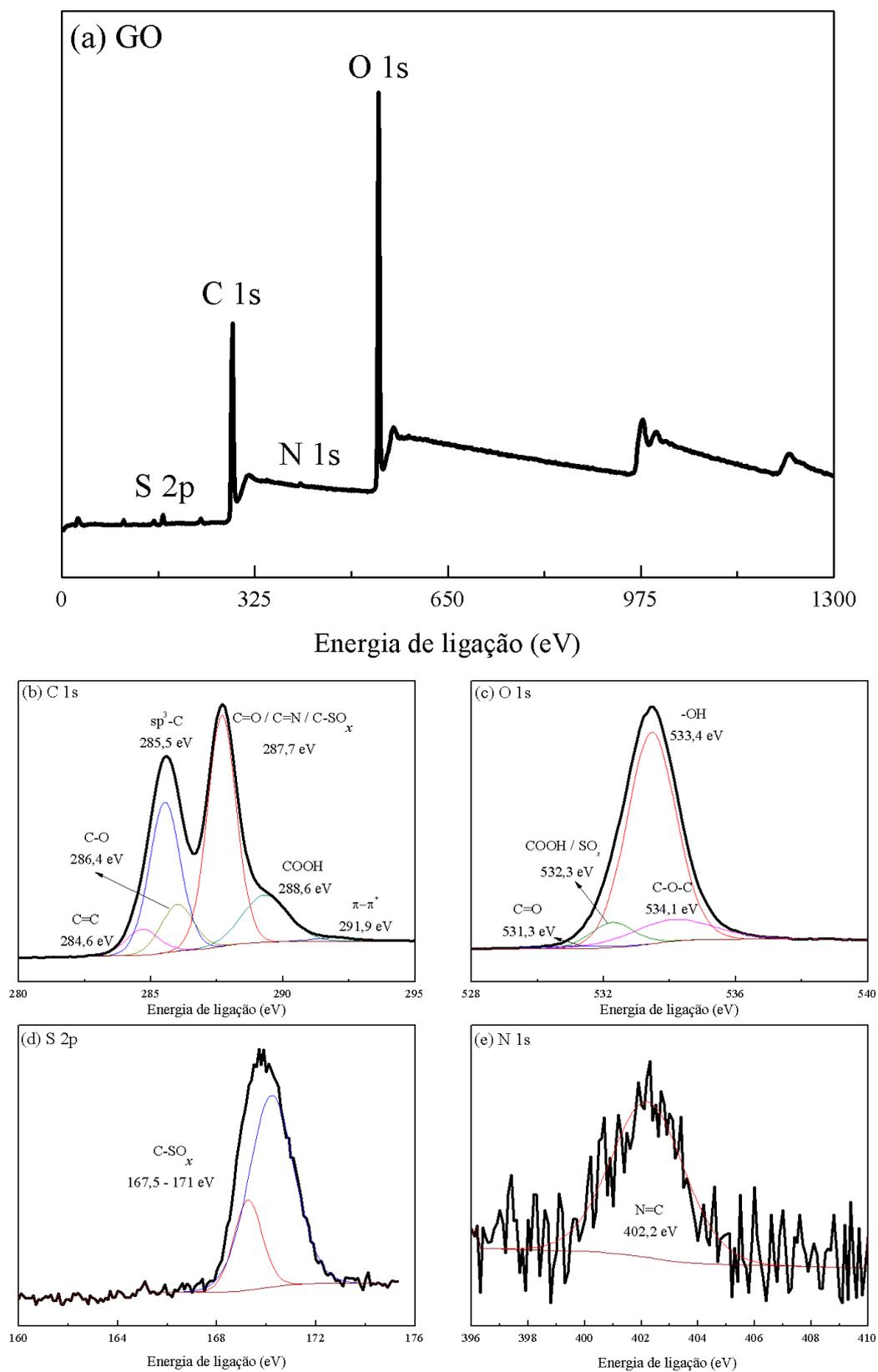


Figura 4.7: Espectros XPS de varredura (a) e de alta resolução do C 1s (b), O 1s (c), S 2p (d) e N 1s (e) do GO virgem.

epóxi) em 286 eV, C=O (carbonila) associada eventualmente às ligações C=N e C-SO<sub>x</sub> em 287,6 eV, COOH (carboxila) em 288,6 eV e, por fim, a presença da banda satélite de transições  $\pi$ - $\pi^*$  de 284,6 eV em 291,9 eV [81,88,89]. Conforme esperado, o espectro de alta resolução do O 1s (fig. 4.7 (c)) apresenta curvas correspondentes às ligações químicas indicadas pelo espectro C 1s: carbonila (531,3 eV), carboxila e sulfatos (532,3 eV), hidroxilas (533,4 eV) e grupos epóxi (534,1 eV) [90].

A varredura S 2p de alta resolução (fig. 4.7 (d)) confirma a incorporação de átomos de enxofre na estrutura do GO devido ao ácido sulfúrico presente no processo de oxidação. As curvas de deconvolução indicam a presença de bandas entre 167,5 e 171,5 eV, cujas energias de ligação são atribuídas a grupos de enxofre oxidados, como sulfato [91].

Mesmo em pequena concentração (0,34 %) o nitrogênio parece estar incorporado como heteroátomo em parte das cadeias carbônicas cíclicas, N=C, em 402,2 eV [88].

As varreduras de XPS se mostraram consistentes com as observações provenientes das medidas de FT-IR.

## 4.2 GO sob altas pressões à temperatura ambiente

Amostras de GO foram submetidas às pressões de 2,5 e 7,7 GPa à temperatura ambiente. A figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios X e espectros Raman da amostra virgem e após ter sido processada em altas pressões.

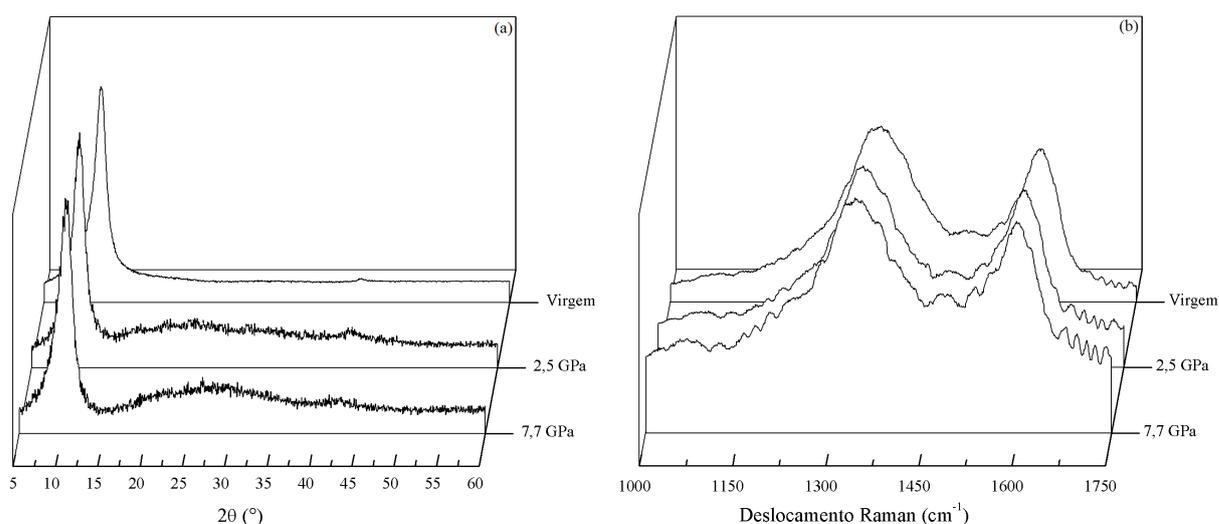


Figura 4.8: Difratogramas de raios X (a) e Espectros Raman (b) da amostra virgem e após ter sido processada em altas pressões à temperatura ambiente.

A Tabela 4.1 apresenta os valores calculados para a distância interplanar  $d$ , a altura

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

média de empilhamento das camadas ( $L_c$ ), o diâmetro médio das camadas de empilhamento ( $L_a$ ) e a relação  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , que representa a razão entre as intensidades dos bandas Raman D e G.

Tabela 4.1: Valores calculados para a distância interplanar  $d$ , parâmetros  $L_c$ ,  $L_a$  e  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  da amostra virgem e após ser processada em altas pressões.

	$d$ (Å)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	$\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$
Virgem	$7,50 \pm 0,01$	$6,24 \pm 0,08$	$24,71 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,01$
2,5 GPa	$8,27 \pm 0,01$	$6,1 \pm 0,2$	$24,65 \pm 0,01$	$1,56 \pm 0,01$
7,7 GPa	$8,30 \pm 0,01$	$6,5 \pm 0,2$	$23,52 \pm 0,01$	$1,64 \pm 0,01$

O comportamento do GO sob altas pressões pode ser considerado contraintuitivo, uma vez que as amostras apresentam um pequeno aumento na altura de empilhamento ( $L_c$ ), uma leve diminuição no diâmetro das camadas de empilhamento ( $L_a$ ) e um incremento sutil na distância interplanar  $d$ , ou seja, a estrutura do GO parece se expandir quando comprimida. Esse é um fenômeno raro apresentado por materiais ditos auxéticos. O comportamento auxético do GO foi observado por Talyzin et al. (2008) [61], que concluiu que o aumento na célula unitária das amostras de GO quando comprimidas em presença de água se devia a pressões induzidas pelo líquido incorporado nos espaços entre as camadas, conforme discutido anteriormente.

A pressão parece favorecer a aproximação dos grupos laterais das camadas vizinhas e, eventualmente, contribuir para a formação de ligações químicas entre os mesmos. Os compostos formados, por sua vez, parecem ficar aprisionados entre as camadas pela baixa difusão à temperatura ambiente. Este aprisionamento não seria desfeito ao reduzir a pressão, uma vez que o aumento das distâncias interplanares é irreversível.

A alta pressão, como era de se esperar, não é capaz de provocar reações químicas capazes de promover a liberação de grupos voláteis, no entanto, proporciona a redução de volume da amostra. A forte aproximação entre os flocos de GO, eventualmente, poderia induzir reações químicas no sentido de reduzir defeitos espacialmente volumosos. Esse comportamento seria o responsável pela pequena diminuição no tamanho dos cristalinos, pelo aumento da distância interplanar e, conseqüente, aumento do parâmetro  $L_c$ .

A fig. 4.9 apresenta o deslocamento Raman das posições das bandas G e D' dado em função da pressão aplicada nas amostras.

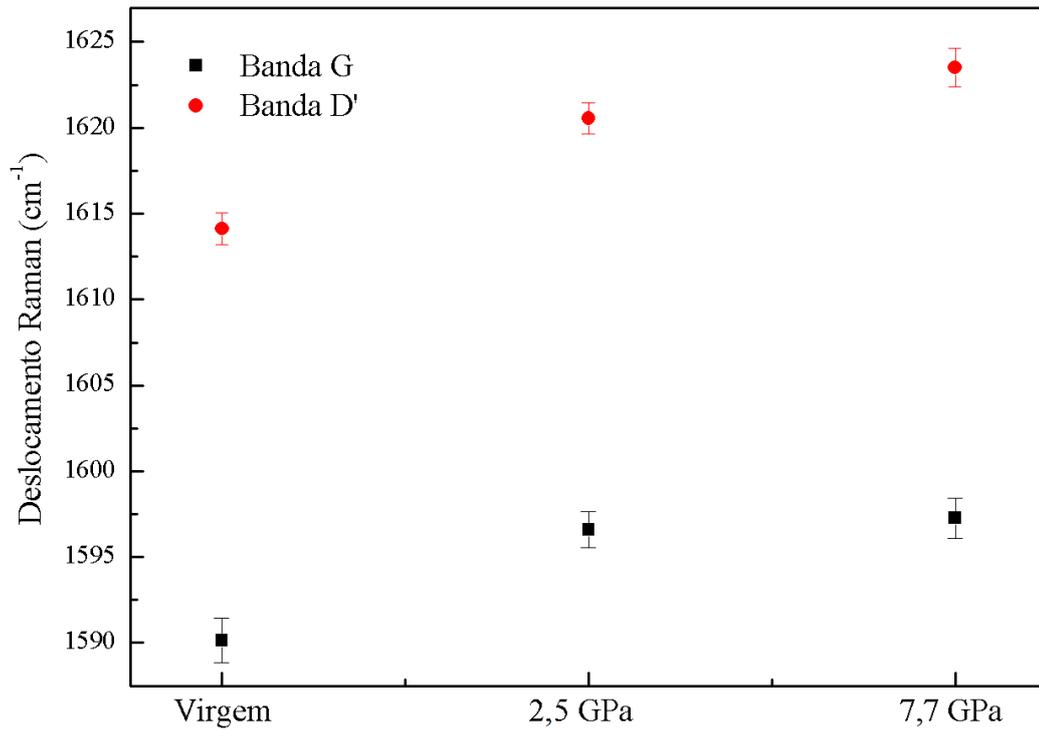


Figura 4.9: Evolução das posições das bandas G e D' (Tabela 4.1). As medidas foram realizadas após processamento em altas pressões à temperatura ambiente.

A tabela 4.2 apresenta os parâmetros Raman da amostra virgem e após ser processada em altas pressões à temperatura ambiente. Neste trabalho, diferente do método utilizado por Xu e Cheng [60], discutido no cap. 2, não houve meio transmissor de pressão e as medidas Raman foram realizadas *ex situ*.

Os dados apresentados na fig. 4.9 indicam que as bandas G e D' não retornaram aos valores correspondentes à amostra virgem, indicando que houve algum processo irreversível induzido pela compactação em altas pressões, provavelmente relacionado à maior reatividade dos grupos funcionais provocada pela redução de volume da amostra. Esta irreversibilidade também se refletiu nos parâmetros apresentados na Tabela 4.1, calculados para as amostras após terem sido processadas em altas pressões à temperatura ambiente.

Tabela 4.2: Parâmetros Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da amostra virgem e após ser processada em altas pressões à temperatura ambiente.

	Banda D*	Banda D	$\text{FWHM}_D$	Banda D**	Banda G	$\text{FWHM}_G$	Banda D'
Virgem	$1103 \pm 11$	$1338,7 \pm 0,3$	$147 \pm 2$	$1536 \pm 7$	$1590 \pm 1$	$56 \pm 5$	$1614,2 \pm 0,9$
2,5 GPa	$1125 \pm 110$	$1339,6 \pm 0,4$	$138 \pm 3$	$1552 \pm 12$	$1596 \pm 1$	$53 \pm 7$	$1620,6 \pm 0,9$
7,7 GPa	$1059 \pm 2$	$1340,1 \pm 0,5$	$155 \pm 2$	$1544 \pm 7$	$1597 \pm 1$	$51 \pm 6$	$1623 \pm 1$

A razão  $\frac{I_D}{I_G}$  (Tabela 4.1) mostra um pequeno incremento em seu valor para a amostra processada a 7,7 GPa. O processamento em altas pressões parece induzir um aumento na concentração de defeitos do material. Esta observação pode estar relacionada à redução do tamanho dos planos indicada pela diminuição do parâmetro  $L_a$ .

Os espectros de absorção no infravermelho da amostra de GO virgem e após ser processada em altas pressões à temperatura ambiente são apresentados na fig. 4.10, na qual é possível observar que o processamento em altas pressões não é capaz de eliminar nenhum grupo funcional, como era esperado.

Comparando, por exemplo, as intensidades relativas das bandas em  $\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$  (C=C) e  $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$  (O-H), seguindo as linhas horizontais tracejadas na fig. 4.10, é possível constatar que, à medida que aumenta a pressão de processamento, aumenta a intensidade da banda relativa à ligação O-H, indicando que a pressão, de fato, induz a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais originalmente dispersos nos planos adjacentes do GO. Esta hipótese é consistente com o fato da largura da banda referente ao O-H ser menor para a amostra processada a 7,7 GPa comparada à amostra virgem.

### 4.3 GO sob altas pressões e altas temperaturas (APAT)

Amostras de GO foram submetidas a altas pressões e altas temperaturas simultaneamente na região de estabilidade das fases grafite e diamante do carbono. Com o intuito de evitar eventuais contaminações entre o GO, material altamente reativo, e o composto químico do contêiner (h-BN), foram utilizadas cápsulas de platina (Pt) para proteger as amostras durante os processamentos. Na figura 4.11 estão apresentados os padrões de difração de raios X e espectros Raman dessas amostras. Já a figura 4.12 apresenta os parâmetros calculados a partir da análise desses dados.

Como discutido anteriormente, a análise de TG/MS permitiu concluir que até a temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  à pressão ambiente ocorre a eliminação da maior parte dos grupos funcionais oxigenados, além da pequena parcela de enxofre presente na amostra virgem. Nos difratogramas das amostras processadas em ambos os valores de pressão e a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se que o pico característico, que na amostra virgem encontra-se em  $2\theta = 11,7^\circ$ , apresenta-se deslocado para ângulos de difração com valores maiores e conseqüentemente

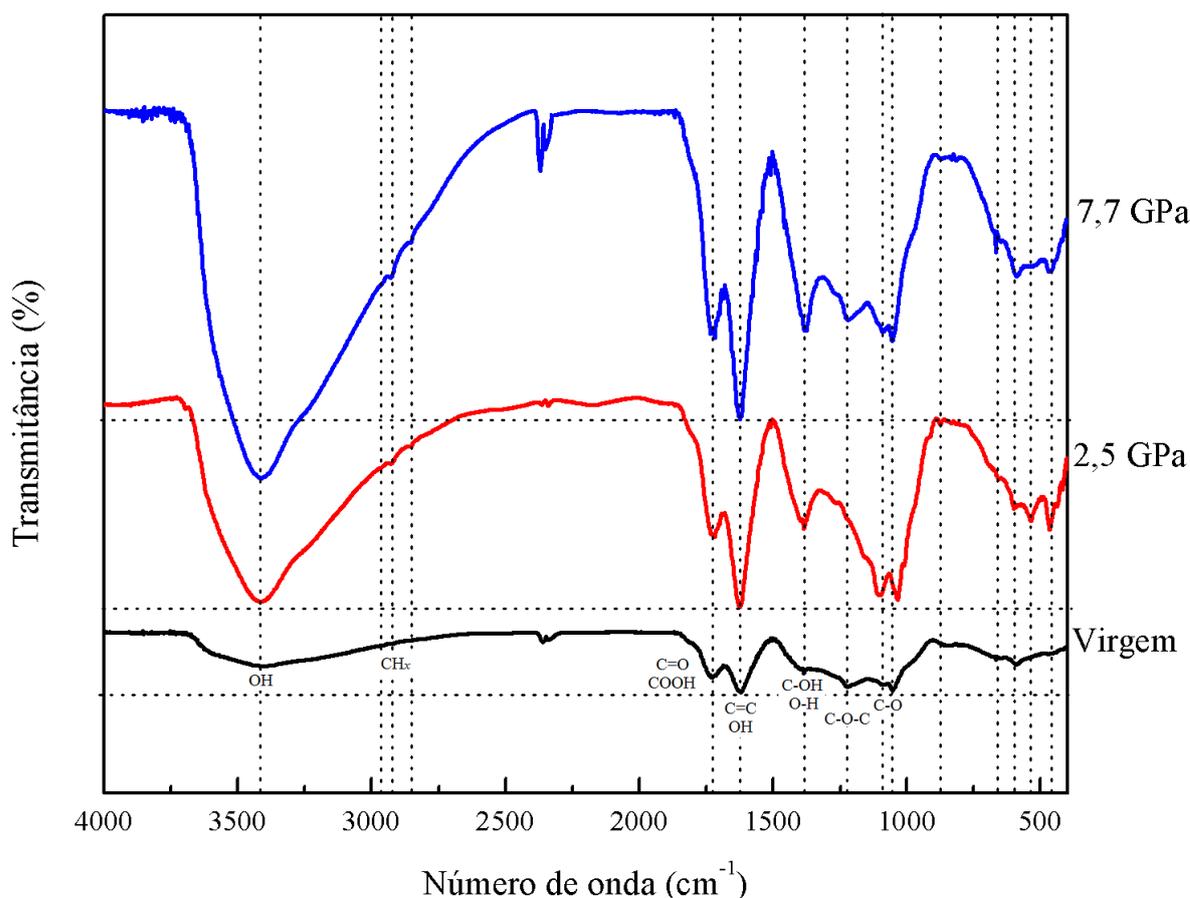


Figura 4.10: Espectros de absorção no infravermelho da amostra de GO virgem e após processamento em altas pressões à temperatura ambiente. As linhas pontilhadas verticais indicam que os processamentos nessas condições não foram suficientes para eliminar nenhum grupamento oxigenado. Já as linhas pontilhadas verticais indicam o aumento da intensidade da banda OH em relação à banda C=C.

distâncias interplanares menores. Assim, o processamento em APAT não impediria a eliminação dos grupos orgânicos entre as camadas, aproximando-as, e favorecendo a formação de estruturas semelhantes a do grafite [59], quando a elevação de temperatura favorece a difusão.

As distâncias interplanares para os processamentos em 600 °C são inferiores às registradas para a temperatura de 300 °C, o que poderia ser um indicativo da evolução estrutural das amostras, contudo, para os processamentos em 900 °C, as distâncias interplanares aumentam para ambos os valores de pressão, inclusive em relação aos valores registrados para os processamentos em 300 °C. Já a partir de 1200 °C, os valores de  $d$  voltam a diminuir, atingindo em 1500 °C, para o processamento à pressão de 2,5 GPa, 3,425 Å e para o de 7,7 GPa, 3,351 Å.

Parece pouco provável que o parâmetro  $d$  tenha aumentado nos processamentos

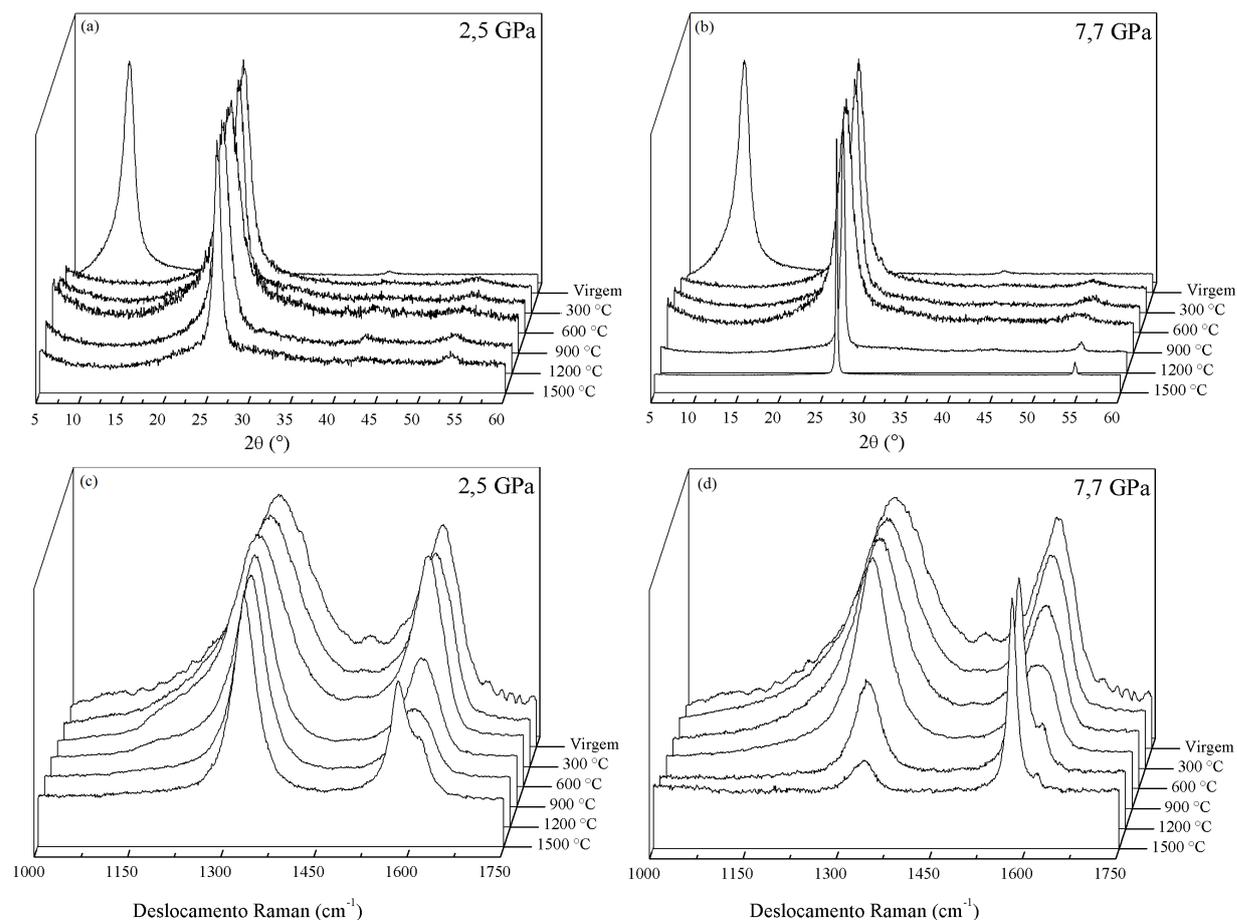


Figura 4.11: Difratoformas de raios X e espectros Raman das amostras processadas a altas temperaturas e pressões de 2,5 GPa ((a) e (c)) e 7,7 GPa, ((b) e (d)).

a 900 °C em virtude do aumento da quantidade de grupamentos orgânicos. De fato, análises quantitativas de XPS, para amostras selecionadas, indicam a redução gradual das concentrações de oxigênio com o aumento da temperatura, como mostrado na figura 4.13, obtida dos dados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Análise quantitativa das concentrações de carbono e oxigênio obtidas através da avaliação dos espectros de varredura XPS.

	C (%)	O (%)
Virgem	64,51	32,97
2,5 GPa / 300 °C	84,50	11,73
2,5 GPa / 900 °C	94,58	3,70
2,5 GPa / 1500 °C	96,08	2,91
7,7 GPa / 300 °C	81,01	15,91
7,7 GPa / 900 °C	91,76	6,78
7,7 GPa / 1500 °C	94,08	3,67

A literatura mostra que tratamentos térmicos em materiais à base de carbono à

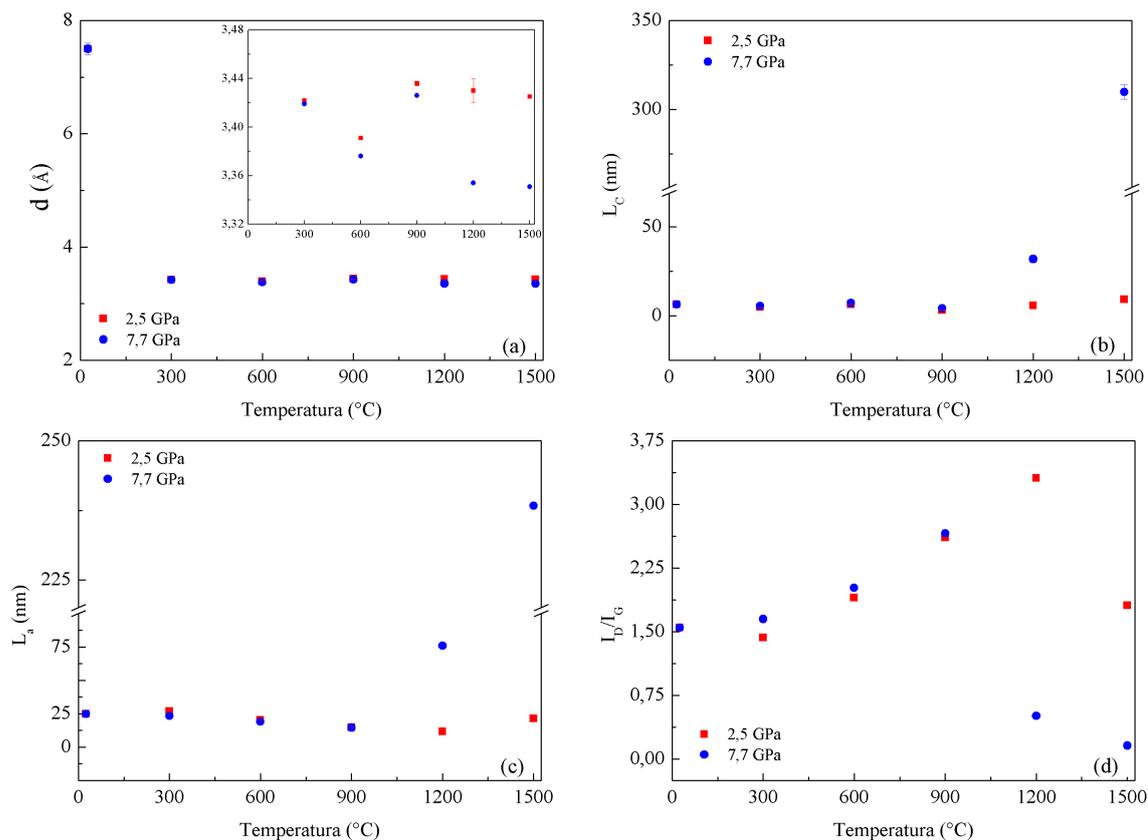


Figura 4.12: Valores calculados para a distância interplanar  $d$  (a), parâmetros  $L_c$  (b),  $L_a$  (c) e  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  (d) da amostra virgem e após ser processada em altas pressões e temperaturas simultaneamente.

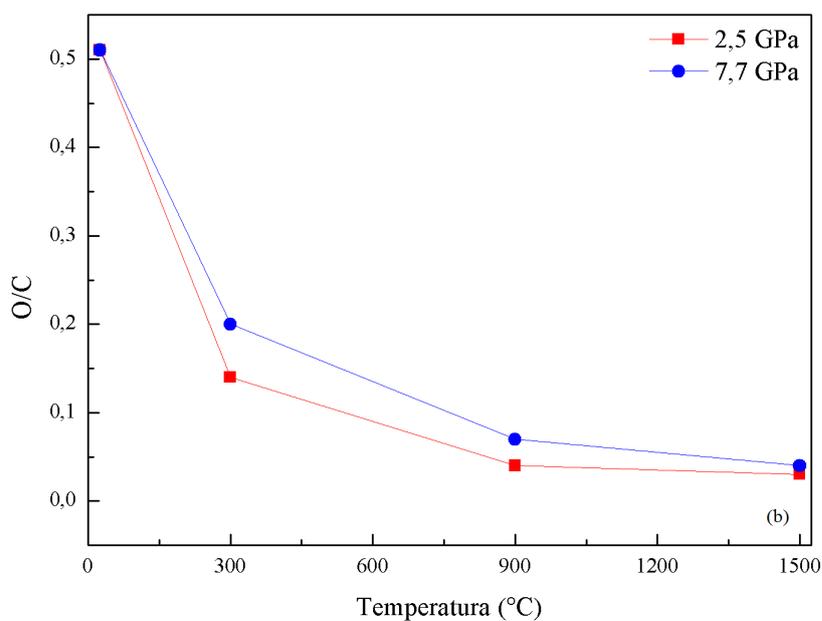


Figura 4.13: Razões  $\frac{O}{C}$  da amostra virgem e após ser processada em altas pressões e altas temperaturas simultaneamente.

pressão ambiente conduzem a um aumento nas dimensões dos cristalitos, além disso, o tratamento térmico seria capaz de torná-los mais ordenados [30,31]. Ainda de acordo com a literatura, até a temperatura de 600 °C não ocorreria à formação de novos domínios  $sp^2$ , eventualmente, seria observado um crescimento dos cristalitos pré-existentes [92].

Os dados discutidos no presente trabalho são resultado da pirólise de um material à base de carbono, altamente desordenado e defeituoso, realizada em pressões elevadas. Ao mesmo tempo em que a pressão elevada pode favorecer a aproximação dos grupos oxigenados e eventual rearranjo atômico, a compactação dificulta a difusão de espécies voláteis. Nesse sentido, quando se discute os resultados apresentados à luz da habilidade de grafitação da amostra observa-se que os processamentos até 600 °C indicam uma tendência de eliminação de parte dos grupos oxigenados. Como era de se esperar, o parâmetro  $L_c$  apresenta um pequeno aumento, resultado da coalescência dos cristalitos remanescentes do processo de oxidação do GO.

Esse efeito, devido exclusivamente ao aumento da temperatura, também seria esperado para  $L_a$ , entretanto, os grupos oxigenados voláteis, produtos da amostra de partida, quando compactados, precisam ser liberados, e essa eliminação ocorre através da ruptura dos planos em estruturas menores, resultando em valores de  $L_a$  inferiores. Em outras palavras, a pirólise em pressão elevada procura recuperar a estrutura gráfica (de menor volume) através da redução do tamanho lateral de planos defeituosos e do empilhamento ordenado destes planos menores, com menor quantidade de defeitos estruturais.

Os dados relativos aos processamentos em ambas as pressões à temperatura de 900 °C indicam uma quebra da “recuperação” progressiva da estrutura gráfica. Como discutido, temperaturas mais baixas são incapazes de produzir novos cristalitos, ou seja, novos domínios  $sp^2$ , entretanto essa barreira cinética parece ser rompida à 900 °C, o que elevaria o número de cristalitos presentes na estrutura, efeito semelhante ao que ocorre no início do processo de recristalização, sem, no entanto conduzir ao alinhamento e organização dos mesmos. Em paralelo, grupos oxigenados remanescentes no interior dos planos basais estariam sendo eliminados e os compostos voláteis ficariam inseridos entre as camadas, sem cinética suficiente para difundirem, o que se reflete no aumento da distância interplanar.

O efeito combinado de temperaturas mais elevadas (1200 e 1500 °C) com altas pressões deveria conduzir a uma recristalização da amostra baseada na criação e crescimento de novos domínios  $sp^2$ , o que se demonstrou mais eficiente para a pressão de 7,7 GPa.

Fazendo uma análise mais criteriosa do comportamento apresentado na figura 4.13 observa-se que as razões  $\frac{O}{C}$  são maiores para as amostras processadas em 7,7 GPa. Esse é um efeito esperado para materiais submetidos a altas pressões, uma vez que a difusão é prejudicada, inibindo a eliminação dos grupos oxigenados durante a pirólise, visto que os grupos voláteis encontram uma maior resistência para serem liberados.

Ainda que as amostras processadas em 7,7 GPa retenham mais grupos oxigenados, esse comportamento não interfere na redução do parâmetro  $d$ , que é significativamente mais expressiva para a amostra processada em 7,7 GPa e 1500 °C, em comparação com a processada em 2,5 GPa na mesma temperatura.

Os resultados obtidos mostram que a distância interplanar  $d$  para as amostras processadas em 2,5 GPa sofrem uma redução partindo de 7,5 Å, valor registrado para a amostra virgem, para 3,425 Å após a pirólise a 1500 °C, ainda superior ao do grafite típico (3,35 Å). Já para a amostra processada a 7,7 GPa e 1500 °C, o valor de  $d$  atinge 3,351 Å, bem próximo ao valor esperado para uma estrutura gráfitica bem organizada. Esse resultado é consistente com o fato de que quanto maior o valor da pressão externa aplicada, maior será a redução de volume induzida na amostra, como é de se esperar. O menor volume alcançável seria o de uma estrutura gráfitica perfeita (ou de diamante). O fato de  $d$  não apresentar um valor consistente com o do grafite típico, como em 7,7 GPa, indica que a estrutura produzida em 2,5 GPa apresenta um perfil turbostrático. Assim, uma pressão mais elevada tenderia a eliminar os defeitos estruturais de forma mais eficiente.

O diagrama de fases para o carbono mostra que, em pressões de 7,7 GPa e altas temperaturas, a fase termodinamicamente estável é o diamante. Entretanto, a barreira cinética para transformação de fases no carbono é bastante elevada, pois envolve mudança do estado de hibridização. As rotas convencionais para síntese de diamante em altas pressões e altas temperaturas envolvem o uso de metais catalisadores (metais de transição) para reduzir esta barreira de energia. Seria de se esperar que, em função do elevado nível de desordem estrutural do GO, uma fração considerável de átomos de carbono estivessem com hibridização  $sp^3$ , favorecendo a nucleação da fase diamante, estável a 7,7 GPa e 1500 °C. Entretanto, os resultados obtidos revelaram a formação de uma estrutura gráfitica altamente ordenada.

As figuras 4.12 (b) e 4.12 (c) apresentam a evolução das dimensões dos cristalitos  $L_c$  e  $L_a$  em função das temperaturas e pressões aplicadas.

O diâmetro médio  $L_a$ , para os processamentos em 2,5 GPa, após apresentar um incremento para a amostra processada em 300 °C, em virtude da eliminação de parte dos grupos oxigenados, decresce, o que poderia significar que a estrutura, induzida por pressão e temperatura, estaria tentando se organizar privilegiando planos basais com diâmetros menores, com menos defeitos, mas ainda com grupos funcionais remanescentes anexados às camadas. Para o processamento em 1500 °C, o diâmetro médio cresce em relação a amostra processada em 1200 °C, ainda assim apresenta um valor inferior ao registrado para a amostra virgem, o que seria um indicativo de que mesmo em 1500 °C a estrutura apresentaria pequeno tamanho lateral dos planos basais.

Os processamentos em 7,7 GPa para as temperaturas de 300, 600 e 900 °C apresentam valores inferiores de  $L_a$  quando comparados aos dos processamentos em 2,5 GPa para as mesmas temperaturas. Essas observações poderiam ser um indicativo de que a pressão mais elevada representa uma desvantagem adicional para a coalescência dos cristalitos, uma vez que a difusão dos grupos oxigenados encontra uma maior resistência, como mencionado anteriormente. Já para as temperaturas superiores é possível observar que os valores apresentados refletem o crescimento dos grãos. Nesse caso, a temperatura superior compensa o efeito da pressão, diminuindo a concentração de defeitos e facilitando a coalescência na direção dos planos basais, cujo resultado mais expressivo,  $\approx 238$  nm, é referente à amostra processada em 1500 °C.

Para as amostras processadas a 7,7 GPa observa-se um drástico aumento no parâmetro  $L_c$ , vinculado ao número de planos grafênicos empilhados, acompanhado de uma redução significativa no parâmetro  $d$ , correspondente à distância entre estes planos. Este comportamento não foi observado para as amostras processadas a 2,5 GPa nestas mesmas temperaturas, evidenciando o importante papel desempenhado pela alta pressão na recuperação da estrutura gráfitica.

A figura 4.12 (d) apresenta as razões  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , sendo que esta expressão serve como referência para estabelecer a relação entre os defeitos e a cristalinidade do material, representados respectivamente pelas bandas Raman D e G. Essa discussão é válida no sentido de se observar que mesmo em temperaturas elevadas, nas quais boa parte dos grupamentos oxigenados, é eliminada, ainda é possível se notar uma alta concentração de defeitos estruturais, como nos casos das amostras processadas em 900 °C em ambas as pressões. Em 2,5 GPa e 1500 °C, essa relação permanece elevada, superior inclusive

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

ao valor registrado para a amostra virgem. Embora a organização estrutural da amostra processada seja maior do que a amostra virgem, é provável que esse valor elevado esteja relacionado ao fato de que a estrutura é composta por elementos diminutos, com muitos defeitos, vacâncias e portanto, baixo grau de alinhamento, que são preservados mesmo após o processamento em pressão e alta temperatura. Já a amostra processada em 7,7 GPa e 1500 °C apresenta uma razão  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  baixa, de 0,16, o que seria reflexo não somente da eliminação dos grupos oxigenados, mas também um efeito diretamente relacionado à pressão, que contribuiu para a coalescência e crescimento dos grãos na estrutura.

As figuras 4.11 (c) e 4.11 (d) ilustram a diminuição expressiva da concentração desses defeitos estruturais, na forma da redução da intensidade das bandas D e D', enquanto a banda G, relacionada à extensão de estruturas que ocorrem de maneira repetitiva, cresce em intensidade, ou seja, o processamento em pressão e temperatura, por meio da eliminação dos átomos incorporados via oxidação, leva a um aumento na conectividade entre os domínios de hibridização  $sp^2$ , formando novos domínios, favorecendo uma organização estrutural.

Outro fator que corrobora essa hipótese diz respeito ao estreitamento das larguras à meia altura da banda D. Além disso, para as amostras processadas em 7,7 GPa e temperaturas elevadas (1200 e 1500 °C) as bandas adicionais D\* e D\*\*, incluídas também em virtude de defeitos estruturais, deixam de ser necessárias. As bandas G além de mais intensas se tornam mais estreitas, reforçando a hipótese de organização, como pode ser observado na Tabela 4.4, na qual constam os parâmetros Raman das amostras processadas em altas pressões e altas temperaturas.

Tabela 4.4: Parâmetros Raman (em  $cm^{-1}$ ) das amostras processadas em altas pressões e altas temperaturas.

	Banda D*	Banda D	FWHM <sub>D</sub>	Banda D**	Banda G	FWHM <sub>G</sub>	Banda D'
2,5 GPa / 300 °C	1253 ± 26	1332,5 ± 0,3	127 ± 2	1546 ± 5	1592,5 ± 0,7	47 ± 3	1617,5 ± 0,6
2,5 GPa / 600 °C	1186 ± 2	1326,4 ± 0,2	116 ± 1	1527 ± 4	1590,8 ± 0,7	46 ± 2	1611,7 ± 0,8
2,5 GPa / 900 °C	1197 ± 3	1328,3 ± 0,1	69 ± 1	1546 ± 6	1591,7 ± 0,7	45 ± 3	1614,7 ± 0,7
2,5 GPa / 1200 °C	1142 ± 4	1332,1 ± 0,1	55,9 ± 0,1	1488 ± 3	1587,3 ± 0,8	62 ± 1	1615,2 ± 0,6
2,5 GPa / 1500 °C	1122 ± 5	1332,7 ± 0,1	44,9 ± 0,1	1502 ± 3	1581,2 ± 0,1	33,8 ± 0,3	1615,9 ± 0,2
7,7 GPa / 300 °C	1214 ± 29	1333,2 ± 0,2	123 ± 2	1542 ± 5	1591,2 ± 0,7	48 ± 3	1615,9 ± 0,5
7,7 GPa / 600 °C	1138 ± 16	1333,7 ± 0,2	100 ± 1	1541 ± 4	1592,1 ± 0,6	47 ± 2	1617,8 ± 0,5
7,7 GPa / 900 °C	1204 ± 8	1331,5 ± 0,1	64 ± 1	1521 ± 7	1589,1 ± 0,5	52 ± 2	1617,3 ± 0,4
7,7 GPa / 1200 °C	-	1336,1 ± 0,1	47,3 ± 0,4	1489 ± 4	1580,1 ± 0,1	24,3 ± 0,2	1617,5 ± 0,3
7,7 GPa / 1500 °C	-	1337,4 ± 0,3	37 ± 1	-	1578,5 ± 0,1	15,9 ± 0,1	1618,5 ± 0,5

A figura 4.14 apresenta as imagens obtidas por meio da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra virgem (4.14 (a) e (b)), processada em 2,5 GPa e

1500 °C (4.14 (c) e (d)) e processada em 7,7 GPa e 1500 °C (4.14 (e) e (f)).

As micrografias das figuras 4.14 (a) e (b) são características do óxido de grafite, as folhas de GO são aparentemente finas, transparentes, com dobras e perfil amarrotado, resultado do processo de oxidação e esfoliação química [93]. Já na amostra processada em 2,5 GPa e 1500 °C (4.14 (c)) é possível notar a coexistência de dois padrões distintos. Além da presença de folhas, que agora representam o GO reduzido termicamente, ou seja, com parte dos grupos oxigenados eliminados de suas bordas e espaços intercamadas, é possível observar também a presença de pequenos grãos, possivelmente grafíticos. A coexistência dessas duas estruturas poderia explicar a grande concentração de defeitos e, conseqüentemente, o baixo grau de cristalinidade dessa amostra, além de servir como um indício de que ocorre um processo de recristalização do grafite.

A micrografia da amostra processada em 7,7 GPa e 1500 °C (4.14 (e)) apresenta uma grande concentração de grãos, consistente com a maior cristalinidade observada através da análise dos difratogramas de raios X. Além disso, as folhas, presentes no processamento de 2,5 GPa, se ainda existirem em 7,7 GPa, não apresentam contornos perceptíveis. Desse modo, as imagens provenientes da MET sugerem a ocorrência do processo de recristalização e são consistentes com os dados obtidos com as outras técnicas apresentadas até o momento.

A comparação entre as figuras 4.14 (d) e 4.14 (f) é significativa no que diz respeito à concentração de grãos. A amostra em 7,7 GPa apresenta uma concentração muito maior, o que possivelmente está relacionado com a “aniquilação” quase que completa das folhas de GO reduzido.

Cabe ressaltar que o efeito combinado da pressão e da temperatura parece provocar a ruptura das folhas em domínios menores para a partir desse ponto se iniciar o processo de crescimento dos grãos, que é um processo semelhante ao de recristalização. Esses domínios, em virtude do tratamento térmico e liberação de grupos orgânicos, possuem menos defeitos associados, de tal maneira que a pressão elevada seria capaz de estimular a coalescência desses pequenos sítios (4.14 (f)) [65].

Como discutido no cap. 2, a redução térmica do GO é amplamente utilizada com o objetivo de produzir folhas de grafeno, ou r-GO, óxido de grafite reduzido. No presente trabalho, os processamentos realizados com a temperatura de 1500 °C foram os que apresentaram resultados mais expressivos em relação à redução do parâmetro  $d$ . Então, com o intuito de estabelecer uma comparação entre esses dados e o efeito do tratamento

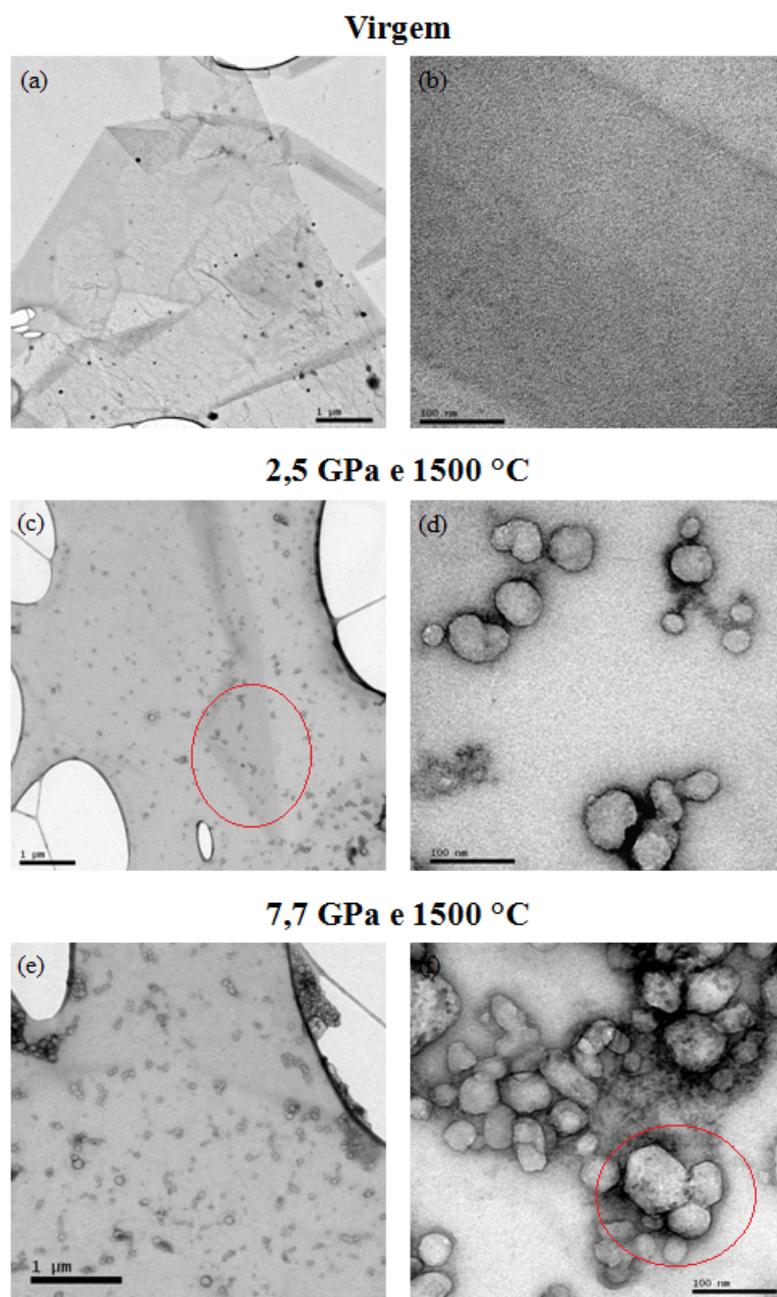


Figura 4.14: Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra virgem ((a) e (b)), processada em 2,5 GPa e 1500 °C ((c) e (d)) e processada em 7,7 GPa e 1500 °C ((e) e (f)).

térmico à pressão ambiente, uma amostra de GO foi submetida a tratamento térmico na temperatura de 1500 °C em atmosfera não oxidante.

A figura 4.15 apresenta os difratogramas de raios X (a) e os espectros Raman (b) da amostra virgem, da tratada termicamente e das amostras processadas em APAT, e a Tabela 4.5 apresenta os dados correspondentes.

Como pode-se observar, embora a amostra tratada termicamente apresente um valor

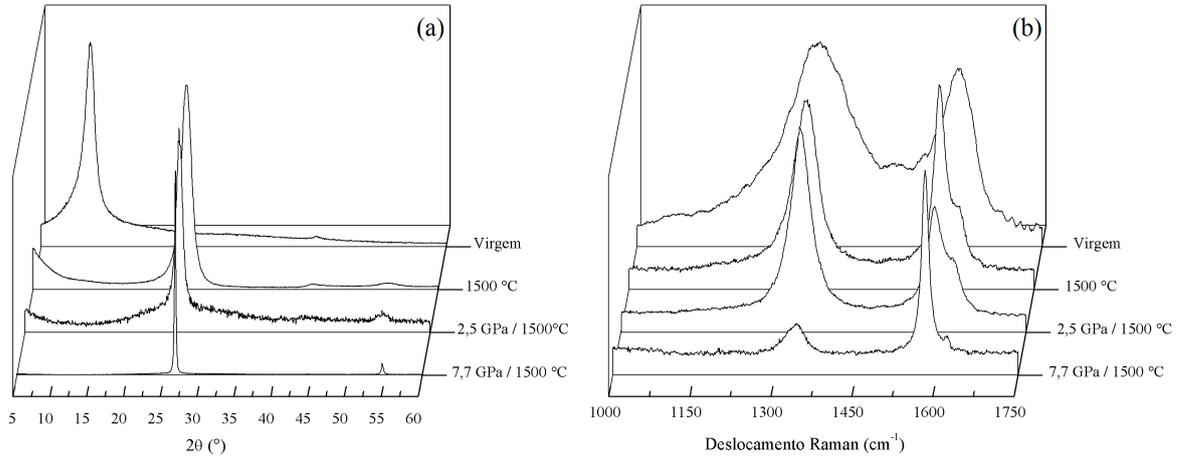


Figura 4.15: Difratomogramas de raios X (a) e espectros Raman (b) da amostra virgem, da tratada termicamente e das amostras processadas em APAT.

Tabela 4.5: Valores calculados para a distância interplanar  $d$ , parâmetros  $L_c$ ,  $L_a$  e  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  da amostra virgem, tratada termicamente e processada em APAT.

	$d$ (Å)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	$\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$
Virgem	$7,50 \pm 0,01$	$6,24 \pm 0,08$	$24,71 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,01$
1500 °C	$3,407 \pm 0,001$	$8,4 \pm 0,7$	$39,6 \pm 0,1$	$0,97 \pm 0,01$
2,5 GPa / 1500 °C	$3,425 \pm 0,001$	$9,1 \pm 0,1$	$21,19 \pm 0,01$	$1,81 \pm 0,01$
7,7 GPa / 1500 °C	$3,351 \pm 0,001$	$310 \pm 4$	$238,3 \pm 0,5$	$0,16 \pm 0,01$

para o parâmetro  $d$  inferior ao da amostra processada em alta temperatura à 2,5 GPa, o mesmo é superior ao registrado para a amostra processada em 7,7 GPa e para o grafite típico (3,35 Å). Essa observação parece não ter relação com a permanência de alta concentração de grupos oxigenados entre as camadas, visto que de acordo com a Tabela 4.6 a concentração de oxigênio da amostra tratada termicamente é a menor registrada entre os dados apresentados.

Tabela 4.6: Análise quantitativa das concentrações de carbono e oxigênio obtidas através da avaliação dos espectros de varredura XPS da amostra virgem, tratada termicamente e processada em APAT.

	C (%)	O (%)
Virgem	64,51	32,97
1500 °C	98,32	1,63
2,5 GPa / 1500 °C	96,08	2,91
7,7 GPa / 1500 °C	94,08	3,67

O parâmetro  $L_a$  é superior ao valor calculado para a amostra processada em 2,5 GPa,

uma vez que sem a compactação os grupos voláteis tem certa liberdade para difundir sem necessariamente forçarem a ruptura dos planos basais. O parâmetro  $L_c$  não apresenta coalescência significativa, enquanto a razão  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$  seria um indicativo de que o tratamento térmico conduziria a uma redução na concentração dos defeitos causados pelos grupos contendo oxigênio, ainda que, aparentemente a eliminação desses grupos não seja suficiente para recuperar ou formar novos domínios grafíticos.

A micrografia apresentada na figura 4.16 indica que mesmo com a alta temperatura à pressão ambiente a presença de grãos grafíticos não é observada, o que é consistente com os dados apresentados na Tabela 4.6. Essa observação seria uma evidência de que a alta pressão (7,7 GPa) altera significativamente o processo de recristalização do grafite.

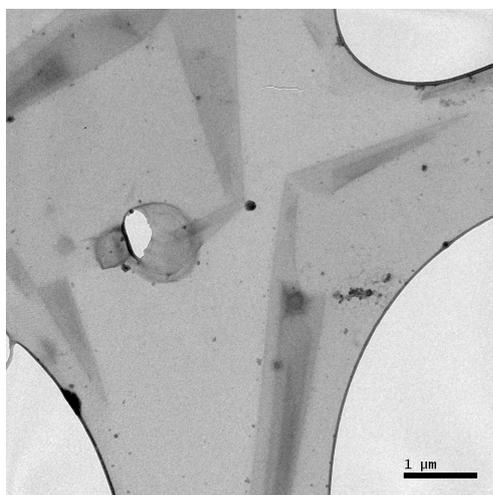


Figura 4.16: Micrografia de transmissão da amostra de GO submetida a tratamento térmico de 1500 °C à pressão ambiente.

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros obtidos por meio das análises de XPS da amostra virgem e após processamentos em APAT. As figuras 4.17 e 4.18 apresentam os espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s, para os processamentos em temperatura e pressões de 2,5 e 7,7 GPa respectivamente, para amostras selecionadas.

Como era de se esperar, o espectro XPS para as amostras processadas em 300 °C para ambas as pressões, após deconvolução, indica a eliminação de alguns grupos oxigenados.

Já a 300 °C, para ambas as pressões, a banda C=O na região do carbono diminui consideravelmente, uma vez que a pressão tende a eliminar ligações não saturadas, transformando-as em ligações simples. Isso se reflete nitidamente na região do oxigênio pela significativa alteração do perfil, com o aumento da banda referente ao COOH.

Além disso, os espectros de alta resolução O 1s para 2,5 e 7,7 GPa são muito distintos.

Tabela 4.7: Parâmetros obtidos por meio das análises de XPS.

	C 1s			O 1s		
	Ligação	Energia de ligação (eV)	% Área	Ligação	Energia de ligação (eV)	% Área
Virgem	C=C	284,4	5,3	C=O COOH -OH C-O-C	531,3 532,3 533,5 534,1	1,2 8,1 77,3 13,5
	sp <sup>3</sup> -C	285,4	29,2			
	C-O	286,4	9,6			
	C=O	287,7	41,6			
	COOH	289,3	13,4			
	$\pi$ - $\pi^*$	291,9	0,9			
2,5 GPa / 300 °C	C=C	284,4	46,2	C=O COOH -OH C-O-C	531,7 - 533,1 534,5	53,1 - 31,1 15,9
	sp <sup>3</sup> -C	285,1	37,6			
	C-O	286,4	2,1			
	C=O	287,8	5,3			
	COOH	-	-			
	$\pi$ - $\pi^*$	290,1	8,9			
7,7 GPa / 300 °C	C=C	284,4	44,4	C=O COOH -OH C-O-C	531,1 532,8 - 534,1	21,7 57,6 - 20,8
	sp <sup>3</sup> -C	285,1	40,2			
	C-O	286,2	1,9			
	C=O	287,1	0,7			
	COOH	288,1	7,2			
	$\pi$ - $\pi^*$	290,6	5,7			
2,5 GPa / 900 °C	C=C	284,4	26,9	C=O COOH -OH C-O-C H <sub>2</sub> O	- 532,5 - - 535,1	- 91,6 - - 8,4
	Defeitos	284,5	41,1			
	sp <sup>3</sup> -C	285,5	24,1			
	C-O	-	-			
	C=O	-	-			
	COOH	288,6	3,3			
$\pi$ - $\pi^*$	290,9	4,6				
7,7 GPa / 900 °C	C=C	284,4	28,1	C=O COOH -OH C-O-C H <sub>2</sub> O	531,9 532,9 - - -	- 3,9 96,1 -
	Defeitos	284,6	31,5			
	sp <sup>3</sup> -C	285,3	30,3			
	C-O	-	-			
	C=O	287,1	3,7			
	COOH	288,9	3,1			
$\pi$ - $\pi^*$	290,8	3,4				
2,5 GPa / 1500 °C	C=C	284,4	35,1	C=O COOH -OH C-O-C H <sub>2</sub> O	- 532,6 - - 536,3	- 97,3 - - 2,7
	Defeitos	284,5	31,9			
	sp <sup>3</sup> -C	285,3	24,6			
	C-O	-	-			
	C=O	-	-			
	COOH	288,9	5,2			
$\pi$ - $\pi^*$	291,2	3,1				
7,7 GPa / 1500 °C	C=C	284,4	37	C=O COOH -OH C-O-C H <sub>2</sub> O	531,8 532,4 - - -	34,6 65,4 - - -
	Defeitos	284,5	28,8			
	sp <sup>3</sup> -C	285,1	25,3			
	C-O	-	-			
	C=O	287,1	0,9			
	COOH	288,9	5,1			
$\pi$ - $\pi^*$	291,1	3,2				

As ligações C=O parecem permanecer a 7,7 GPa talvez pela maior dificuldade dessa ligação se quebrar e se ligar a um hidrogênio, abrindo a ligação dupla e formando COOH.

Para temperaturas entre 300 e 900 °C observa-se alterações sucessivas nas ligações

do carbono e do oxigênio, indicando um reordenamento da estrutura com a eventual eliminação de compostos voláteis, quando possível.

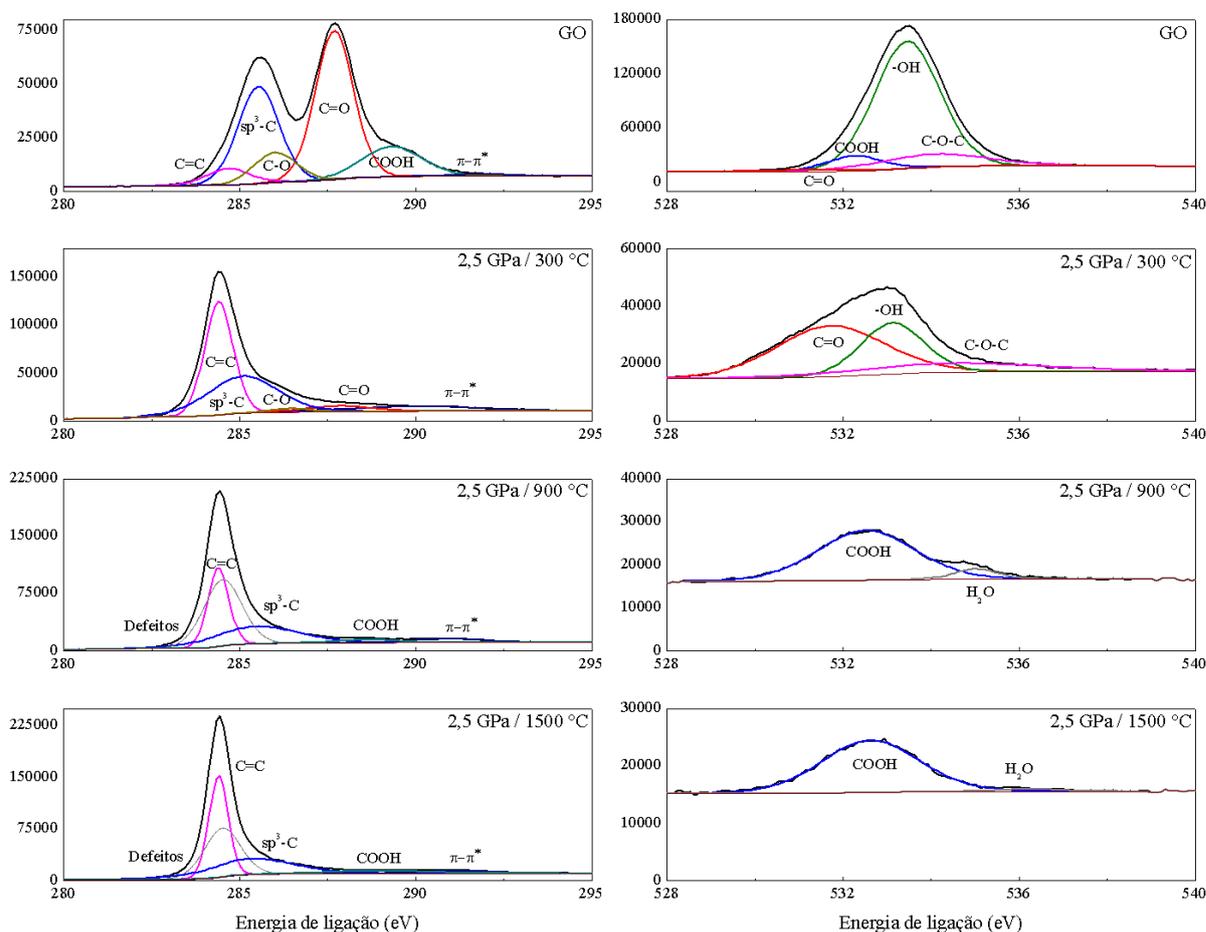


Figura 4.17: Espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s da amostra virgem e após processamentos em temperatura e pressão de 2,5 GPa. Note que as escalas verticais foram escolhidas de acordo com a intensidade das bandas.

O efeito da alta pressão impede a total volatilização das amostras. A pirólise e, conseqüente, quebra das ligações C-O em 900 °C contribui para as ligações do tipo COOH, através do rearranjo dos átomos, não observadas no processamento em 2,5 GPa e 300 °C.

De maneira geral, as análises de XPS são consistentes com os dados representados na figura 4.13, segundo os quais os processamentos em 7.7 GPa possuiriam uma relação  $\left(\frac{O}{C}\right)$  ligeiramente superior aos processamentos realizados em 2,5 GPa, uma vez que os mesmos parecem reter mais grupamentos oxigenados.

As amostras processadas em 900 °C para ambas as pressões apresentam uma banda extra, pontilhada e de cor cinza, identificada como “Defeitos”.

Estrade-Szwarcopf (2004) mostrou que ao se acompanhar a evolução de materiais gráfiticos submetidos a tratamentos mecânicos, químicos ou térmicos, seria necessário a

adição de um “pico de defeitos”.

Este novo pico seria mais largo e ligeiramente deslocado do pico relacionado às estruturas gráficas. Sua intensidade dependeria da consequência do tratamento realizado, que poderia criar ou destruir a ordenação cristalina. Essa banda implicaria que os átomos de carbono que contribuem para o espectro XPS C 1s estariam em dois estados diferentes [94].

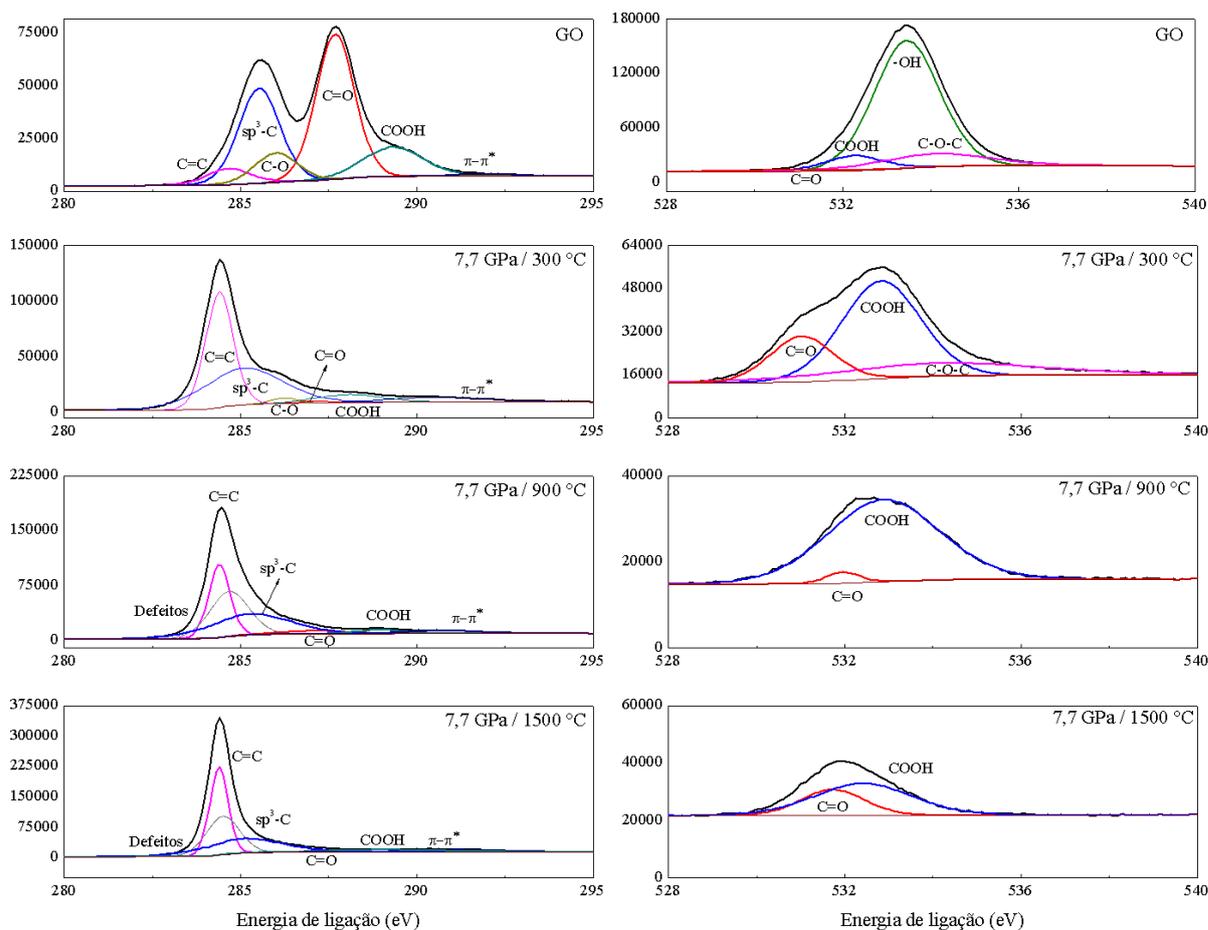


Figura 4.18: Espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s da amostra virgem e após processamentos em temperatura e pressão de 7,7 GPa. Note que as escalas verticais foram escolhidas de acordo com a intensidade das bandas.

No processamento em 2,5 GPa e 1500 °C não surpreende a presença de grupos carboxila, uma vez que como foi possível observar via micrografia, é provável que ocorra a coexistência entre folhas de GO reduzido e os grãos gráficas, havendo a possibilidade desses grupos químicos estarem anexados às bordas e espaços intercamadas da estrutura.

O processamento em 7,7 GPa e 1500 °C apresenta a banda correspondente a ligação C=C mais intensa em comparação com a apresentada para o processamento em 2,5 GPa à mesma temperatura.

Essa observação estaria em concordância com os difratogramas de raios X, segundo os

quais esse processamento seria o responsável por produzir a amostra com maior grau de cristalinidade e por consequência, menor concentração de defeitos estruturais.

Processamentos em altas pressões e altas temperaturas realizados em câmaras toroidais de grande volume, como os desse estudo, não permitem acompanhar o desenvolver do processo de pirólise, uma vez que as medidas são realizadas apenas *ex situ*. Dessa maneira é possível conhecer as características da amostra de partida e as características do produto resultante, e não os caminhos químicos que levaram a esse resultado.

Dentro desse contexto, o estudo publicado por Silva e colaboradores [66] procurou investigar as mudanças atômicas que ocorreram durante os processamentos em alta pressão.

A figura 4.19 apresenta a morfologia de lâminas de GO após simulação em 2700 °C à pressão ambiente, 2700 °C à 2,5 GPa e 2700 °C à 7,7 GPa.

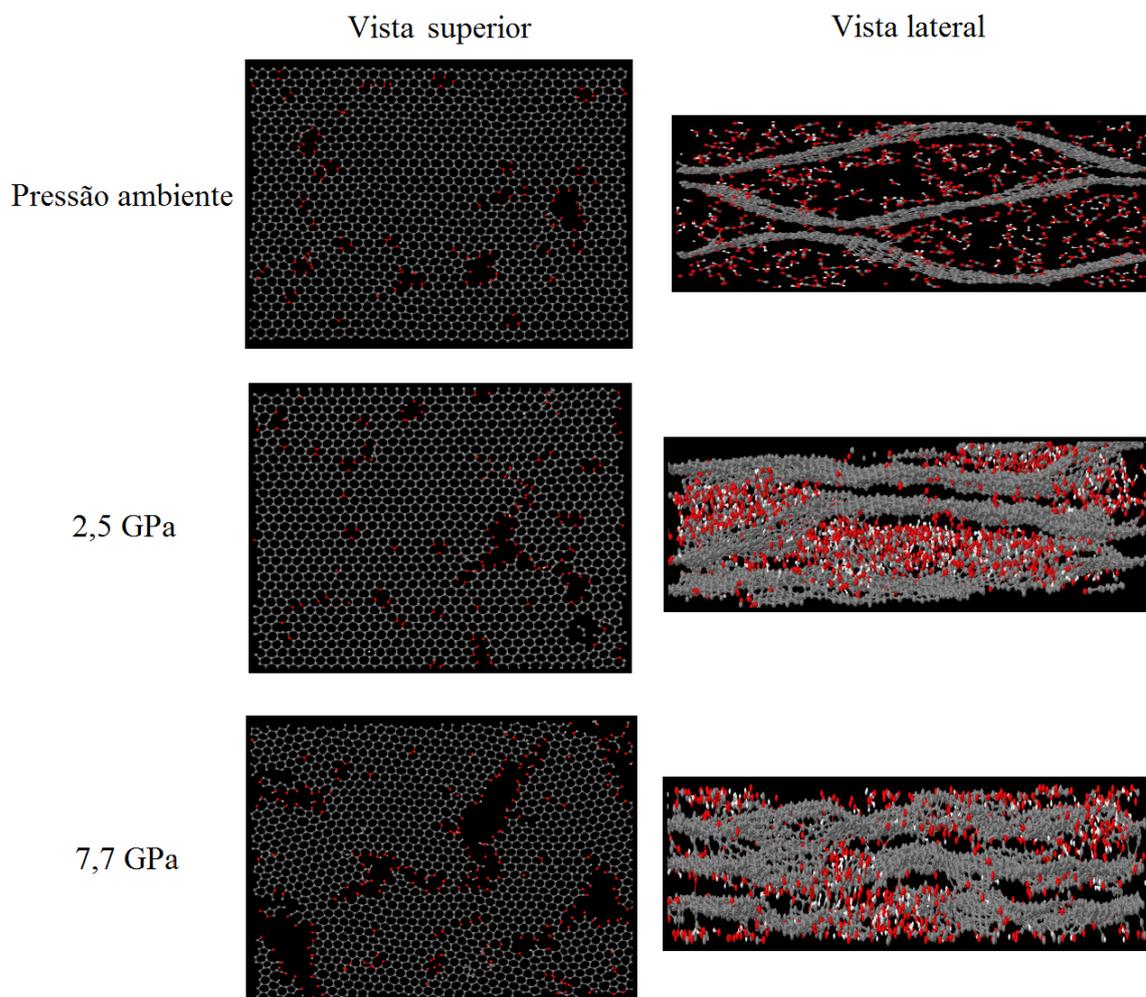


Figura 4.19: Morfologia das lâminas obtidas por meio de simulações em 2700 °C à pressão ambiente, 2,5 GPa e 7,7 GPa, em vista superior e lateral.

A simulação em alta temperatura à pressão ambiente resultou em defeitos com padrões

circulares, isolados uns dos outros, distribuídos pela superfície. Já em 7,7 GPa, a concentração de defeitos foi maior, gerando rupturas relativamente grandes na estrutura.

A simulação em 2,5 GPa apresenta um comportamento intermediário, com uma distribuição de grupos oxigenados semelhante à observada para pressão ambiente, porém com uma concentração de defeitos maior. Em uma primeira análise, esses resultados são consistentes com os dados experimentais, especificamente com as micrografias obtidas via MET, que indicaram de maneira similar, a ruptura da estrutura nos processamentos em 7,7 GPa responsável pelos microcristalitos grafíticos, e um estágio intermediário para o processamento em 2,5 GPa, em que havia a coexistência entre os microcristalitos e as folhas de GO reduzido.

Como se pode observar, à pressão ambiente ocorre uma grande formação de moléculas gasosas, às quais provocam a separação das lâminas que compõe a estrutura. Essa separação e a maior mobilidade das moléculas fazem com que os gases formados apresentem pouca interação com a estrutura sólida. Já nos processamentos em 2,5 GPa, a redução de volume promove uma maior interação entre as moléculas gasosas produzidas e a estrutura planar. Além disso, a pressão exercida pelos gases é capaz de produzir a difusão desses grupos, gerando regiões com grandes concentrações e conseqüentemente, forte degradação da estrutura carbônica. No processamento em 7,7 GPa, a formação e a difusão das moléculas são dificultadas em virtude do volume reduzido, fazendo com que esses grupos, em grande parte, permaneçam na estrutura, porém acumulados nas bordas.

A pressão exercida pelos gases formados e o processo de difusão desses grupos para as bordas, principalmente as bordas de defeitos no interior da estrutura carbônica, fazem com que as rupturas dos planos sejam intensificadas, e esse fenômeno é consistente com os resultados experimentais.

A ruptura nas bordas é condizente com a formação dos pequenos grãos observados por MET para 7,7 GPa (figura 4.14).

Em 2,5 GPa ainda existe certa mobilidade para a formação das moléculas gasosas, sendo que as mesmas não se encontram presas aos planos. Essas moléculas permanecem entre as camadas, sem energia suficiente para promover os “rasgos” nos planos grafênicos.

No processamento a 7,7 GPa, ocorrem essas rupturas, e os grupamentos oxigenados decoram os planos nas bordas, favorecendo os “rasgos”. Esse resultado, é consistente com as análises experimentais, que indicam que a liberação dos grupos oxigenados a pressões

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

---

elevadas promove “rasgos” na estrutura carbônica, privilegiando regiões menores altamente cristalinas, cujas bordas estariam decoradas por grupos carboxilas.

De modo geral, os resultados computacionais apresentaram boa concordância com as observações experimentais, servindo, inclusive, como uma referência para o entendimento dos processos em níveis atômicos que ocorrem durante os processamentos em APAT.

# Capítulo 5

## Conclusões

O presente trabalho teve por objetivo principal investigar o efeito da alta pressão no processo de redução térmica do GO. Os experimentos foram realizados na região de estabilidade termodinâmica do grafite e do diamante (2,5 e 7,7 GPa), visando avaliar a potencialidade de utilização do óxido de grafite como precursor para a síntese comercial de diamante.

Nos processamentos em altas pressões à temperatura ambiente as características químicas e estruturais do GO foram mantidas, indicando que as altas pressões não seriam capazes de promover as reações químicas necessárias para contribuir com a eliminação dos grupos oxigenados. Contudo, a redução do volume e conseqüente aproximação atômica pareceu favorecer certos tipos de ligações químicas, as quais contribuíram para o pequeno aumento observado nas distâncias interplanares.

Os processamentos em altas pressões e altas temperaturas resultaram em estruturas com características muito diferentes das apresentadas pelo GO virgem. O efeito da temperatura já começa a ser observado a partir de 300 °C, favorecendo a redução das distâncias interplanares. A influência da pressão foi igualmente significativa. Os resultados obtidos mostraram que a distância interplanar  $d_{002}$  para as amostras processadas em 2,5 GPa apresentaram uma redução partindo de 7,5 Å, valor registrado para a amostra de GO virgem, para 3,425 Å após a pirólise a 1500 °C, ainda superior ao do grafite típico (3,35 Å), caracterizando uma estrutura com perfil turbostrático. Já para a amostra processada a 7,7 GPa e 1500 °C, o valor de  $d_{002}$  atinge 3,351 Å, bem próximo ao valor esperado para uma estrutura gráfitica bem organizada. Assim, uma pressão mais elevada tenderia a eliminar os defeitos estruturais de forma mais eficiente.

Os resultados obtidos também sugerem que as modificações estruturais mais relevantes começaram a ocorrer para temperaturas acima de 900 °C para ambos os valores de pressão. A 900 °C foi observado um aumento anômalo da distância interplanar que pode estar relacionada à formação de moléculas voláteis. Essas moléculas ficariam aprisionadas entre as camadas da estrutura, aumentando as distâncias interplanares. Para temperaturas mais altas, as mesmas seriam liberadas, permitindo a diminuição da distância entre camadas e a organização da estrutura. Dessa forma, o processo de recristalização da estrutura gráfica parece começar para temperaturas acima de 900 °C.

Já o processamento realizado em alta temperatura à pressão ambiente em atmosfera não oxidante conduziu a formação de grandes folhas de GO reduzido com defeitos.

As micrografias obtidas corroboram essas observações. Na amostra processada em 2,5 GPa e 1500 °C foi possível observar a coexistência de folhas, correspondendo ao GO termicamente reduzido, e pequenos grãos, possivelmente gráficos, segundo as análises Raman e de difração de raios X. A coexistência dessas duas estruturas estaria relacionada ao grau relativamente baixo de cristalinidade dessa amostra e provavelmente indicaria o início da recristalização do grafite.

Já a amostra processada em 7,7 GPa e 1500 °C apresentou uma maior concentração de grãos gráficos, sugerindo que o processo de recristalização foi efetivo e compatível com os demais resultados experimentais obtidos. Não foi possível encontrar evidências de recristalização para a amostra processada à pressão ambiente.

O efeito da alta pressão foi o de diminuir o volume interplanar disponível, aumentando a difusão superficial e dificultando a liberação das moléculas gasosas; como resultado, grupos funcionais e defeitos se concentraram em regiões específicas, caracterizadas pelo desdramento local das folhas, levando a menores domínios gráficos.

Apesar da existência de domínios  $sp^3$  na estrutura do GO nenhuma evidência de formação de diamante foi observada nas condições termodinâmicas investigadas.

As simulações reativas de MD ajudaram a elucidar os mecanismos envolvidos nas transformações estruturais e as razões para as diferenças observadas.

## Perspectivas de trabalhos futuros

Durante a realização dos tratamentos térmicos executados nesse trabalho foi observada uma redução aparentemente abrupta da distância interplanar ao se atingir a temperatura de 200 °C. Seria interessante investigar esse comportamento de maneira mais detalhada, variando em valores menores a temperatura de tratamento térmico com o intuito de observar o comportamento do GO durante essa transição.

Além disso, seria interessante aumentar o tempo e as temperaturas de processamento para observar se as condições poderiam ou não favorecer a nucleação de diamante.

Outra possibilidade seria investigar as propriedades eletrônicas e/ou fotoluminescentes da estrutura recuperada através da técnica de APAT.

# Trabalhos relacionados à tese

## Artigo aceito para publicação

- Silva, A. F.; Christmann, A. M.; Costa, T. M. H.; Muniz, A. R.; Balzaretti, N. M. *Thermal annealing of graphite oxide under high pressure: an experimental and computational study*. Carbon, vol. 139, p. 1035-1047, 2018.

## Participação em Eventos

- V Taller de la AACr - Técnicas de Luz Sincrotrón y de Neutrones para la Caracterización de Materiales, 2016.
- VIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía, 2016.
- Apresentação de trabalho na modalidade pôster (Effect of high pressure and high temperature on graphite oxide) na XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, 2016.
- Apresentação de trabalho na modalidade pôster (Effect of high pressure and high temperature on graphite oxide) no XV Brazil MRS Meeting, 2016.
- Apresentação de trabalho na modalidade pôster (Effect of hydrogen in the formation of carbon nanostructures by pyrolysis at high pressures and high temperatures) no XIV Brazilian MRS Meeting, 2015.

# Referências

- [1] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, vol. 306, p. 666-669, 2004.
- [2] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *The rise of graphene*. Nature Materials, vol. 6, p. 183-191, 2007.
- [3] GEIM, A. K. *Graphene: status and prospects*. Materials Science, vol. 324, p. 1530-1534, 2009.
- [4] POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. *Graphene-based polymer nanocomposites*. Polymer, vol. 52, p. 5-25, 2011.
- [5] SCHNIEPP, H. C.; LI, J-L.; McALLISTER, M. J.; SAI, H.; ALONSO, M. H.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide*. J. Phys. Chem. B, vol. 110, p. 8535-8539, 2006.
- [6] PARK, S.; RUOFF, R. S. *Chemical methods for the production of graphenes*. Nature Nanotechnology, vol. 4, p. 217-224, 2009.
- [7] SONG, J.; YANG, J.; ZENG, J.; TAN, J.; ZHANG, L. *Graphite oxide film-modified electrode as an electrochemical sensor for acetaminophen*. Sens. Actuators B Chem., vol. 155, p. 220-225, 2011.
- [8] KUMAR, H. V.; WOLTORNIST, S. J.; ADAMSON, D. H. *Fractionation and characterization of graphene oxide by oxidation extent through emulsion stabilization*. Carbon, vol. 98, p. 491-495, 2016.

## Referências

---

- [9] PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; CARVALHO, F.; BALZARETTI, N. M.; GALLAND, G. B.; MOURA, C. S.; BASSO, N. R. S. *Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production*. Materials Research, vol. 20, p. 53-61, 2016.
- [10] SYDLIK, S. A.; JHUNJHUNWALA, S.; WEBER, M. J. *In vivo compatibility of graphene oxide with differing oxidation states*. ACS Nano, vol. 9, p. 3866-3874, 2015.
- [11] WEI, Z.; WANG, D.; KIM, S.; KIM, S.; HU, Y.; YAKES, M. K.; LARACUENTE, A. R.; DAI, Z.; MARDE, S. R.; BERGER, C.; KING, W. P.; HEER, W. A.; SHEEHAN, P. E.; RIEDO, E. *Nanoscale tunable reduction of graphene oxide*. Science, vol. 328, p. 1373-1377, 2010.
- [12] ROBINSON, J. T.; ZALALUTDINOV, M.; BALDWIN, J. W.; SNOW, E. S.; WEI, Z.; SHEEHAN, P. E.; HOUSTON, B. H. *Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices*. Nano Lett., vol. 8, p. 3441-3445, 2008.
- [13] ROBINSON, J. T.; PERKINS, F. K.; SNOW, E. S.; WEI, Z.; SHEEHAN, P. E. *Reduced graphene oxide molecular sensors*. Nano Lett., vol. 8, p. 3137-3140, 2008.
- [14] PUTZ, K. W.; COMPTON, O. C.; PALMERI, M. J.; NGUYEN, S. T.; BRINSON, L. C. *High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly*. Adv. Funct. Mater., vol. 20, p. 3322-3329, 2010.
- [15] GAO, W.; SINGH, N.; SONG, L.; LIU, Z.; REDDY, A. L. M.; CI, L.; VAJTAI, R.; ZHANG, Q.; WEI, B.; AJAYAN, P. M. *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films*. Nat. Nanotechnol., vol. 6, p. 496-500, 2011.
- [16] LOH, K. P.; BAO, Q.; EDA, G.; CHHOWALLA, M. *Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications*. Nat. Chem., vol. 2, p. 1015-1024, 2010.
- [17] DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W. *Carbocatalysis: heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry*. Chem. Sci., vol. 2, p. 1233-1240, 2011.
- [18] ROZADA, R.; PAREDES, J. I.; RODIL, S. V.; ALONSO, A. M.; TASCÓN, J. M. D. *Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization*. Nano Research, vol. 6, p. 213-233, 2013.

## Referências

---

- [19] ROZADA, R.; PAREDES, J. I.; LÓPEZ, M. J.; RODIL, S. V.; CABRIA, I.; ALONSO, J. A.; ALONSO, A. M.; TASCÓN, J. M. D. *From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration*. *Nanoscale*, vol. 7, p. 2374, 2015.
- [20] BUNDY, F. P.; BASSET, W. A.; WEATHERS, M. S.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K.; GONCHAROV, A. F. *The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994*. *Carbon*, vol. 34, p. 141-153, 1996.
- [21] YANG, C. C.; LI, S. *Size-dependent temperature-pressure phase diagram of carbon*. *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 1423-1426, 2008.
- [22] JENSEN, W. B. *The origin of the term allotrope*. *Journal of Chemical Education*, vol. 83, p. 838-839, 2006.
- [23] PIERSON, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Properties, processing and applications, Willian Andrew Publishing, Noyes, 1993.
- [24] VILLANUEVA, A. E. L. *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. Dissertação de mestrado em física, UFRGS, Porto Alegre RS, 2003.
- [25] FIELD, J. E. *The properties of natural and synthetic diamond*. Ed. London, p. 597-598, 1992.
- [26] PROPERTIES AND CHARACTERISTICS OF GRAHITE. Specialty materials, 2015. <http://poco.com/Portals/0/Literature/Semiconductor/IND-109441-0115.pdf>. Acesso em 10 de Julho de 2018.
- [27] SKURY, A. L. D. *The role of the graphitization degree on the high pressure-high temperature diamond synthesis*. *Diamond and Related Materials*, vol. 12, p. 1999-2002, 2002.
- [28] GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, J. Y. S. *Polypropylene/Graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing*. *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, p. 1162-1169, 2004.
- [29] RADOVIC, L. R. *Chemistry and physics of carbon*. A series of advances, vol. 29, 2004.
- [30] FRANKLIN, R. E. *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*. *Proc. Roy. Soc.*, vol. 209A, p. 196-218, 1951.

## Referências

---

- [31] FRANKLIN, R. E. *The Structure of Graphitic Carbons*. Acta Cryst., vol. 4, p. 253-261, 1951.
- [32] WARREN, B. E. *X-ray diffraction in random layer lattices*. Phys. Rev., vol. 59, p. 693-698, 1941.
- [33] BISCOE J.; WARREN, B. E. *An x-ray study of carbon black*. J. Appl. Phys., vol. 13, p. 364-371, 1942.
- [34] EMMERICH, F. G. *Modelo Granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C*. Tese de doutorado em física, Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, 1987.
- [35] SCHETINO Jr, M. A. *Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH*. Dissertação de mestrado em física, UFES, Vitória ES, 2004.
- [36] FREITAS, J. C. C. *Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais*. Tese de doutorado em física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro RJ, 2000.
- [37] BRODIE, B. C. *On the atomic weight of graphitic oxide*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., vol. 149, p. 249-259, 1859.
- [38] DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, vol. 39, p. 228-240, 2009.
- [39] STAUDENMAIER, L. *Method for the preparation of graphitic acid*. Ber. Dtsch. Chem. Ges., vol. 31, p. 1481-1487, 1898.
- [40] PEI, S.; CHENG, H. M. *The reduction of graphene oxide*. Carbon, vol. 50, p. 3210-3228, 2012.
- [41] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. *Preparation of graphitic oxide*. J. Am. Chem. Soc., vol. 80, p. 1339, 1958.

## Referências

---

- [42] ZHAO, J.; PEI, S.; REN, W.; GAO, L.; CHENG, H-M. *Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films*. ACS Nano, vol. 4, p. 5245-5252, 2010.
- [43] WU, Z-S.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; JIANG, C.; CHENG, H-M. *Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers*. Carbon, vol. 47, p. 493-499, 2009.
- [44] HIRATA, M.; GOTOU, T.; HORIUCHI, S.; FUJIWARA, M.; OHBA, M. *Thin-film particles of graphite oxide: high-yield synthesis and flexibility of the particles*. Carbon, vol. 42, p. 2929-2937, 2004.
- [45] KOVTYUKHOVA, N. I.; OLLIVIER, P. J.; MARTIN, B. R.; MALLOUK, T. E.; CHIZHIK, S. A.; BUZANEVA, E. V.; GORCHINSKIY, A. D. *Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations*. Chem. Mater., vol. 11, p. 771-778, 1999.
- [46] MAO, S.; PU, H.; CHEN, J. *Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress*. RSC Advances, vol. 2, p. 2643-2662, 2012.
- [47] HOFMANN, U.; HOLST, R. *Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, vol. 72, p. 754-771, 1939.
- [48] RUESS, G. *Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd)*. Monatsh. Chem., vol. 76, p. 381-417, 1946.
- [49] SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Z. *Graphite oxide: Structure of graphite oxide*. Anorg. Allg. Chem., vol. 369, p. 327-340, 1969.
- [50] NAKAJIMA, T.; MABUCHI, A.; HAGIWARA, R. *A new structure model of graphite oxide*. Carbon, vol. 26, p. 357-361, 1988.
- [51] NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. *Formation process and structure of graphite oxide*. Carbon, vol. 32, p. 469-475, 1994.
- [52] HE, H.; RIEDL, T.; LERF, A.; KLINOWSKI, J. *Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide*. J. Phys. Chem., vol. 100, p. 19954-19958, 1996.

## Referências

---

- [53] LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. *Structure of graphite oxide revisited*. J. Phys. Chem. B, vol. 102, p. 4477-4482, 1998.
- [54] LERF, A.; HE, H.; RIEDL, T.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. *<sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H MAS NMR Studies of Graphite Oxide and Its Chemically Modified Derivatives*. Solid State Ionics, vol. 101-103, p. 857-862, 1997.
- [55] BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. *Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering*. J. Phys. Chem. B, vol. 110, p. 22328-22338, 2006.
- [56] HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M.; LERF, A. *A new structural model for graphite oxide*. Chem. Phys. Lett., vol. 287, p. 53-56, 1998.
- [57] KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. *A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene*. AIP Advances, vol. 2, p. 32183, 2012.
- [58] McALLISTER, M. J.; LI, J-L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; ALONSO, M. H.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I. A. *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chem. Mater., vol. 19, p. 4396, 2007.
- [59] HU, Z.; CHEN, Y.; HOU, Q.; YIN, R.; LIU, F.; CHEN, H. *Characterization of graphite oxide after heat treatment*. New J. Chem., vol. 36, p. 1373-1377, 2012.
- [60] XU, L.; CHENG, L. *Graphite oxide under high pressure: a Raman spectroscopy study*. Journal of Nanomaterials, vol. 2013, p. 1-5, 2013.
- [61] TALYZIN, A. V.; SOLOZHENKO, V. L.; KURAKEVYCH, O. O.; SZABÓ, T.; DEKÁNY, I.; KURNOSOV, A. *Colossal pressure-induced lattice expansion of graphite oxide in the presence of water*. Angew. Chem. Int. Edit., vol. 47, p. 8268-8271, 2008.
- [62] TALYZIN, A. V.; SUNDQVIST, B.; SZABÓ, T.; DEKÁNY, I.; DMITRIEV, V. *Pressure-Induced Insertion of Liquid Alcohols into Graphite Oxide Structure*. J. Am. Chem. Soc., vol. 131, p. 18445-18449, 2009.
- [63] TALYZIN, A. V.; LUZAN, S. M. *Pressure-Induced Insertion of Liquid Acetone into the Graphite Oxide Structure*. J. Phys. Chem. C, vol. 114, p. 7004-7006, 2010.

## Referências

---

- [64] CEPPATELLI, M.; SCELTA, D.; TUCI, G.; GIAMBASTIANI, G.; HANFLAND, M.; BINI, R. *Lattice expansion of graphite oxide by pressure induced insertion of liquid ammonia*. Carbon, vol. 93, p. 484-491, 2015.
- [65] TALYZIN, A. V.; SZABÓ, T.; DEKÁNY, I.; LANGENHORST, F.; SOKOLOV, P. S.; SOLOZHENKO, V. L. *Nanocarbons by high-temperature decomposition of graphite oxide at various pressures*. J. Phys. Chem., vol. 113, p. 11279-11284, 2009.
- [66] SILVA, A. F.; CHRISTMANN, A. M.; COSTA, T. M. H.; MUNIZ, A. R.; BALZARETTI, N. B. *Thermal annealing of graphite oxide under high pressure: An experimental and computational study*. Carbon, vol. 139, p. 1035-1047, 2018.
- [67] PLIMPTON, S. *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*. Journal of Computational Physics, vol. 117, p. 1-19, 1995.
- [68] RAPAPORT, D. C. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [69] VILLANUEVA, A. E. L. *Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes*. Tese de doutorado em física, 2012, UFRGS, Porto Alegre RS.
- [70] TURATTI, A. M. *Materiais dúcteis de alta dureza obtidos no sistema Ti-B sob altas pressões e altas temperaturas*. Tese de doutorado em ciências dos materiais, 2015, UFRGS, Porto Alegre RS.
- [71] CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T. *General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, vol. 88, p. 163106, 2006.
- [72] STUART, B. *Modern Infrared Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [73] CONLEY, R. T. *Infrared Spectroscopy*. Allyn and Bacon, Boston, 1972.
- [74] MEDINA, M. A. P. *Efeito de altas pressões e temperaturas em aminoácidos*. Tese de doutorado em física, 2017, UFRGS, Porto Alegre RS.

## Referências

---

- [75] SCHERRER, P. *Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, vol. 2, p. 98-100, 1918.
- [76] CORRÊA, W. L. A. *Contribuição para a síntese de diamante com dopagens de boro, nitrogênio ou enxofre*. Tese de doutorado, 2004, UNICAMP, Campinas SP.
- [77] EINSTEIN, A. *Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light*. Ann. Phys. vol. 17, p. 132-148, 1905.
- [78] WAGNER, C. D. *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1980.
- [79] BRIGGS, D.; SEAH, M. P. *Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1983.
- [80] FAIRLEY, N.; CARRICK, A. *The CASA cookbook recipes for xps data processing*. Acolyte Science, 2005.
- [81] SINGH, G.; BOTCHA, V. D.; SUTAR, D. S.; TALWAR, S. S.; SRINIVASA, R. S. *Graphite mediated reduction of graphene oxide monolayer sheets*. Carbon, vol. 95, p. 843-851, 2015.
- [82] *Thermogravimetric Analysis (TGA): a beginner's guide*. PerkinElmer, Inc. 2010.
- [83] EIGLER, S.; DOTZER, C.; , HOF, F.; BAUER, W.; HIRSCH, A. *Sulfur species in graphene oxide*. Chem. Eur. J., vol. 19, p. 9490-9496, 2013.
- [84] TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. *Raman spectrum of graphite*. J. Chem. Phys., vol. 53, p. 1126-1230, 1970.
- [85] ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; PIRKLE, A.; WALLACE, R. M.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. *The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy*. Journal of physical chemistry C, vol. 115, p. 19761-19781, 2011.
- [86] JEONG, H. K.; LEE, Y. P.; JIN, M. H.; KIM, E. S.; BAE, J. J.; LEE, Y. H. *Thermal stability of graphite oxide*. Chemical Physics Letters, vol. 470, p. 255-258, 2009.

## Referências

---

- [87] PERIASAMY, A.; MURUGANAND, S.; PALANISWAMY, M. *Vibrational studies of  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NaHSO_4$  and  $KHSO_4$  crystals*. J. Chem., vol. 2, p. 981-989, 2009.
- [88] DAEMS, N.; SHENG, X.; VANKELECOM, I. F. J.; PESCARMONA, P. P. *Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. J. Mater. Chem. A, v. 2, p. 4085, 2014.
- [89] HOLLANDER, A.; KROPKE, S. *Polymer surface treatment with  $SO_2$ -containing plasmas*. Plasma Processes and Polymers, vol. 7, p. 390-402, 2010.
- [90] KWAN, Y. C. G.; NG, G. M.; HUAN, C. H. A. *Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum*. Thin Solid Films, vol. 590, p. 40-48, 2015.
- [91] YANG, Z.; YAO, Z.; LI, G.; FANG, G.; NIE, H.; LIU, Z.; ZHOU, X.; CHEN, X.; HUANG, S. *Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction*. ACS Nano, vol. 1, p. 205-211, 2012.
- [92] EMMERICH, F. G. *Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons*. Carbon, vol. 33, p. 1709-1715, 1995.
- [93] SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DEKANY, I. *Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides*. Chem. Mater., vol. 18, p. 2740-2749, 2006.
- [94] ESTRADA-SZWARCKOPF, H. *XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak*. Carbon, vol. 42, p. 1713-1721, 2004.