

**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**ESTUDO DE GRAFENO E APLICAÇÃO EM
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS PARA AUMENTO DA
EFICIÊNCIA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

**Autor: Luiz Henrique Xavier da Silva
Orientadora: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF
2016**



LUIZ HENRIQUE XAVIER DA SILVA

**ESTUDO DE GRAFENO E APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS PARA
AUMENTO DA EFICIÊNCIA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2016**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Silva, Luiz Henrique Xavier..

Título da Monografia: Subtítulo / Luiz Henrique Xavier da Silva.

Brasília: UnB, 2016. 63 p. : il. ; 27,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2016. Orientação: Maria Del Pilar Hidalgo
Falla

1. Grafeno. 2. Células Fotovoltaicas. 3. Caracterização Estrutural. 4.
Caracterização Elétrica. 5. Eficiência. I. Falla, Maria Del Pilar. II. Estudo de
Grafeno e Aplicação em Células Fotovoltaicas para Aumento da Eficiência
de Condutividade Elétrica.

CDU Classificação



ESTUDO DE GRAFENO E APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS PARA AUMENTO DA EFICIÊNCIA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Luiz Henrique Xavier da Silva

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 08/12/2016 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, UnB/FGA
Orientadora

Dr. Emerson Roberto Santos, Escola Politécnica da USP
Membro Convidado

Prof Dr. José Camargo da Costa, Faculdade de Tecnologia da UnB
Membro Convidado

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela energia, força e coragem.

Agradeço à minha família, meus pais e meu irmão que, com muito carinho, me apoiaram, ajudaram, cobraram e incentivaram durante todo o curso de engenharia.

Agradeço à professora orientadora Dra. Maria Del Pilar, pela paciência na orientação, incentivo e tempo dedicado nos ensinamentos durante a realização do trabalho.

Agradeço ao apoio do Dr. Márcio Talhavini, do Laboratório de Criminalística da Polícia Federal, pela disposição e ajuda nas análises, necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço aos técnicos e seguranças pela amizade e paciência demonstrada na utilização dos laboratórios em horários incomuns.

Agradeço a todos os colegas de sala e professores do curso de Engenharia da UnB Gama, que forneceram bons ensinamentos durante cada etapa do curso.

"Treine enquanto eles dormem, estude enquanto eles se divertem, persista enquanto eles descansam, e então, viva o que eles sonham." Rey B. Tuner

RESUMO

Devido às estiagens, questões ambientais e iminente esgotamento de fontes não renováveis, o interesse por fontes alternativas de energia tem sido gradualmente expandido nos últimos anos. Nesse sentido, sistemas capazes de transformar radiação solar em energia elétrica têm recebido contribuições no sentido do aumento de sua eficiência. O presente trabalho aborda o estudo de grafeno para aplicação como condutor elétrico em células fotovoltaicas. O projeto está em curso desde o ano de 2011 no Laboratório de Nanotecnologia (LAB. N-TEC) da Universidade de Brasília, *campus* Gama e visa o estudo e aplicação de materiais nanoestruturados no avanço de tecnologias, em parceria com o Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal DF (DPF-DF). Atualmente utiliza-se nanotubo de carbono como material semiconductor em células fotovoltaicas no LAB N-TEC e neste trabalho são apresentados resultados que visam à comparação com as propriedades elétricas de nanopartículas de grafeno. Foram utilizados o grafeno comercial Sigma (1mg/1ml) e grafeno proveniente da síntese química de grafite. Foram abordados métodos de caracterização estrutural para o estudo das propriedades dos três tipos de grafeno, tais como, difração de Raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman (LRS) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a aplicação de grafeno em células fotovoltaicas, será utilizado um equipamento de caracterização elétrica onde será medida a condutividade elétrica, e posteriormente comparada à eficiência do material nanotubo de carbono aplicado às células fotovoltaicas.

Palavras-chave: Grafeno. Células Fotovoltaicas. Caracterização Estrutural. Caracterização Elétrica. Eficiência.

ABSTRACT

Because the lack of rains, environment and imminent depletion of non-renewable sources, interest in alternative energy sources have been gradually expanded in recent years. In this sense, systems capable of turning sunlight into electricity have received contributions towards increasing its efficiency. This work describes the study of graphene for use as an electrical conductor in solar cells. The project has been ongoing since the year 2011 in Nanotechnology Laboratory (LAB. N-TEC) of the University of Brasilia, *campus* Gama and aims the study and application of nanostructured materials in advancing technologies, also in partnership with the Criminalistics Laboratory of Federal Police Department DF (DPF-DF). Currently carbon nanotube is used as semiconductor material in photovoltaic cells in LAB N-TEC, and in this monograph are presented results aimed at comparison with the electrical properties of graphene nanoparticles. Were used pure commercial grapheme Sigma (1mg/1ml) and graphene from chemical synthesis of graphite. Structural characterization methods were discussed to the study of the properties of the three types of graphene, such as diffraction of x-rays (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy (LRS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For applying graphene in photovoltaic cells, an electrical characterization equipment where it is measured the electrical conductivity were used, and then compared to carbon nanotube materials effectively applied to photovoltaic cells.

Keywords: Graphene. Photovoltaic cells. Structural characterization. Electric characterization. Efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípio de funcionamento de células fotovoltaicas com silício dopado. (NASCIMENTO, 2004)	17
Figura 2. Componentes básicos de uma célula fotovoltaica.	20
Figura 3. Hibridização dos átomos de carbono. (Usberco et al, 2002).	21
Figura 4. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno. (ZARBIN et al, 2013).	22
Figura 5. Representação esquemática de nanotubos de carbono segundo o número de paredes. A) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNTs); B) nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNTs); C) nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNTs). Fonte: THOMAS <i>et al</i> , 2013. ...	23
Figura 6. Funcionalização do NTC: (a) abertura de extremidades; (c) grupos funcionais. Fonte: MAI, 2011	24
Figura 7. Imagem de um SWCNT funcionalizado. Fonte: FALLA <i>et al</i> , 2013.	24
Figura 8. Estrutura cristalina do grafeno: átomos de carbono localizados numa rede hexagonal. Fonte: ZARBIN <i>et.al</i> , 2013	25
Figura 9. Espectro no Infravermelho de Grafeno, Óxido de Grafeno, Grafite e Grafeno Modificado. Fonte: TANG <i>et al</i> , 2012	26
Figura 10. Difratoograma de Raios-X de óxido de grafeno reduzido à grafeno. Fonte: KUMAR <i>et.al</i> , 2013.	27
Figura 11. Difratoograma de Raios-X de Óxido de Grafite, Óxido de Grafeno e Grafite. Fonte: DREWNIAK <i>et.al</i> , 2016.	27
Figura 12. Divisão por partes de um microscópio de varredura. Fonte: ARAUJO, 2015	28
Figura 13. Porta amostra para análise no MEV aproximado. Fonte: ARAUJO, 2015	28
Figura 14. Diagrama das rotas utilizadas para obtenção de grafeno. Rota 1 segue o modelo de Hummers; rota 2 segue tratamento térmico de óxido de grafeno comercial	31
Figura 15. Diagrama de rota do método de Hummers <i>et al</i> (1958) – Óxido de Grafite. Fonte: DOMINGES, 2013, p.3.	31
Figura 16. Acido Sulfúrico e Peróxido de Hidrogênio Utilizados na Etapa de Síntese Química de Grafite em Pó	32
Figura 17. Mistura Após Processo de Sonificação.	32
Figura 18. A) Sistema de Filtragem à Vácuo da Suspensão; B) Suspensão de Óxido de Grafite	33
Figura 19. Diagrama de rota do método de Hummers <i>et al</i> (1958) – Óxido de Grafeno. Fonte: DOMINGES, 2013, p.3.	33
Figura 20. A) Branho Ultrassônico; B) Processo de Centrifugação; C) Fase Líquida e Fase Sólida ...	34
Figura 21. Diagrama de rota do método de Hummers <i>et al</i> (1958) – Grafeno Fonte: DOMINGES, 2013, p.3.	34
Figura 22. Radiação Ultra Violeta em Contato com Óxido de Grafeno Dissolvido em Agua Destilada	35
Figura 23. Forno utilizado para redução térmica do óxido de grafeno standard	35

Figura 24. a) Óxido de Grafeno Reduzido Termicamente a 800 °C por um Tempo de 45 Minutos em Ambiente de Nitrogênio Inerte. (b) Óxido de Grafeno Reduzido Termicamente a 1000 °C por um Tempo de 1 Minuto em Ambiente de Nitrogênio Inerte	36
Figura 25. Equipamento de Microscopia de Varredura disponível na Policia Federal	37
Figura 26. Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho	38
Figura 27. Equipamento de Espectroscopia Raman disponível na Policia Federal	39
Figura 28. Espectroscopia no infravermelho do grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite	41
Figura 29. Micrografia das partículas de grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite	42
Figura 30. Difratoograma de Raios-X do grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite	42
Figura 31. Espectro Raman de grafite padrão (micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite)	43
Figura 32. Espectroscopia no infravermelho de óxido de grafite pelo método de Hummers	44
Figura 33. Difratoograma de Raios-X do Óxido de Grafite Gerado pelo Método de Hummers.....	44
Figura 34. Espectroscopia no infravermelho do óxido de grafeno desenvolvido pelo autor	45
Figura 35. Espectroscopia no infravermelho do grafeno desenvolvido pelo autor	45
Figura 36. Espectro Raman de Grafeno desenvolvido pelo autor	46
Figura 37. Espectro Raman de Grafeno. Fonte: Yan <i>et.al</i> , 2011	46
Figura 38. Difratoograma de Raios-X de Grafeno - D	47
Figura 39. Micrografia das Partículas de Grafeno - D.....	47
Figura 40. Espectroscopia no infravermelho do grafeno padrão (1mg/1ml de agua).....	48
Figura 41. Espectro Raman de Grafeno padrão (1mg/1ml de água).....	48
Figura 42. Espectro no infravermelho para NTC de parede múltipla funcionalizado.....	49
Figura 43. Espectro Raman para Nanotubo de Carbono Funcionalizado e Não Funcionalizado	50
Figura 44. Caracterização Elétrica V x I e R x I do Grafeno desenvolvido pelo autor	51
Figura 45. Caracterização Elétrica V x I e R x I do Grafeno Padrão Sigma-Aldrich (1mg/1ml).....	51
Figura 46. Caracterização Elétrica V x I e R x I. a) Nanotubo de Parede Simples (SWNTC); b) Nanotubo de Paredes Múltiplas (MWNTC).....	50
Figura 47. Espectro no Infravermelho do Óxido de Grafeno Padrão	58
Figura 48. Difratoograma de Raios-X do Óxido de Grafeno Padrão	59
Figura 49. Espectro no Infravermelho do Óxido de Grafeno Padrão Tratado Termicamente a 1000 °C por 45 Minutos.....	59
Figura 50. Espectro no Infravermelho do Óxido de Grafeno Padrão Tratado Termicamente a 1100 °C por 3 Minutos em Ambiente de Nitrogênio Inerte.....	60
Figura 51. Espectro Raman do Óxido de Grafeno Padrão tratado à 1100 °C por 3 Minutos em Ambiente de Nitrogênio Inerte.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Participação das fontes de oferta de energia primária no Brasil em 2004. (BEN/MME (2005, p.21)).	15
Tabela 2. Participação das fontes de oferta de energia primária no Brasil em 2014. (REB/MME (2015, p.4)).	15
Tabela 3. Propriedades de nanocargas. (FERREIRA (2012, p. 7))	25
Tabela 4. Propriedades de nanocargas – outra análise. (DOMINGUES (2013, p. 9)).	26
Tabela 5. Métodos de Caracterização Estrutural	29
Tabela 6. Tempo de forno e temperatura utilizada para o método da rota 2.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- D – Desenvolvido Pelo Autor
- BEN – Balanço Energético Nacional
- DPF-DF – Departamento de Policia Federal do Distrito Federal
- DRIFT – *Diffuse Reflectance*
- DRX – Difração de Raios-X
- DWCNTs – *Doublewalled Carbon Nanotubes*
- FGA – Faculdade Gama
- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- GO – Óxido de Grafeno
- HATR – *Horizontal Attenuated Total Reflectance*
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change
- LRS - Espectroscopia de Espalhamento Raman
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MME – Ministério de Minas e Energia
- MWCNTs – *Multiwalled Carbon Nanotubes*
- OG – Óxido de Grafite
- REB – Relatório Energético Brasileiro
- rGO – Óxido de Grafeno Reduzido
- STANDARD* – Padrão
- SWCNTs – *Single-walled Carbon Nanotubes*
- TCC – Trabalho de Conclusão de Curso

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. APRESENTAÇÃO	14
1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	14
1.3 JUSTIFICATIVA	16
1.4. OBJETIVOS	18
1.4.1. Objetivo Geral	18
1.4.2. Objetivos Específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. CELULAS FOTOVOLTAICAS	19
2.2. CARBONO	21
2.3. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DERIVADOS DO GRAFITE	22
2.3.1. Nanotubos de Carbono	22
2.3.1.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	23
2.3.2. Grafeno	24
2.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1. OBTENÇÃO DE GRAFENO	30
3.1.1. Síntese Química do Grafeno (Rota 1)	31
3.1.1.1. Obtenção de Óxido de Grafite	31
3.1.1.2. Obtenção de Óxido de Grafeno	33
3.1.1.3. Obtenção de Grafeno	34
3.1.2. Síntese Química do Grafeno a Partir do Óxido de Grafeno Comercial (Rota 2)	35
3.2. OBTENÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO	36
3.3. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS	37
3.3.1. Microscopia de Varredura (MEV)	37
3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	37
3.3.2.1. Amostras Líquidas	38
3.3.2.2. Amostras Sólidas	38
3.3.3. Espectroscopia Raman	39
3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)	40
3.3.5 Caracterização Elétrica	40

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS	41
4.1.1. Grafite Padrão	41
4.1.2. Óxido de Grafite - D pelo Método de Hummers.	43
4.1.3. Óxido de Grafeno - D	44
4.1.4. Grafeno - D	45
4.1.5. Grafeno Padrão (1mg/1ml).....	48
4.1.6. Nanotubo de Carbono.....	49
4.2. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS	50
4.2.1. Grafeno Padrão Sigma-Aldrich (1mg/1ml) e Grafeno - D.....	50
4.2.2. Nanotubo de Carbono de Paredes Simples e Paredes Múltiplas.....	51
5. CONCLUSÃO	53
Referências Bibliográficas	54
ANEXOS	58

1. INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

O presente trabalho é uma monografia (TCC 2) a ser submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

O trabalho foi separado em capítulos: o capítulo 1 consiste na introdução do trabalho; o capítulo 2 é composto pela revisão bibliográfica; o capítulo 3 expõe os procedimentos experimentais realizados no trabalho; o capítulo 4 é composto pelos resultados conquistados e sua posterior discussão e o capítulo 5 remete á conclusão.

1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Nos últimos 16 anos, principalmente a partir da ratificação do protocolo de Kyoto em 15 de março 1999 e a entrada em vigor no ano de 2005, no qual foi discutida a mudança climática e definidas metas de redução de emissões, o interesse pelo uso de fontes limpas e renováveis de energia com baixo impacto ao meio ambiente tem aumentado.

Outros motivos que têm levado ao processo de desenvolvimento de sistemas sustentáveis de geração de energia elétrica são o barateamento dos recursos, assim como pressões políticas e sociais e o esgotamento de fontes fósseis.

O IPCC (2014) no seu Quinto Relatório de Avaliação de Mudanças Climáticas afirma que o aumento do volume de problemas na saúde humana, impactos negativos sobre a produção agrícola, precipitação e derretimento de neve e gelo, mudança de distribuição geográfica de espécies terrestres, aquáticas e marinhas tem acontecido por mudanças climáticas.

Conforme Galdino (1999, p.17) “com o provável esgotamento das reservas mundiais de petróleo, a alteração da matriz energética por utilização de fontes renováveis, em grande escala, representa o grande desafio mundial do século XXI.”

As tabelas 1 e 2 mostram a participação de fontes de oferta de energia renováveis e não-renováveis na matriz energética brasileira em 2004 e 2014 respectivamente.

Tabela 1 - Participação das fontes de oferta de energia primária no Brasil em 2004.

Renováveis	%	Não-renováveis	%
Hidroeletricidade	14,4	Petróleo	39,1
Cana-de-açúcar	13,5	Gás natural	8,9
Lenha e carvão vegetal	13,2	Carvão mineral	6,7
Outras	2,7	Nuclear	1,5
Total	43,9	.	56,1

Fonte: BEN/MME (2005, p.21).

Tabela 2 - Participação das fontes de oferta de energia primária no Brasil em 2014

Especificação	Mil tep		14/13 %	Estrutura %	
	2013	2014		2013	2014
Não Renovável	176.468	185.100	4.9	59,6	60,6
Petróleo e Derivados	116.500	120.327	3.3	39,3	39,4
Gás Natural	37.792	41.373	9.5	12,8	13,5
Carvão Mineral e Derivados	16.478	17.551	6.5	5,6	5,7
Urânio (Usos) e Derivados	4.107	4.036	-1.7	1,4	1,3
Outras Não-Renováveis	1.592	1.814	13.9	0,5	0,6
Renovável	119.833	120.489	0.5	40,4	39,4
Hidráulica e Eletricidade	37.093	35.019	-5.6	12,5	11,5
Lenha e Carvão Vegetal	24.580	24.728	0.6	8,3	8,1
Derivados da Cana-de-Açúcar	47.601	48.128	1.1	16,1	15,7
Outras Renováveis	10.559	12.613	19.5	3,6	4,1
Total	296.301	305.589	3,1	100,0	100,0

Fonte: REB/MME (2015, p.4).

A partir da comparação entre a tabela 1 e a tabela 2, com informações espaçadas em 10 anos, o Brasil não tem mostrado com clareza em sua matriz

energética, o interesse na substituição de fontes não renováveis por fontes renováveis, visto que, em 2004 as fontes renováveis correspondiam a 43,9% em comparação a 39,4% em 2014 (diminuição de 4,5%), porém este conceito tende a ser mudado a partir do momento que fontes de energia provenientes do petróleo e derivados estejam saturadas.

Também é importante observar, que mesmo com diminuição da participação de fontes de energias renováveis na matriz energética brasileira, houve um aumento de 1,4% da participação de “outras renováveis”, que incluem, por exemplo, o uso de energia fotovoltaica.

1.3. JUSTIFICATIVA

Ribeiro (2012, p.1) afirma que, “áreas remotas onde há dificuldade de instalação de meios centralizados de distribuição de energia devido a fatores econômicos e ambientais, são lugares propícios para a instalação de fontes alternativas de energia”.

Entre 2000 e 2010 as emissões de gases poluentes cresceram mais rapidamente que na década anterior e hoje, a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera é a mais alta desde os últimos mil milênios, fazendo com que a previsão de aumento da temperatura média global seja de 5°C até o ano de 2100. (IPCC, 2014)

É de conhecimento que o aumento da temperatura se dá pelo aumento da incidência de radiação solar, logo, contribui como importante matéria prima para o emprego de painéis de conversão fotoelétrica.

O Brasil possui um alto índice de radiação solar, principalmente na região do semi-árido nordestino, onde estão os melhores índices, com valores típicos de 1.752 a 2.190 kWh/m², por ano de radiação incidente. Isto coloca o Nordeste entre outras regiões do Brasil em posição de destaque em relação às demais regiões do mundo com maior potencial de energia solar. (PACHECO, 2006, p.7).

Segundo Pinho *et al.* (2014), a radiação solar quando medida no eixo perpendicular à direção de propagação de raios solares, é de 1.367W/m². Considerando o raio médio da terra como 6.371km, encontramos um valor total de 174 TW (tera - 10¹²) de potencia total.

O Brasil possui uma localização em faixa de latitude, que permite uma maior

incidência de radiação solar que os países do hemisfério norte.

As células fotovoltaicas como alternativas para geração de energia elétrica sustentável a partir da energia da luz do sol é geralmente produzida utilizando o silício dopado (como exemplo fósforo N e boro P) como material semiconductor elétrico.

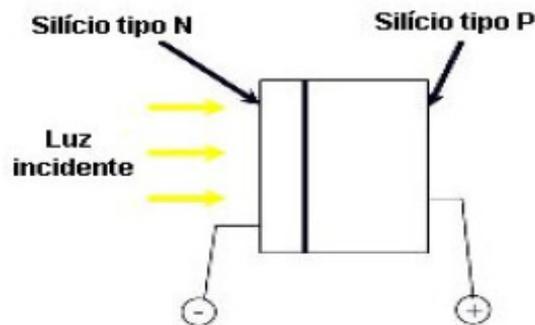


Figura 1 - Princípio de funcionamento de células fotovoltaicas com silício dopado. Fonte: NASCIMENTO, 2004

Há uma hipótese de que o grafeno, material de uma única camada desenvolvido a partir do grafite, por ter dimensões em escala nano métrica e estrutura atômica hexagonal formando uma folha plana, possui características condutoras melhor que o silício comumente usado.

O fóton que atinge a camada de grafeno excita mais elétrons que o comum a outros materiais utilizados atualmente de forma comercial, assim, o grafeno torna-se um elemento promissor na conversão de energia solar, não obstante, seu desenvolvimento e posterior acréscimo de eficiência são desafios atuais.

Segundo Tielrooij *et al.* (2012) em seu experimento, grande parte dos materiais, um fóton absorvido gera um elétron, entretanto no caso do grafeno, um fóton absorvido é capaz de produzir mais elétrons excitados e, portanto, gerar sinais elétricos de maior intensidade. Foi verificado que os fótons de alta energia, como violeta, são transformados em um número maior de elétrons excitados do que fótons de baixa energia, como infravermelho. A correspondência observada entre a energia do fóton e o número de elétrons excitados gerados, mostra que o grafeno converte a luz em eletricidade com elevada eficiência.

Para Neto (2011), quanto às características ópticas, o grafeno absorve pouca luz, cerca de 2 a 3% da luz incidente, ou seja, ele trata-se de um material tipicamente transparente. Mas ainda faz dele um semiconductor, podendo ser aplicado em células fotovoltaicas.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é estudar a aplicação de grafeno na otimização do funcionamento de células fotovoltaicas

1.4.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o grafeno a partir do grafite em pó.
- Reduzir óxido de grafeno (GO) à grafeno puro por métodos térmicos.
- Caracterizar o grafeno por meio de difração de Raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman (LRS) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
- Comparar os desempenhos de grafeno e nanotubo de carbono quando aplicado às células fotovoltaicas
- Realizar análises de condutividade elétrica com os grafenos, utilizando um equipamento de caracterização elétrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Edmond Bequerel observou, em 1839, que nos extremos de um material semicondutor (foi utilizado o selênio), devido à incidência de luz, surge uma diferença de potencial elétrico (NASCIMENTO, 2004).

Partindo deste princípio, observou-se que as células fotovoltaicas possuem a capacidade de transformar a radiação solar em energia elétrica diretamente, ou seja, possui a capacidade de transformar os fótons que compõem a luz solar em energia cinética para os elétrons livres, gerando assim corrente elétrica, chamado também de efeito fotovoltaico. As células fotovoltaicas são consideradas sistemas de produção de energia limpa.

Um dos primeiros agentes impulsionadores do desenvolvimento da tecnologia de células fotovoltaicas, foi a crise do petróleo de 1973, onde países membros da OPEP aumentaram o preço dos barris de petróleo, em contrapartida ao apoio dos Estados Unidos à Israel, durante a Guerra de Yom Kipur. Diversos governos iniciaram investimentos em direção ao progresso de tecnologias renováveis, entre elas, as células fotovoltaicas.

Segundo Nascimento (2004), as células fotovoltaicas ainda não possuem grande aplicação na geração direta de eletricidade devido a custos elevados de produção. E é baseado nessa premissa, que neste trabalho é proposto o estudo de grafeno como condutor em células fotovoltaicas, para o aumento de sua eficiência e consequente diminuição de custo.

Materiais nanoestruturados são aqueles considerados entre 1 e 100 nanômetros (10^{-9}).

De acordo com Pinho *et al* (2014), células de silício de uso comum, possuem tensão de aproximadamente 0,5 a 0,8 V. Para o aumento dessa tensão e consequente aumento de potência máxima, as células fotovoltaicas são instaladas em série de aproximadamente 36 células, gerando um total de 16 V considerando perdas por efeito *Joule*, já que as tensões de cada unidade são somadas e a corrente se mantém a mesma. A potência máxima de um módulo de células fotovoltaicas é definida medindo-se a tensão em circuito aberto (terminais abertos sem carga), e a corrente em modo de curto circuito (terminais fechados sem carga). A irradiância de radiação solar e a temperatura na célula implicam em uma variação

na potência máxima do módulo solar. Quanto mais baixa a temperatura na célula (afetado diretamente pela temperatura ambiente) e quanto maior a radiação solar medida em W/m^2 , maior será a corrente e tensão que fluem pelas células e, portanto maior a potencia.

Outra forma de conseguir uma potencia máxima adequada para aplicação comercial, se dá conectando células fotovoltaicas em paralelo, dessa forma, os valores de correntes de cada unidade de células é somada e a tensão se mantém constante. Porém, ainda segundo Pinho *et al* (2014), esse modo de conexão pode causar sombreamento em células inferiores, fazendo com que haja perda de radiação incidente.

As células fotovoltaicas geralmente são compostas basicamente de um substrato de vidro ou plástico, um ânodo (geralmente ITO), um cátodo (geralmente Alumínio), um absorvente de fótons (corante) e uma camada ativa de condução elétrica (geralmente um semicondutor com o Silício).

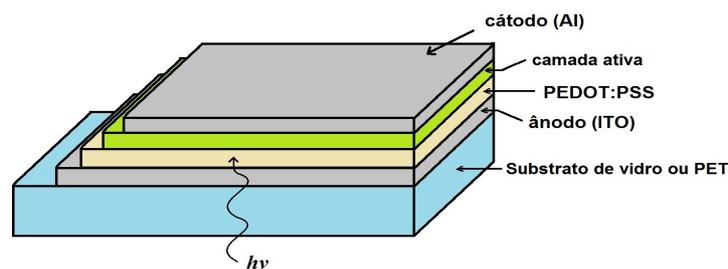


Figura 2 – Componentes básicos de uma célula fotovoltaica.

Segundo Fiorentino e Seraphim, a eficiência de uma célula fotovoltaica pode ser calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\eta = \frac{P_{max}}{A \times G}$$

Onde: P_{max} : Potencia máxima do sistema;

A: Area da face ativa do sistema; e

G: Irradiância às quais foram submetidos os módulos para obter a potência máxima.

Apesar de todos os avanços tecnológicos, um módulo de células fotovoltaicas em série, geralmente não ultrapassa 15% de eficiência. Em células que utilizam material semicondutor em dimensões nanométricos, geralmente possuem eficiência menor, visto que sua área de superfície para transporte de elétron também é menor.

2.2. CARBONO

O carbono é o quarto elemento químico mais abundante no Universo, atrás apenas do hidrogênio, hélio e oxigênio. O carbono possui grande habilidade de formar cadeias, ligando-se com ele mesmo ou com outros elementos químicos, já que possui 4 elétrons livres na camada de valência, podendo fazer até 4 ligações com outros átomos.

O carbono admite 3 tipos de hibridização de orbitais s e p (interpenetração de dois orbitais atômicos, que dá origem a um orbital molecular) e estas podem se dar de forma linear, quando pertencem ao mesmo eixo (sigma - σ), ou de forma paralela, quando pertencem a eixos paralelos (pi - π)

A hibridização sp^3 ocorre quando o carbono apresenta duas ligações sigma e duas ligações pi. A hibridização sp^2 ocorre quando o carbono apresenta três ligações sigma e uma ligação pi. A hibridização sp ocorre quando o carbono apresenta quatro ligações sigma.

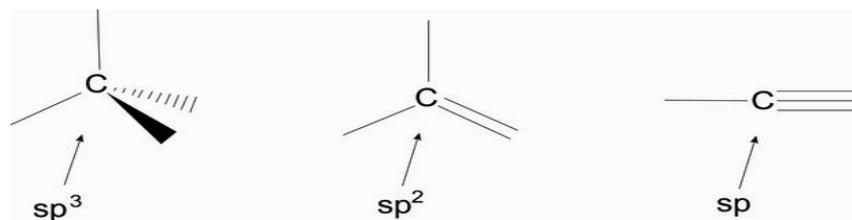


Figura 3 – Hibridização dos átomos de carbono. Fonte: Usberco *et al*, 2002.

O número atômico do carbono é 6 e a sua configuração eletrônica é: K = 2 e L = 4. O átomo de carbono tem a capacidade de estabelecer quatro ligações covalentes, que podem ser ligações simples, duplas e triplas. Pode estabelecer ligações fortes a outros átomos de carbono e, assim, criar cadeias longas e ramificadas ou em anéis. (BARBOSA, 2004)

O carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas, tais como: grafite, diamante, fulereno, nanotubo de carbono e grafeno, cada qual apresenta uma estrutura cristalina bem definida.

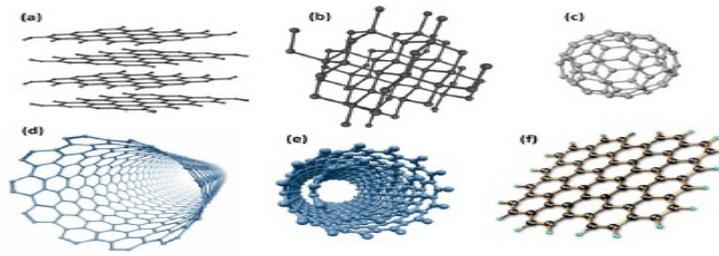


Figura 4 – Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno. Fonte: ZARBIN *et al.* 2013.

O diamante tem uma estrutura cristalina, onde cada carbono está em hibridização sp^3 e encontra-se ligado com outros quatro átomos de carbono em um arranjo tetraédrico. A forma cristalina do diamante é responsável pela sua extrema dureza (é o material com maior dureza conhecido).

2.3. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DERIVADOS DO GRAFITE

2.3.1. Nanotubos de Carbono

Após a descoberta de Iijima em 1991, os nanotubos de carbono são alvos de interesse em pesquisas devido à sua geometria, morfologia e outras propriedades. A preparação destes materiais, suas propriedades (tais como, eletrônica, mecânica, térmica e óptica) e suas aplicações em vários campos têm sido estudadas intensamente. Trabalhos teóricos e de simulações estão sendo realizados a fim de entender este material nanométrico e seus fenômenos (WANG e YEOW, 2009).

Os nanotubos de carbono (NTC) são macromoléculas cristalinas que se assemelham a fios de uma corda ou barbante. Eles são construídos ao redor de uma das maiores forças de ligação da natureza: a ligação covalente entre dois átomos de carbono, o tipo de ligação em que os átomos se unem por meio de pares eletrônicos (ROSSO, 2001).

O nanotubos de carbonos são moléculas cilíndricas e ocas, feitas de camadas singulares de carbonos ligados entre si em configuração sp^2 . Podem ser vistos como camadas de folhas de grafite (grafeno) enroladas em torno do seu eixo de simetria cilíndrica. Dessa forma, de acordo com o número de parede que compõem o nanotubo de carbono, este pode ser dividido em nanotubo de carbono de parede simples (SWCNTs – *single-walled carbon nanotubes*), nanotubo de carbono

de parede dupla (DWCNTs – *doublwalled carbon nanotubes*) e nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNTs – *multiwalled carbon nanotubes*).

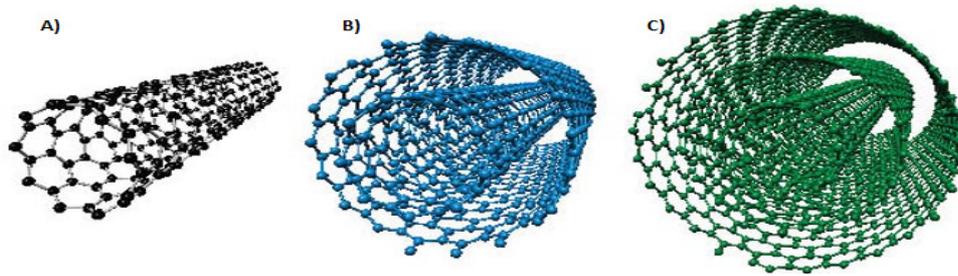


Figura 5 – Representação esquemática de nanotubos de carbono ,segundo o número de paredes. A) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNTs); B) nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNTs); C) nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNTs). Fonte: THOMAS *et al.* 2013.

A distância de separação entre as camadas do nanotubo de carbono é da ordem de 3,39 Å, cerca de 1 - 2 % maior que o espaçamento entre as camadas do grafite que possui espaçamento interlamilar de 3.35 Å, o que é muito maior do que a ligação C-C no plano, e com isto, a interação interplanar é mais fraca. A distância entre dois átomos próximos, é de cerca de 0,14 nm no nanotubo de carbono, enquanto no grafite é de aproximadamente 0,34 nm. (NETO, 2014).

2.3.1.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A funcionalização dos nanotubos de carbono é realizado através de um processo químico, com o objetivo de abertura das extremidades dos nanotubos, permitindo que moléculas reagentes adentrem ao seu interior. Durante o processo ocorre a quebra das ligações destes materiais, alterando as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos. Os nanotubos de carbono funcionalizados passam a apresentar superfície de maior atividade, ou seja, átomos ou moléculas são adsorvidos ou ligados aos nanotubos de carbono e alteram suas propriedades, tornando-os interessantes à novas aplicações.

O trabalho realizado por DINIZ *et al.* (2010) descreve a preparação dos nanotubos de carbono funcionalizados, a partir de uma determinada quantidade de nanotubos de carbono de parede simples ou de parede múltipla (SWCNT/MWCNT), em pó, dispersos em ácido nítrico concentrado (HNO₃). O processo consiste na mistura dos NTC com ácido nítrico na proporção de 0,5 mg de NTC para 1mL de HNO₃ (7M), seguido de refluxo por cinco horas. Em uma etapa posterior, os NTC são centrifugados a 3000 rpm por 15 min e lavados com água destilada, para retirar

impurezas e excesso de ácido nítrico. A limpeza é repetida três vezes, até atingir pH 2, nesta etapa os carbonos amorfos são removidos e os NTCs funcionalizados apresentam grupos carboxílicos em suas extremidades. Posteriormente, o pH é corrigido para sete utilizando uma solução de hidróxido de potássio (KOH).

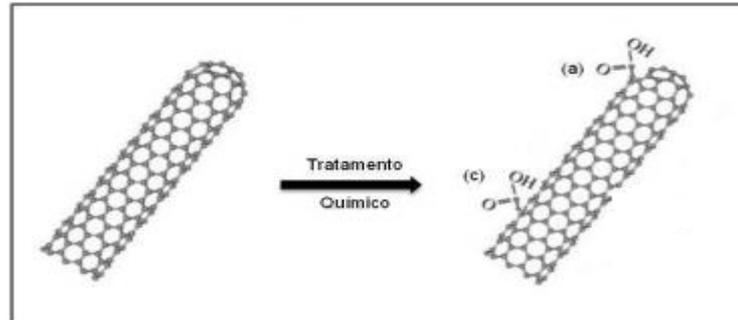


Figura 6 - Funcionalização do NTC: (a) abertura de extremidades; (c) grupos funcionais. Fonte: MAI, 2011.

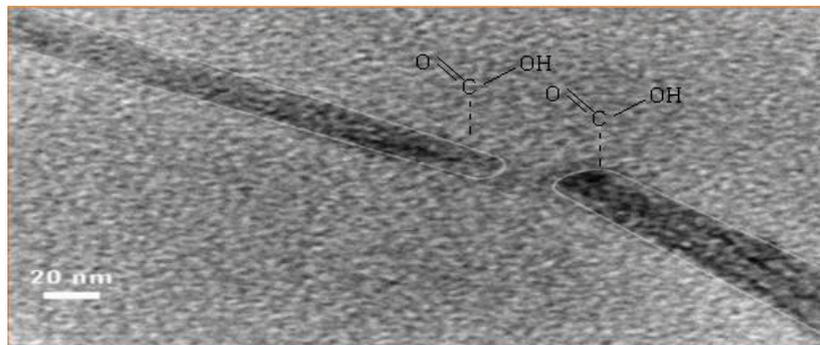


Figura 7. Imagem de um SWCNT funcionalizado. Fonte: FALLA *et al*, 2013.

2.3.2 Grafeno

A proposta do trabalho é utilizar o grafeno como a camada ativa de condução de elétrons no interior de uma célula fotovoltaica.

Segundo GEIM & NOVOSELOV (2007) “o grafeno é uma estrela em rápida ascensão no horizonte de ciência dos materiais e da física de matéria condensada. Este material estritamente bidimensional apresenta alta cristalinidade e qualidade eletrônica incomparável”.

Para Jesus *et al.* (2012, p.14) “O grafeno é na atualidade, um dos mais promissores nano materiais em estudo no mundo, devido às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas.”

O grafite é feito por camadas de folhas planas de átomos de carbono (folhas de grafeno) em hibridização sp^2 interligadas em uma estrutura hexagonal. (ARAUJO, 2015)

O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, composto de apenas um átomo de espessura e pode ser considerado como uma única camada de grafite. Apenas em 2010, Andréy Geim e Konstantín Novosiólov em um estudo denominado *Electric field effect in atomically thin carbon films*, conseguiram isolar o grafeno a partir da síntese mecânica do grafite com uma fita adesiva.

Composto de uma única fina camada de hexágonos de carbono unidos por ligações sp^2 , o grafeno é extremamente: resistente, flexível e possui ótimas características de condutividade elétrica, absorvendo apenas 2% da radiação eletromagnética, luz ultravioleta ou infravermelha. (NETO, 2014);

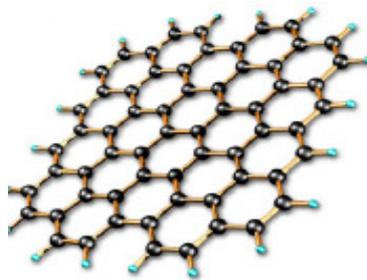


Figura 8: Estrutura cristalina do grafeno: átomos de carbono localizados numa rede hexagonal. Fonte: ZARBIN *et.al.* 2013.

Esse trabalho tem como foco aplicação de grafeno em dimensões nanométricas em células fotovoltaicas. Para melhor entendimento dos fatores que atingem essa aplicação e posterior eficiência, é necessário conhecer algumas propriedades importantes que influenciam na condutividade elétrica do material.

As tabelas (3) e (4) são dados retirados de duas fontes distintas, e mostra propriedades do grafeno e nanotubo de carbono.

Tabela 3 – Propriedades de nanocargas.

Propriedades	Grafeno	Nanotubo de Carbono
Densidade ($g.cm^{-3}$)	2,26	0,8 a 1,8
Módulo Elástico (TPa)	1	Aproximadamente 1
Resistividade ($\mu\Omega.cm$)	50	Aproximadamente 350
Condutividade Térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	3000	3000

Fonte: FERREIRA (2012, p. 7).

Tabela 4 – Propriedades de nanocargas – outra análise.

Propriedades	Grafeno	Nanotubo de Carbono
Espessura (nm)	0,34	7
Transparência (%)	90	90
Resistividade ($\mu\Omega.cm$)	35	500

Fonte: DOMINGUES (2013, p. 9).

Apesar da densidade, espessura e condutividade térmica influenciarem diretamente na condutividade elétrica, o fator importante das tabelas (3 e 4) é dito pela resistividade. A condutividade elétrica é o inverso da resistividade, logo, quanto menor a resistividade, maior será a condutividade elétrica do material. Visto de ambas as tabelas, apesar de dados diferentes, a resistividade do grafeno varia de 7% a 14,28% da resistividade de nanotubos de carbono, portanto, grafeno possui um caráter de condução de elétrons superior ao nanotubo de carbono.

Para análise e comparação do grafeno proposto, é necessário conhecer as análises obtidas por espectrômetros e micrografias base para o material.

A imagem 9 mostra o espectrômetro esperado para o grafeno, óxido de grafite e grafite. A imagem 10 mostra a difratometria teórica de óxido de grafeno reduzido e a figura 11 mostra a difratometria teórica de óxido de grafite, óxido de grafeno e grafite.

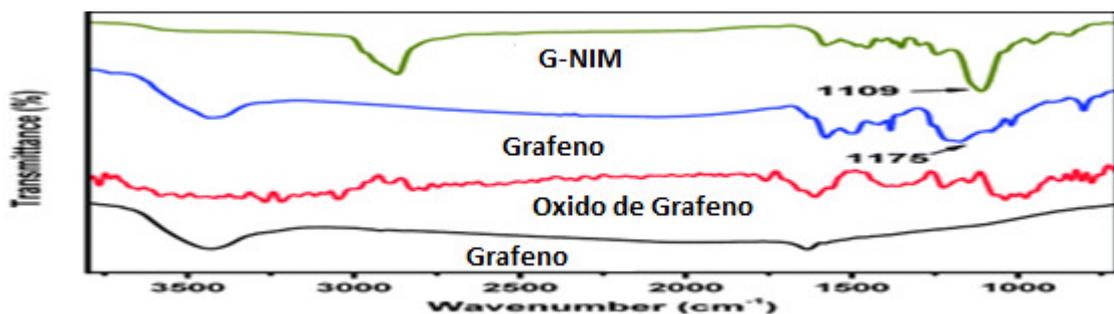


Figura 9 – Espectro no Infravermelho de Grafeno, Óxido de Grafeno, Grafite e Grafeno Modificado. Fonte: TANG *et al.* 2012.

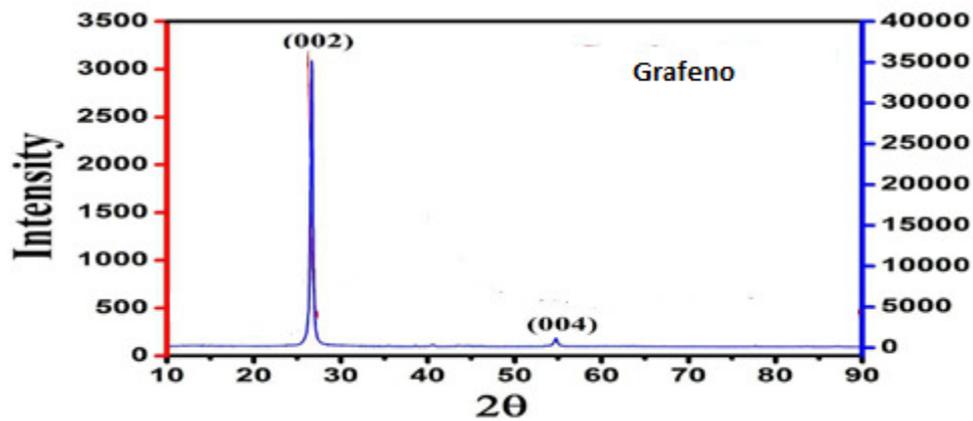


Figura 10 - Difratoograma de Raios-X de óxido de grafeno reduzido à grafeno. Fonte: KUMAR *et.al*, 2013.

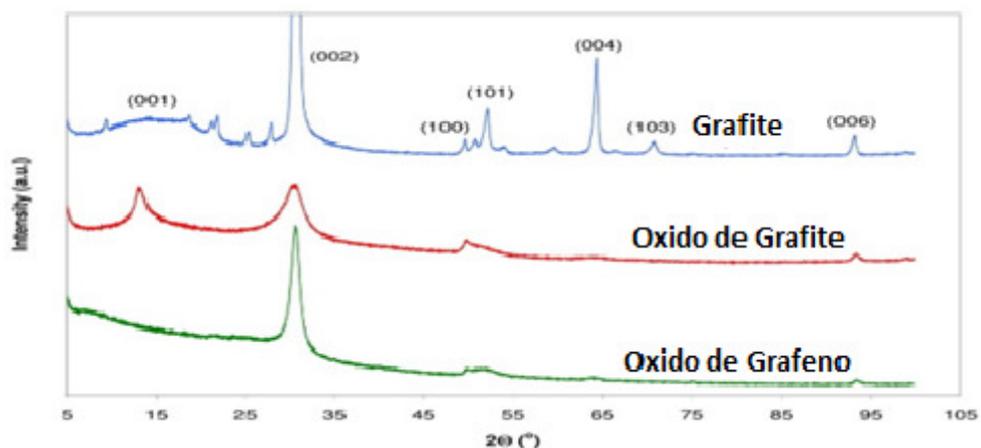


Figura 11 - Difratoograma de raios-x de oxido de grafite, oxido de grafeno e grafite. Fonte: DREWNIAK *et.al*. 2016.

2.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As técnicas de caracterização estrutural são importantes para fornecer as informações vibracionais, cristalográficas, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases dos materiais em estudo.

As técnicas de análises de microscopia de varredura (MEV), espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e difração de raios-x são usualmente empregadas na caracterização de derivados do grafite, como o grafeno.

A microscopia de varredura é um método de caracterização da superfície. Em um microscópio eletrônico, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons energéticos. O MEV é uma técnica que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia de elementos químicos de uma amostra sólida. (DEDAVID, *et. al*. 2007).

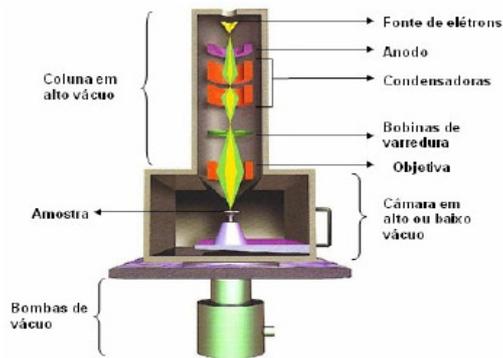


Figura 12: Divisão por partes de um microscópio de varredura. Fonte: ARAUJO, 2015.

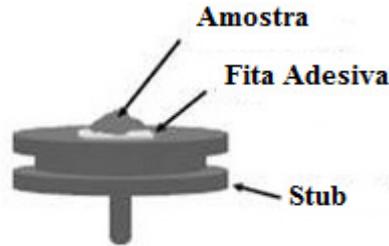


Figura 13: Porta amostra para análise no MEV aproximado. Fonte: ARAUJO, 2015.

No espectrômetro de infravermelho, a radiação de infravermelho refere-se à parte do espectro eletromagnético entre as regiões visível e microondas. A região de maior uso prático para moléculas orgânicas é limitada entre o número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento de infravermelho registra a absorbância ou transmitância *versus* número de onda (em cm^{-1}) ou comprimento de onda (em μm) (SILVERSTEIN, 1991).

Para Skoog *et al* (2002) a espectroscopia Raman tem sido aplicada para análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos. A teoria do espalhamento Raman resulta de alterações vibracionais quantizadas, que estão associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada, corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio. O espectro do espalhamento Raman se assemelha ao espectro na região do infravermelho, no entanto, o método de Raman apresenta uma grande vantagem para os estudos deste trabalho, podendo ser obtidos de soluções aquosas desprezando, porém, a água.

Segundo Alonso *et al.* (1997) a difração é um fenômeno característico do movimento ondulatório e é observável quando uma onda é “deformada” por um obstáculo (anteparo com uma pequena abertura), que tem dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda. Na difração por raios-x, o comprimento de onda é da

ordem de angstrom (10^{-10}) e é importante para se obter características da estrutura, como, o desenho da rede cristalina.

A Tabela (5) apresenta um resumo dos principais métodos de estudo e descrição das análises para os filmes finos.

Tabela 5 – Métodos de Caracterização Estrutural e Elétrica.

Métodos de Caracterização Estrutural e Condutiva	Descrição
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Fornecer a informação morfológica e topográfica sobre as superfícies de materiais sólidos.
Espectroscopia Raman	Determina as propriedades estruturais, informações vibracionais e cristalográficas presentes no material.
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	Determinação qualitativa e quantitativa. Determina a estrutura e grupos funcionais presentes no material.
Difração de Raios-X (DRX)	Determina os parâmetros do reticulado de um cristal
Caracterização Elétrica	Gera dados de resistência, tipo de portador, condutividade, mobilidade de portadores de carga, concentração de portadores de carga, resistência de folha e resistência dos materiais

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção do grafeno

O grafeno pode ser obtido através de vários métodos conhecidos pela literatura.

(I) Os métodos de oxidação de grafite mais conhecidos como, por exemplo, o descrito por Hummers *et al.* (1958), seguem a síntese química de grafeno a partir do material base grafite em pó, que é oxidado e subsequentemente reduzido a óxido de grafeno por ação química e reduzido a grafeno por influência térmica ou de radiação ultravioleta, porém, por rotas químicas diferentes. Em ambos os processos o rendimento é elevado, porém, o grafeno de multicamadas, como produto final possui um número considerável de defeitos, como ranhuras.

(II) Outra forma de obtenção de grafeno, se dá com a abertura de nanotubos de carbono por meio químico. Técnicas usadas nesse processo são: intercalação e esfoliação por lítio; reação com ácidos e agentes oxidantes; oxidação pela ação de plasma; ataque através de calcinação e sonificação. Estas técnicas geram um rendimento menor que a técnica (I), possui elevada quantidade de defeitos e um custo maior.

(III) Outro método, considerado como o primeiro para obtenção de grafeno, se dá por esfoliação mecânica de grafite. Este processo consiste em remover camadas de grafite utilizando uma fita adesiva. Após várias repetições apenas uma camada de grafite é deixada, o grafeno. Essa técnica é rústica, e geralmente apresenta baixos rendimentos e contaminação pela cola da fita adesiva.

Para este trabalho foi escolhida a técnica (I) por Hummers *et al.* (1958), devido ao seu elevado rendimento e baixo custo comparado às outras técnicas.

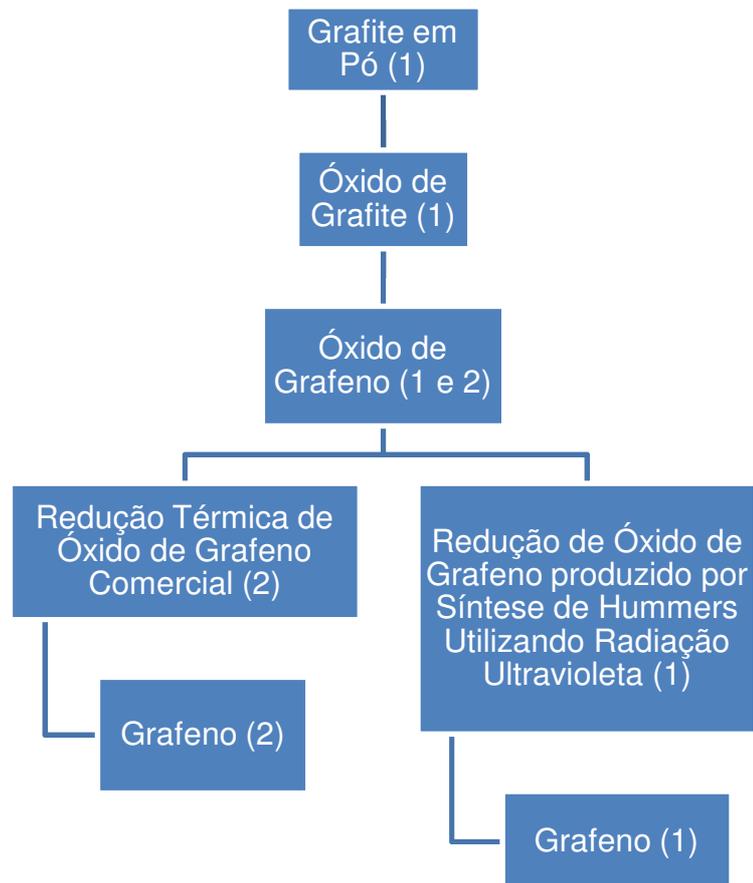


Figura 14 – Diagrama das rotas utilizadas para obtenção de grafeno. Rota 1: segue o modelo de Hummers; Rota 2: segue tratamento térmico de óxido de grafeno comercial.

3.1.1 Síntese Química do Grafeno (Rota 1):

3.1.1.1. Obtenção de Óxido de Grafite

O primeiro método para a obtenção do grafeno foi a síntese química do óxido de grafite, ou seja, esfoliação química de grafite em pó, utilizando o método empregado por Hummers *et al.* (1958).

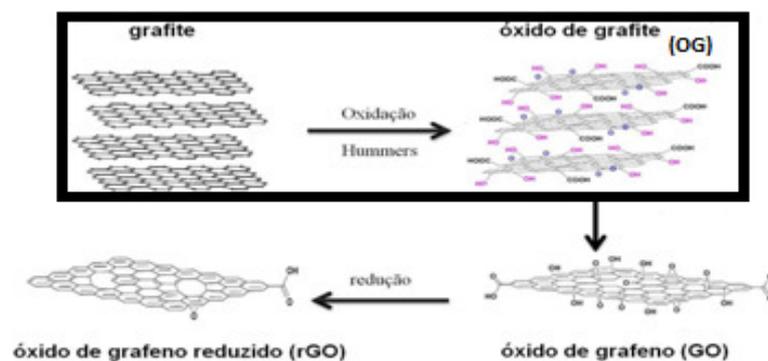


Figura 15 – Diagrama de rota do método de Hummers *et al.* (1958) – óxido de grafite. Fonte: DOMINGUES, 2013, p.3.

Este método tem como objetivo transformar grafite em pó, em um processo de oxidação envolvendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$), água destilada (H_2O) e permanganato de potássio ($KmNO_4$) em óxido de grafite, e posterior redução química a óxido de grafeno, com o auxílio de dimetilacetamida.

O grafite em pó utilizado foi um grafite comercial micrograf modelo 99503 UJ fornecido por Nacional de Grafite, código EMS 1227 01 (2,0 a 3,0 μm de granulometria) e perda por ignição de 99,5% de carbono.

Para a preparação de óxido de grafite, este trabalho baseou-se nos estudos de Gomes *et al* (2015) e Macedo (2011).

Usando grafite em pó como material de partida, a etapa de síntese foi realizada misturando-se 2g de grafite, 1,75g de nitrato de sódio ($NaNO_3$), 80 mL de ácido sulfúrico concentrado 98% (H_2SO_4 , L. Queiroz), 10,5g de permanganato de potássio ($KMnO_4$), 550 mL de água destilada gelada e 210 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Peróxidos Brasil) concentrado (50% m/m). O permanganato de potássio foi adicionado lentamente, para que a temperatura do sistema não ultrapassasse 30 °C.



Figura 16: Acido Sulfúrico e Peróxido de Hidrogênio Utilizados na Etapa de Síntese Química de Grafite em Pó.

A mistura foi deixada em agitação por 30 minutos mergulhada em banho de gelo, para controle de temperatura e após a passagem a retirada do banho de gelo, a mistura foi colocada em banho ultrassônico, por 45 minutos. Depois de realizada a passagem pelo ultrassom, a amostra foi mantida em repouso, por 24 horas. No final da sonificação a amostra apresentou uma cor marrom-esverdeada, conforme mostrada na figura (17).



Figura 17: Mistura após processo de sonificação.

Após a precipitação de um material de cor marrom escuro, o mesmo foi filtrado em um sistema de filtragem a quente e a vácuo e posteriormente sendo lavado com água destilada, até que o valor de pH da suspensão fosse 2, medido com papel indicador universal marca J.Prolab.



Figura 18: A) Sistema de Filtragem à Vácuo da Suspensão; B) Suspensão de Óxido de Grafite

3.1.1.2. Obtenção de Óxido de Grafeno

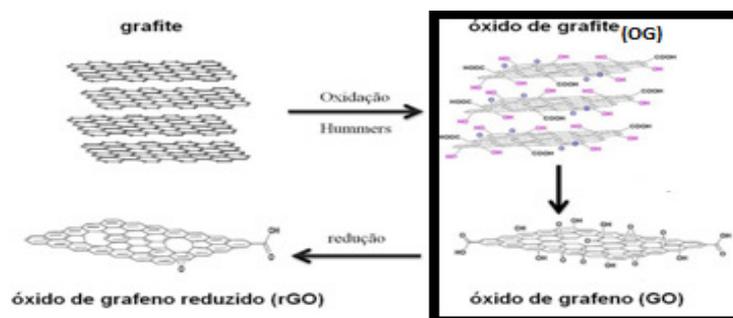


Figura 19 – Diagrama de rota do método de Hummers *et al.* (1958) – Óxido de Grafeno. Fonte: DOMINGES, 2013, p.3.

A segunda etapa para a obtenção do grafeno, foi a síntese química do óxido de grafeno, ou seja, esfoliação do óxido de grafite a fim de obter uma suspensão estável de óxido de grafeno.

Colocou-se 2g de óxido de grafite em um béquer e foi adicionado 80 ml de água destilada. O óxido de grafite dissolvido em água foi levado ao banho ultrassônico (Ultrassom Kondortech – 2500 ml), por 30 minutos; posteriormente dividiu-se o óxido de grafite solubilizado em 12 tubos de ensaio e levados à centrífuga (Centribio 80 – 2B) por 12,5 minutos de agitação 4000 rotações por minuto.

Após este processo, os 12 tubos de ensaio apresentaram uma fase líquida de cor amarela e uma fase sólida de cor escura. Para drenar a fase líquida de cada tubo de ensaio, utilizou-se provetas plásticas. O sólido pastoso de cor escura precipitado ao fundo de cada tubo de ensaio, recebeu a adição de 4 ml de água destilada e posteriormente foi colocado em um béquer de 80 ml.



Figura 20 – A) banho ultrassônico; B) processo de centrifugação; C) fase líquida e fase sólida.

3.1.1.3. Obtenção de Grafeno

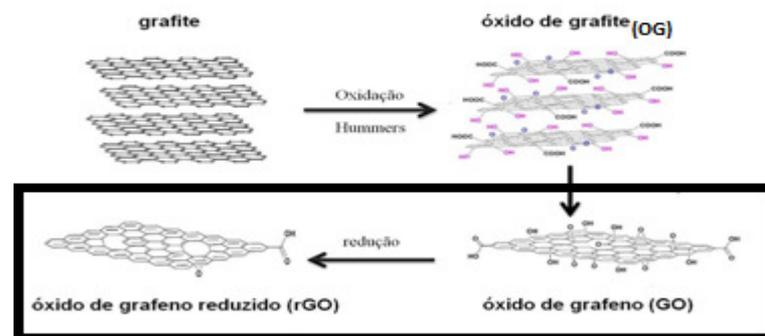


Figura 21 – Diagrama de rota do método de Hummers *et al* (1958) – Grafeno Fonte: DOMINGES, 2013, p.3.

A terceira etapa consiste na obtenção do grafeno. Foi realizada a redução do óxido de grafeno obtido na etapa 2.

O óxido de grafeno dissolvido em água destilada foi levado à ação direta de radiação ultravioleta (lâmpada OSRAM – Ultravitalux 300W – E27/ES) escolhida por conta de sua potência, por 5 horas em ambiente fechado. O tempo de 5 horas, se deu antes que toda a água destilada fosse evaporada, dessa forma ocorreu uma solução em água.

A radiação na faixa de UV (comprimento de onda de 200 nm até 400 nm) de alta potencia gera um aquecimento local na solução aquosa de óxido de grafeno, ocorrendo desoxigenação térmica. Sob ação de radiação ultravioleta, a água (H₂O) pode ser foto-decomposto em radicais de O-H e H; o óxido de grafeno, portanto, reage com os radicais livres produzidos, reduzindo-se à grafeno.

A reação de foto decomposição, pode ser vista como:

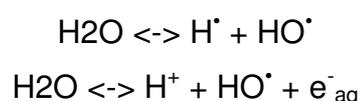




Figura 22 – Radiação ultra violeta em contato com oxido de grafeno dissolvido em agua destilada.

3.1.2 Síntese Química do Grafeno a Partir do Óxido de Grafeno Comercial (Rota 2)

Neste método, quantidades diferentes de óxido de grafeno (Sigma-Aldrich) foram reduzidos termicamente por diferentes temperaturas em um forno W One – EDG.



Figura 23: Forno utilizado para redução térmica do óxido de grafeno standard.

Para ambos os métodos, foi utilizado álcool e acetona para limpeza dos cadinhos e da bancada, assim como luvas para evitar a contaminação.

Tabela 6 – Tempo de forno e temperatura utilizada para o método da rota 2.

Tempo de Forno (min)	Temperatura sem ambiente de nitrogênio (°C)	Tempo de Forno (min)	Temperatura com ambiente de nitrogênio (°C)
45	600	-	-
45	800	45	800
1	1000	3	1100

O primeiro método utilizado foi a redução térmica de 0,2318g de óxido de grafeno *standard* (pesado em balança de precisão) sob 8g de água destilada em um cadinho de cerâmica, a 800°C por um tempo de 45 minutos ao passo de 20°C/min

em ambiente de oxigênio. O óxido de grafeno tratado termicamente resultou em 0,0103g, o equivalente a 4,45% de rendimento do óxido de grafeno inicial. Após este teste, 0,0103g de óxido de grafeno tratado termicamente resultante foi colocada novamente no forno a 800°C, por mais 45 minutos, em ambiente de nitrogênio inerte para posterior comparação.

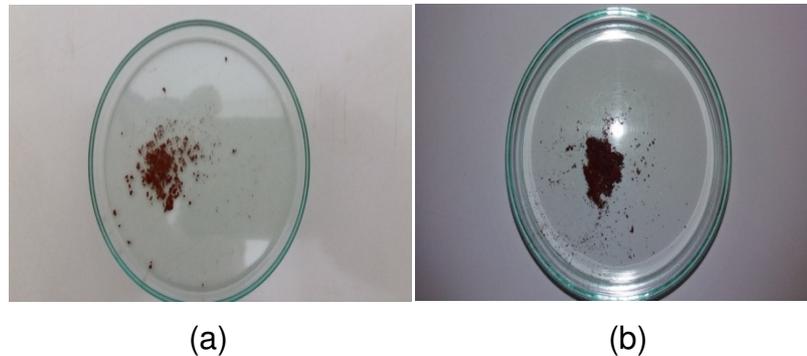


Figura 24: (a) Óxido de grafeno reduzido termicamente a 800°C por um tempo de 45 minutos em ambiente de nitrogênio inerte. (b) Óxido de grafeno reduzido termicamente a 1000°C por um tempo de 1 minuto em ambiente de nitrogênio inerte

O segundo método (b) utilizado foi a redução térmica de 0,2865g de óxido de grafeno standard (pesado em balança de precisão) sob 16,0790g de água destilada em um cadinho de cerâmica, a 1000°C por um tempo de 1 minuto ao passo de 20°C/min em ambiente de oxigênio. O óxido de grafeno tratado termicamente resultou em 0,0110g, o equivalente a 3,84% de rendimento do óxido de grafeno inicial. Após este teste, as 0,0110g de óxido de grafeno tratado termicamente resultante, foi colocado novamente no forno a 1100°C por mais 3 minutos em ambiente de nitrogênio inerte, para posterior comparação.

3.2. Obtenção de Nanotubo de Carbono Funcionalizado

Primeiramente mediu-se 25 ml de água destilada e 12 ml de ácido nítrico, após, ambos foram adicionados em um condensador de bolhas; em seguida pesou-se 29g de *Multi-Wall Carbon Nanotube* (Sigma-Aldrich) e adicionou-se à mistura aos poucos, de forma que se obtivesse uma mistura homogênea. Subsequentemente a solução passou 5 horas em processo de refluxo.

Após o processo de refluxo, a solução foi dividida em 12 tubos de ensaio e colocado em centrífuga por 15 minutos a 2000 rotações por minuto, para que fosse purificada.

O pH ideal é neutro, ou seja, pH igual a 7. Para tal, a correção básica foi feita adicionando KOH (hidróxido de potássio) diluído em água com um conta gotas.

3.3. Caracterizações Morfológicas e Estruturais:

3.3.1 Microscopia de Varredura (MEV)

Com a técnica da microscopia eletrônica de varredura é possível analisar a textura e a topografia das superfícies das partículas, obtendo dados importantes para a caracterização do material, como o tamanho e a morfologia. O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta de alta resolução, com capacidade para aproximar imagens na ordem de um nanômetro (10 Å). Este método de microscopia possibilita, não apenas análises microestruturais, como também, a realização de microanálises químicas (MALISKA, 2005).

Esta caracterização foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM) (Fig. 25) do Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal Brasília (DPF-DF). Para isso, depositou-se a amostra na forma de pó sobre um porta-amostra (stub) com ajuda de uma fita adesiva, para fixar o material (Fig. 15). Utilizou-se uma escala micrométrica (μm) para a obtenção dos resultados.



Figura 25 – Equipamento de microscopia de varredura disponível na Polícia Federal.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Em uma molécula, o número de vibrações e as descrições dos modos vibracionais podem ser previstas a partir da simetria da molécula. O equipamento utilizado para esta caracterização, absorve e registra o comprimento de onda na

região do infravermelho, devido às transições eletrônicas do material grafeno. Dessa forma, é possível observar os grupos químicos existentes no material, e analisar a existência de contaminantes.

Nesta técnica, a estrutura molecular e as ligações químicas do material são determinadas a partir da interação da radiação eletromagnética com o material. Para Silverstein *et al.* (2006), as bandas de energia dos átomos do material estudado são determinadas pelo processo de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Cada banda apresenta um comportamento característico em função da frequência e da intensidade de radiação absorvida que lhe permite atribuir um grupo químico. O processo de espectroscopia no infravermelho detecta a presença dos grupos funcionais existentes na estrutura do material analisado.

As análises de espectroscopia no FTIR foram realizadas utilizando o equipamento Nicolet™ ISTM 10 FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific (Fig. 26), do Laboratório de Nanopartículas (N-TEC) da Universidade de Brasília – Campus Gama. Foram utilizados os acessórios do aparelho para análises de amostras sólidas e líquidas.



Figura 26 – Equipamento de espectroscopia no infravermelho.

3.3.2.1. Amostras Líquidas

Utilizou-se o acessório de amostras líquidas do equipamento e foram realizadas as análises de água destilada, a fim de comparação com os demais materiais analisados no acessório de sólidos do equipamento. Para a análise de amostras líquidas foi utilizada o acessório HATR (*Horizontal Attenuated Total Reflectance*)

3.3.2.2. Amostras Sólidas

Foram analisadas as amostras em forma de pó do óxido de grafite standard adquiridas da Sigma-Aldrich. Também foram analisadas amostras em pó do óxido

de grafeno reduzido termicamente a 800°C por 45 minutos em ambiente de nitrogênio inerte e a 1000°C por 1 minuto em ambiente de nitrogênio inerte. Outra análise realizada foi a de óxido de grafite adquirido a partir de grafite em pó comercial através do método de Hummers. Os materiais de análise foram fixados em lixas adequadas para a análise e inseridos no acessório de sólidos para análise no equipamento. Para a análise de amostras sólidas foi utilizado o acessório DRIFT (*Diffuse Reflectance*)

3.3.3 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz incidente no material e o material retorna comprimentos de ondas iguais ou diferentes ao incidente. O comprimento de onda diferente retornado pelo grafeno, permite a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos.

De acordo com Dresselhaus (2010), a espectroscopia Raman é uma técnica usualmente empregada na caracterização de grafeno, grafite entre outros materiais. Essa técnica fornece as informações vibracionais e cristalográficas do grafeno, assim como elementos relacionados às suas ligações e interações.

As análises foram realizadas pela professora no equipamento Horiba HR-800 Raman Spectrometers, do Laboratório de Criminalística da Polícia Federal de Brasília (DPF-DF), sob supervisão do Dr. Márcio Talhavini. Os espectros foram coletados na região de 500 - 3500 cm^{-1} com laser de 784 nm. As medidas foram realizadas para o óxido de grafeno termicamente reduzido e para o óxido de grafite adquirido a partir do grafite, pela técnica de Hummers.



Figura 27 – Equipamento de espectroscopia Raman disponível na Polícia Federal.

3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X mede diretamente, a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino

A técnica de difração por raios X consiste na penetração dos raios X no material a ser analisado.

Estes raios são difratados ao se chocarem com um obstáculo, como um átomo, por exemplo. A difração de raios X, segundo Galvão (2010), possibilita a identificação da cristalografia, bem como, dos arranjos dos átomos na rede cristalina de um material. Com a difração de raios X, as fases cristalinizadas do material são detectadas por meio de um *software*. A partir de então é possível realizar a análise estrutural do material.

O processo de caracterização por Difração de Raios-X foi realizado no Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal Brasília (DPF-DF).

3.3.5 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica utilizada nesta monografia diz sobre gráficos de resistência do semicondutor x corrente e tensão de célula x corrente. Para tal, foi utilizado o equipamento *Semiconductor Device Analyzer B1500A*.

O método utilizado para obtenção das informações foi o método de Van der Pauw. No método Van Der Pauw a resistividade do material (ρ) é obtida através da equação 1. Assim, a resistência R_s da amostra é obtida através da equação 2 utilizando a espessura da amostra (d). Este método também é conhecido como método das quatro pontas, onde duas pontas são responsáveis por realizar a diferença de potencial, enquanto outras duas pontas são responsável por análise de corrente. (VAN DER PAUW, 1958).

$$e^{-\frac{R_{vertical}}{R_s}} + e^{-\frac{R_{horizontal}}{R_s}} = 1 \quad (1)$$

$$R_s = \rho \times d \quad (2)$$

Para que fosse realizado o método das quatro pontas, utilizou-se contatores com pequenas garras que se encaixaram nas células conformadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS

4.1.1. Grafite Padrão

Para verificar a composição química do grafite utilizado como material base da rota 1, o espectro no infravermelho deste foi realizado na região entre 400-4000 cm^{-1} .

De acordo com Montes-Morán *et.al.* (2004), os átomos de oxigênio têm a capacidade de se combinarem com átomos de carbono, formando uma ampla gama de espectros, como: cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos.

No espectro apresentado a abaixo na figura (28), pode-se observar a presença de uma banda longa e de baixa intensidade entre 3500-3900 cm^{-1} (O-H) referente à grupos hidroxilas, uma pequena banda em 1650 cm^{-1} (C-O), uma banda longa entre 1400-1700 cm^{-1} (C=C, OH-C=O) referente à grupos carboxilas com conjugados de grupos carbonilas nas arestas da camada de grafite e ligação dupla entre carbonos.

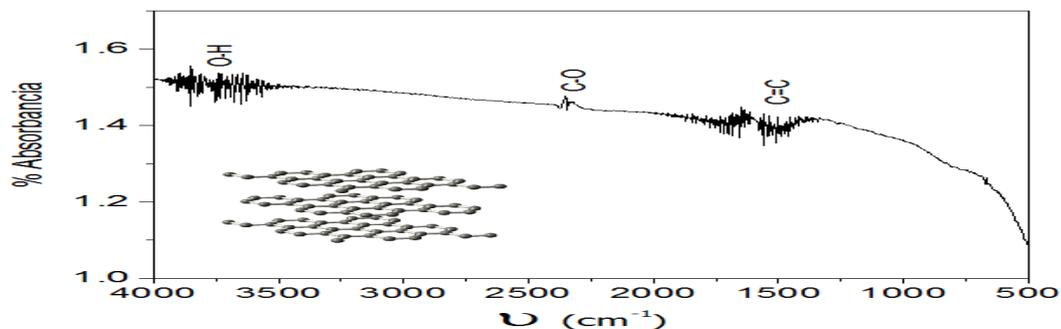


Figura 28 – Espectroscopia no infravermelho do grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite

O MEV foi utilizado para obtenção de informações da morfologia das partículas de grafite. Na figura (29) é apresentada a imagem com aproximação de 50 μm (micro metro), é possível observar lâminas muito finas de grafite, aproximando-se de um aspecto fibroso, com arestas bastante irregulares, devido à presença de oxigênio, como grupos funcionais oxigenados de superfície.

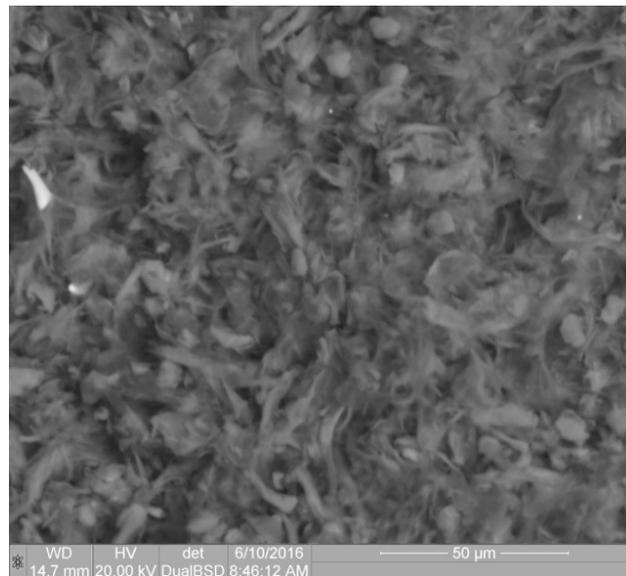


Figura 29 - Imagem das partículas de grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite

Observa-se da figura (30) que o grafite é um material predominantemente cristalino, já que é possível identificar que a linha base é predominantemente constante ao longo do intervalo angular, indicando ausência de fase amorfa. Esse difratograma apresenta um pico bem definido em torno de 26° , e pequenos picos em torno de 33° , 37° e 43° , relativos à presença de carbono com conformidade de grafite.

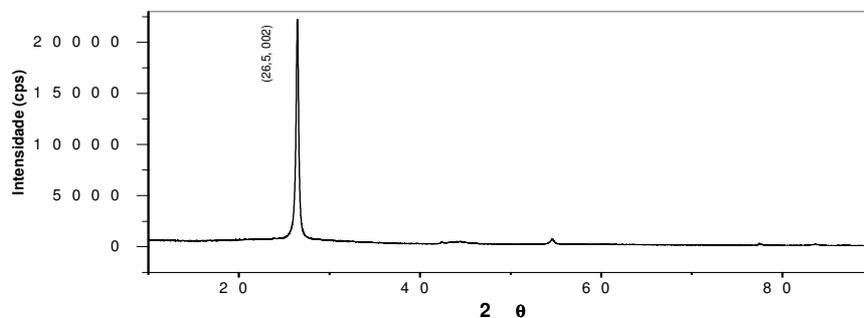


Figura 30 – Difratograma de raios-x do grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite.

No espectro Raman do grafite padrão (micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite) figura (31), aparecem a banda em 1350 cm^{-1} e chamada de banda D, a banda em 1600 cm^{-1} , conhecida como banda G e a banda em 1850 cm^{-1} , conhecida como D + G, ambas normalmente associadas à estruturas gráficas.

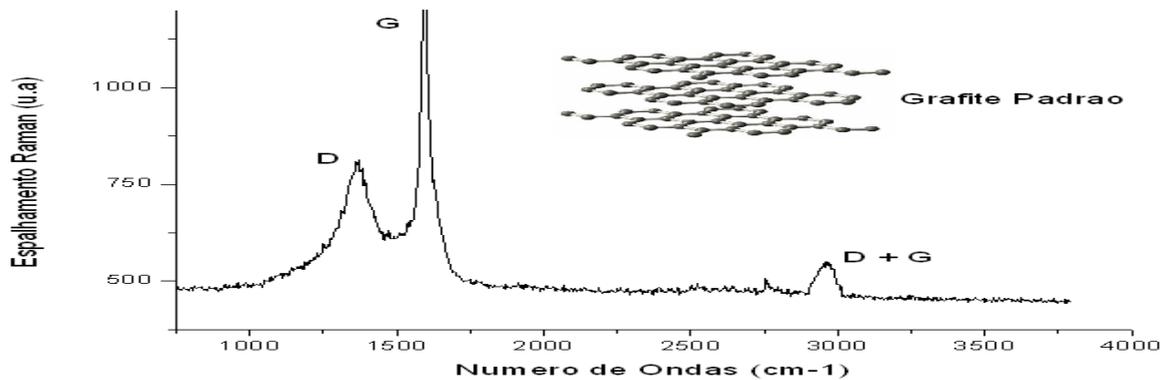


Figura 31 - Espectro Raman de grafite padrão (micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite).

4.1.2. Óxido de Grafite - D pelo Método de Hummers

O espectro apresentado na figura (32) pode ser comparado ao espectro apresentado na figura (28) do grafite. Em comparação, é legítimo perceber a presença de grupos oxigenados no espectro de óxido de grafite, não existentes no espectro de grafite comercial.

São observadas bandas características em 3100 cm^{-1} (O-H) longa e de alta intensidade mostrando grande vibração de estiramento deslocada devido à presença de água, uma banda característica em 1650 cm^{-1} (C=O), devido às bordas do sólido, uma banda em 1520 cm^{-1} (C=C) aromático também apresentado na figura (28), uma banda em 1350 cm^{-1} (O-H) na superfície do sólido devido à deformação angular no plano, um pico de baixa intensidade em 1230 cm^{-1} (C-O), devido a grupos epóxido, uma banda também de baixa intensidade em 1050 cm^{-1} (C-O), devido a grupos alcóxidos e vários picos de baixa intensidade entre $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (C=C), que pode ser vibrações, devido a estrutura de grafite, ou até mesmo já devido à estrutura de grafeno.

Dessa forma, ligações C-O, além da ligação O-H devido a água, se fazem presentes, mostrando que ocorreu a introdução de óxido no grafite comercial micrograf 99503 UJ - Nacional de Grafite.

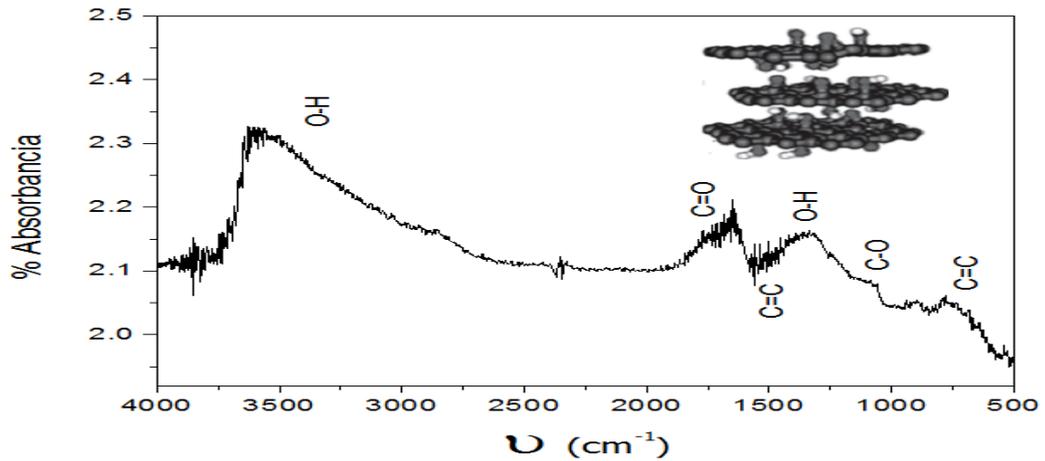


Figura 32 – Espectroscopia no infravermelho de óxido de grafite pelo método de Hummers.

A difratometria de óxido de grafite da figura (33) pode ser analisada observando seu pico de difração localizado em θ igual à 26° . Comparando com a figura 8, os difratogramas são bastante parecidos, onde ambos, possuem picos em 15° e 26° relacionado ao plano (001) e ao plano (002) respectivamente. Porém os picos não possuem uma grande largura, o que a princípio pode ser explicado como uma boa organização das moléculas.

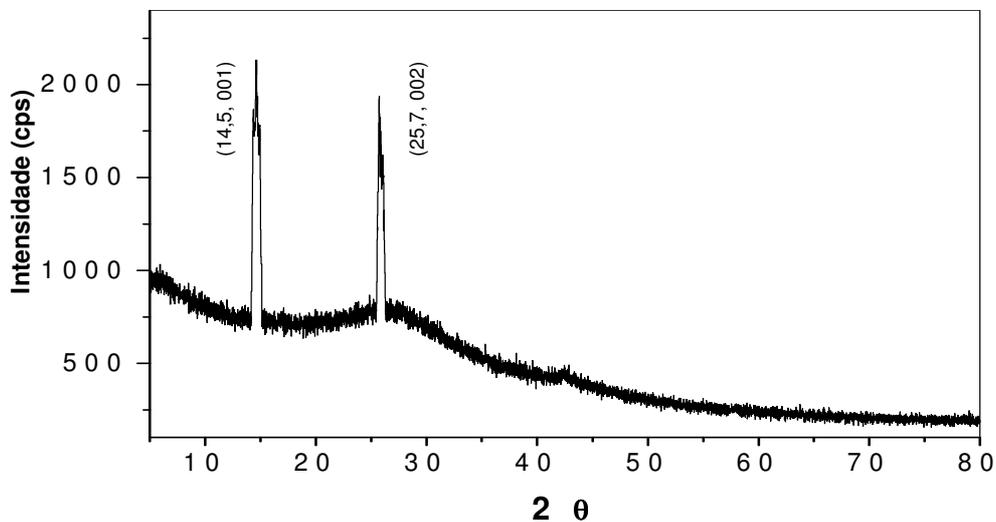


Figura 33 – Difratograma de raios-x do oxido de grafite gerado pelo método de Hummers

4.1.3. Óxido de Grafeno - D

A Figura (34) mostra o espectro no infravermelho para o óxido de grafeno – D. Observa-se que apresenta bandas características entre a região de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (ligação O-H), devido à presença de água entre as folhas de GO, uma banda

em 2350 cm^{-1} (ligação $\text{C}\equiv\text{C}$), uma banda característica em 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) nas bordas da folha do óxido, uma banda em 1650 cm^{-1} (ligação $\text{C}-\text{C}$ aromático).

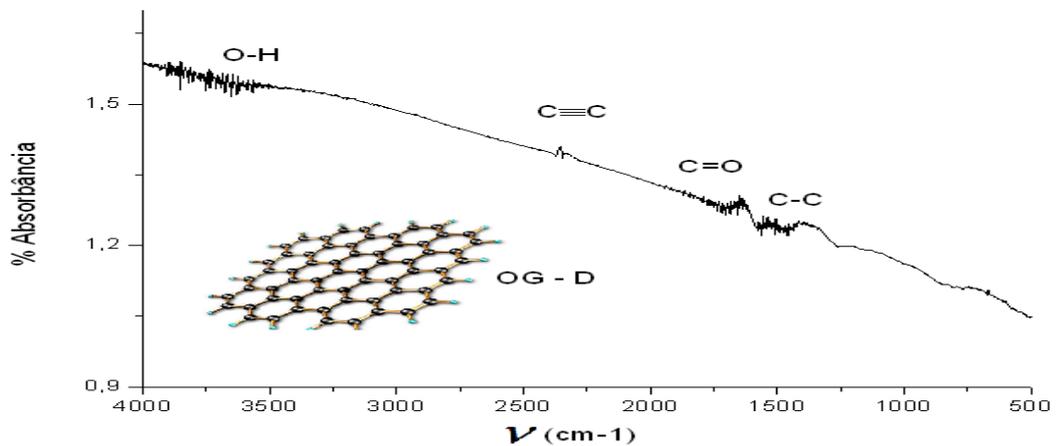


Figura 34 – Espectroscopia no infravermelho do óxido de grafeno desenvolvido pelo autor.

4.1.4. Grafeno - D

A Figura (35) mostra o espectro no infravermelho para o grafeno – D. É possível perceber que a banda na região de 3250 cm^{-1} (ligação $\text{O}-\text{H}$) característica de água é bastante intensa, pois o grafeno sólido está dissolvido em água, a banda de média intensidade entre $1820-2450\text{ cm}^{-1}$ também aparece, devido a presença de água, a espectroscopia possui banda característica em 1550 cm^{-1} ($\text{C}-\text{C}$ conjugado com anéis benzênicos respectivamente) típico de grafeno.

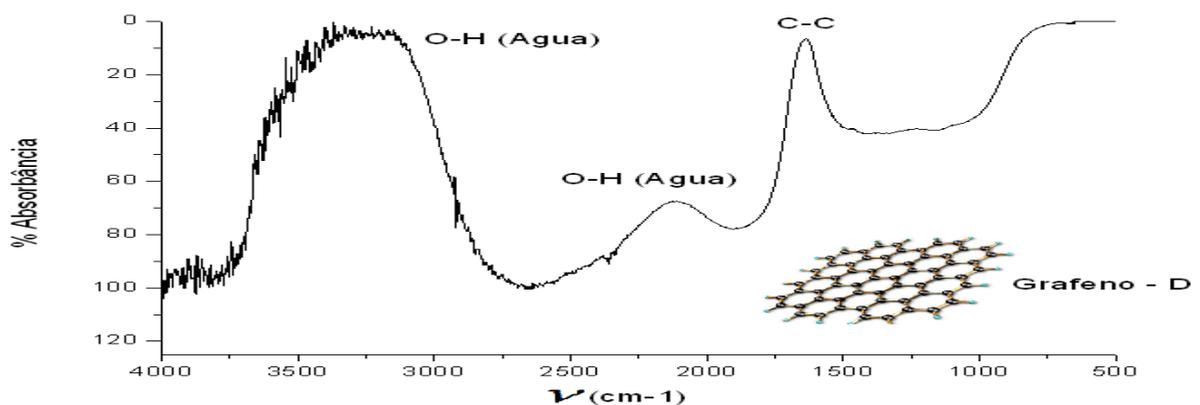


Figura 35 – Espectroscopia no infravermelho do grafeno desenvolvido pelo autor.

A partir da espectroscopia Raman do grafeno - D figura (36), é possível perceber 3 bandas características. A banda em 1350 cm^{-1} é chamada de banda D é normalmente associada às falhas nas estruturas gráficas e, devido às ligações

incompletas na borda. A banda centrada em 1600 cm^{-1} é conhecida como banda G, é atribuída às ligações C=C gráficas, porém, este pico apresenta um alargamento que demonstra desordem na estrutura. A Banda em 2700 cm^{-1} é conhecida como banda G' e pode ser relacionada à organização estrutural no plano em duas dimensões do grafeno.

Comparando a figura (36) com a figura (37), é possível perceber que as bandas D e G possuem intensidades comuns, a banda G' que identifica estruturas bidimensionais, possui menor intensidade no grafeno – D proposto nesse trabalho. A banda D' se confunde com a banda G e não é possível identificá-la, porém a banda D+G, comum em estruturas gráficas, também aparece no espectro da figura (29).

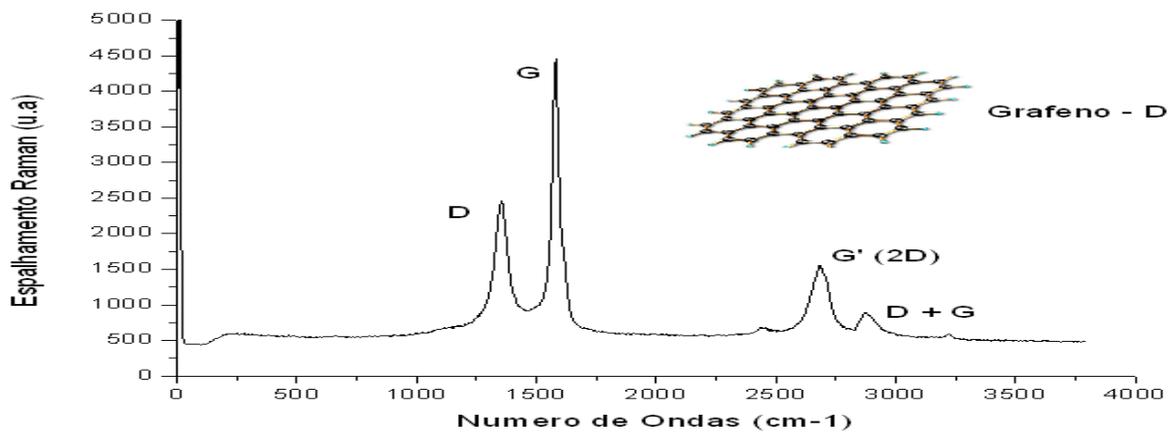


Figura 36 - Espectro Raman de grafeno desenvolvido pelo autor.

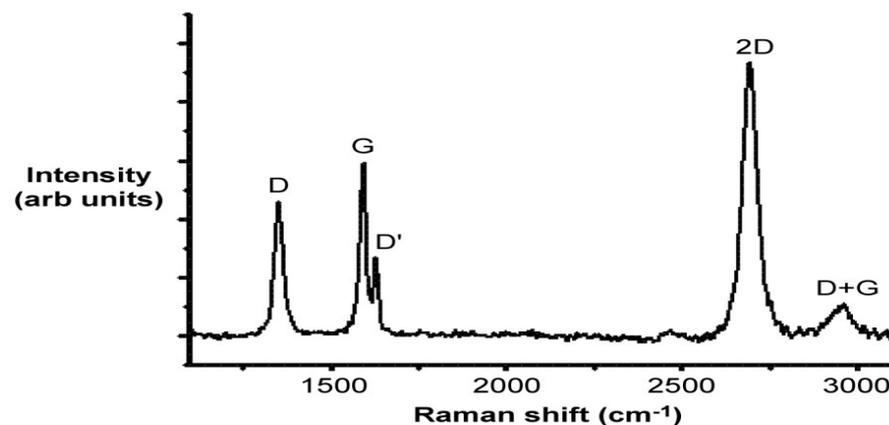


Figura 37 – Espectro Raman de grafeno. Fonte: Yan *et.al.* 2011.

O difratograma da figura (38) mostra a análise por raios-x do grafeno-D.

Pode ser analisado observando seu pico de difração localizado em θ igual a $25,5^\circ$. Comparando com a figura (10), os difratogramas são bastante parecidos, onde, ambos possuem picos intensos e espalhados em $25,5^\circ$ relacionado ao plano

(002) de estruturas gráficas. Esta grande largura de pico pode ser justificada por empilhamento irregular do grafeno e falta de organização, após a redução térmica de óxido de grafeno, já que o plano 002 diz sobre a distância dos hexágonos.

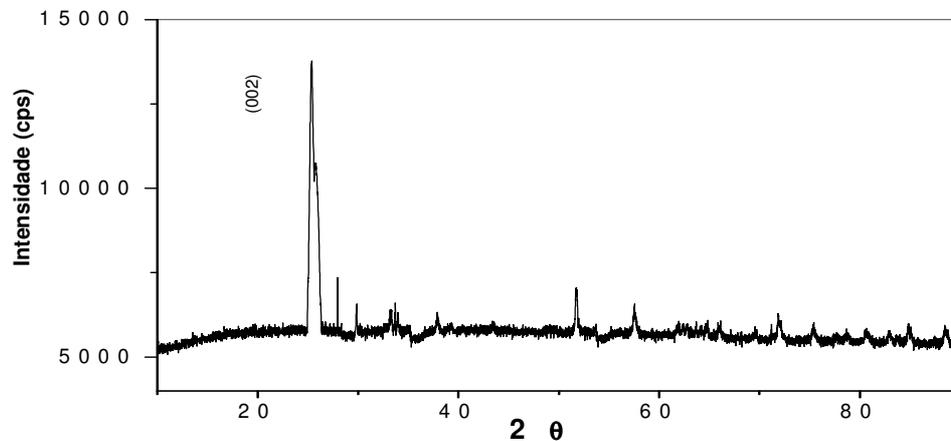


Figura 38 – Difratograma de raios-x de grafeno – D

A figura (39) mostra que o grafeno - D apresenta aspecto semelhante ao de folha de papel amassado com rugas e dobras na superfície, sem um aspecto linear. Este aspecto ocorre, devido às interações entre grupos funcionais oxigenados ainda presentes entre as nanopartículas de grafeno.

Diferentemente da microscopia de grafite apresentada na figura (29), a figura (39) mostra a formação de blocos separados entre si o que determina falhas, mais rugosos e menos arredondadas.

Estes resultados mostram a formação de pó de grafeno e confirmam as observações a partir das análises de FTIR, DRX e Raman, sobre o processo obtenção de grafeno a partir do grafite.

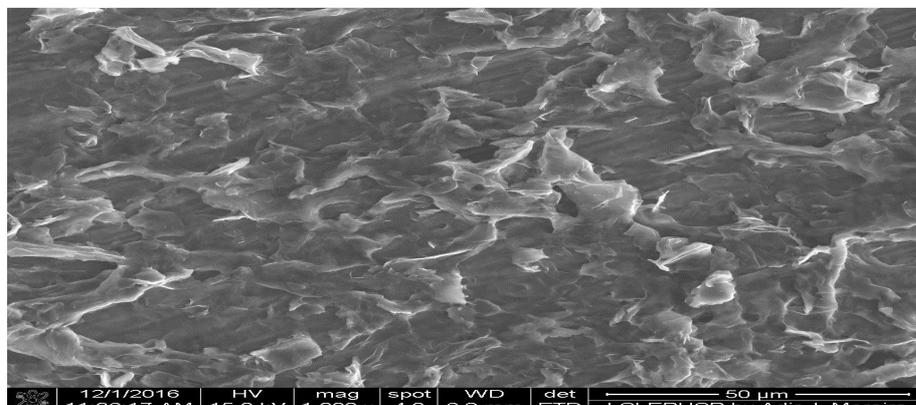


Figura 39 - Micrografia das partículas de grafeno – D

4.1.5. Grafeno Padrão (1mg/1ml)

A Figura (40) mostra o espectro no infravermelho, para o grafeno padrão (1mg/1ml de água). O espectro é bastante semelhante ao espectro no infravermelho da figura (28), apresentando bandas na faixa entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} e entre $1820\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$ relativa a água e banda característica em 1550 cm^{-1} (C-C conjugado com anéis benzênicos respectivamente) típico de grafeno. A intensidade dos picos também são similares.

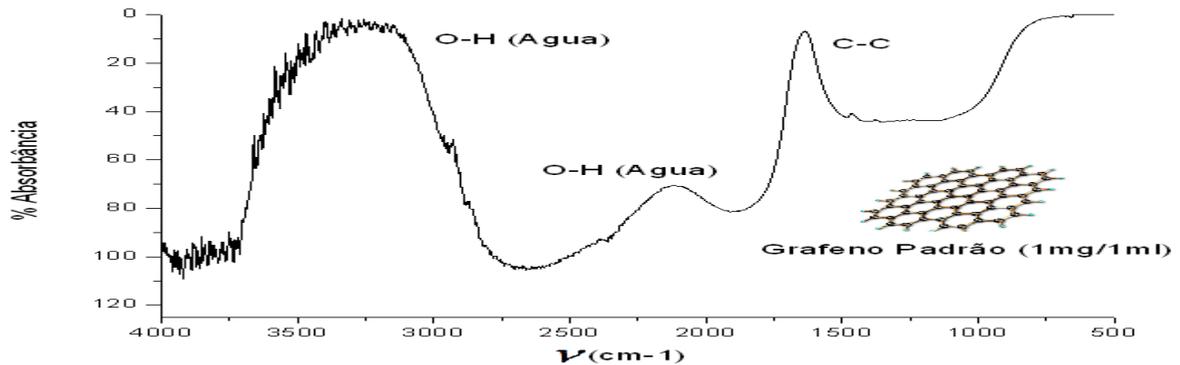


Figura 40 – Espectroscopia no infravermelho do grafeno padrão (1mg/1ml de água).

A partir da espectroscopia Raman do grafeno padrão (1mg/1ml de água) da figura (41), é possível perceber similaridades com o espectro da figura (36) em 3 bandas características. A banda em 1350 cm^{-1} é chamada de banda D, a banda centrada em 1600 cm^{-1} é conhecida como banda G e a banda em 2700 cm^{-1} , conhecida como banda G' são encontradas, tanto na espectroscopia Raman do grafeno – D, quanto no grafeno padrão.

A banda D+G é comum em estruturas gráficas, porém, não aparece no espectro da figura (39).

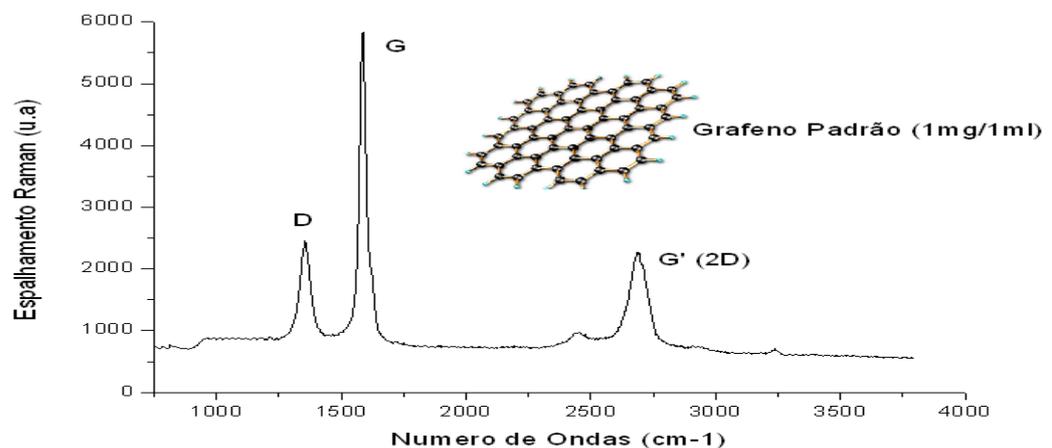


Figura 41 - Espectro Raman de grafeno padrão (1mg/1ml de água).

4.1.6. Nanotubo de Carbono

A Figura (42) apresenta o espectro no infravermelho para os nanotubos de carbono funcionalizados. Observa-se que os NTC funcionalizados apresentam bandas características entre a região de 4000-500 cm^{-1} . Em relação aos NTC funcionalizados, é possível verificar duas bandas características na região de 2200 e 1332 cm^{-1} , que corresponde à ligação $-\text{COO}^-$ do grupo carboxílico resultante da funcionalização. Já, a banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} corresponde a (O-H) da água. A banda com pico centralizado em 1600 cm^{-1} corresponde á ligação C-H típica de estruturas gráficas, como o nanotubo de carbono.

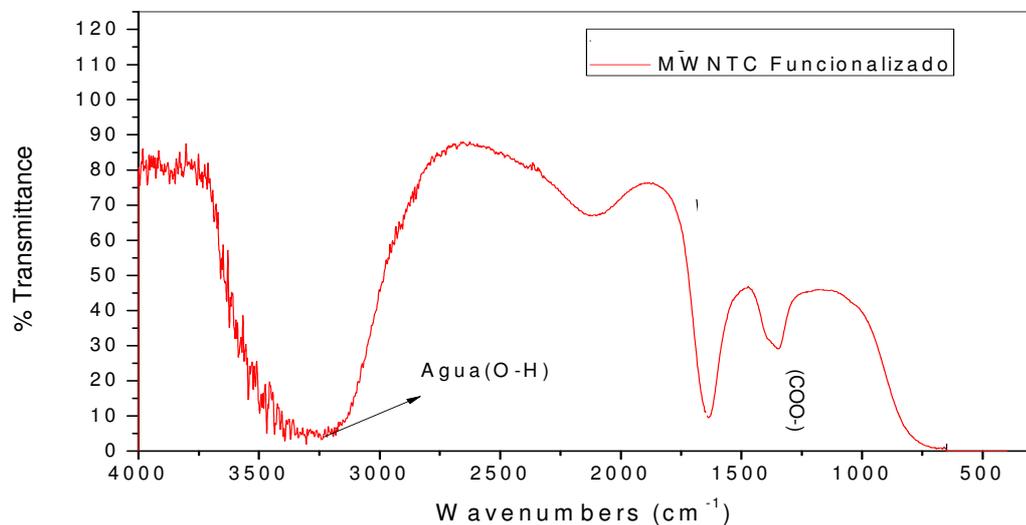


Figura 42 - Espectro no infravermelho para NTC de parede múltipla funcionalizado.

A Figura (43) corresponde a uma comparação entre os espectros Raman dos nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizado e não funcionalizado, verifica-se que o espectro funcionalizado exibe duas bandas típicas, 1350 cm^{-1} (banda G) e a 557 (Banda*), onde está representada os grupos funcionais como C = O e COOH, respectivamente, o que comprova a existência dos grupos carboxílicos nos MWNT funcionalizados.

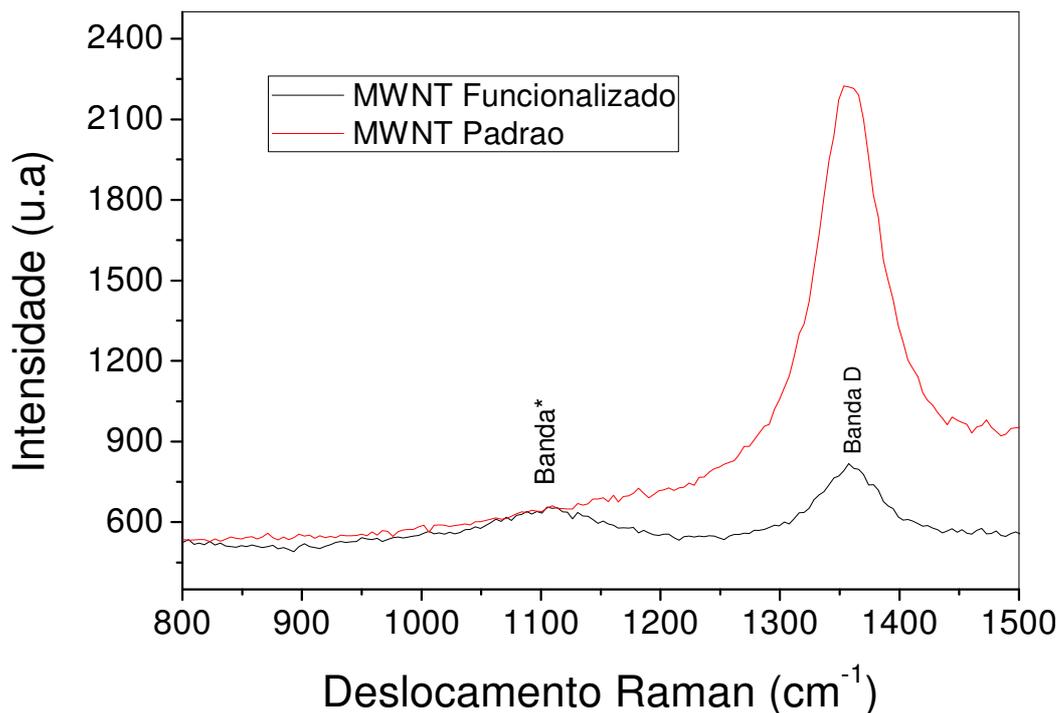


Figura 43 - Espectro Raman para nanotubo de carbono funcionalizado e não funcionalizado.

4.2. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

4.2.1. Grafeno Padrão Sigma-Aldrich (1mg/1ml) e Grafeno – D

A figura (44) e a figura (45) correspondem respectivamente aos gráficos de caracterização elétrica de células fotovoltaicas conformadas com ITO + Grafeno - D + ZnO + Acredyne Orange (fotorreceptor) + Iodine (eletrólito) e ITO + Grafeno Padrão Sigma (1mg/1ml) + ZnO + Acredyne Orange + Iodine.

A célula conformada com grafeno – D possui diferencial de potencial máximo para o intervalo de corrente aplicado, de 37 mV enquanto a célula conformada com grafeno padrão possui diferencial e potencial máximo para o intervalo de corrente aplicado, de 70 mV, dessa forma é possível perceber que o grafeno padrão possui uma potência máxima maior. Apesar de ambos os gráficos de tensão x corrente apresentarem perfil resistivo, para o intervalo de corrente, não é possível afirmar que para uma corrente maior que 1 μA , a tensão passe a apresentar registro constante.

A resistência passa a apresentar regime constante em 160 Ω no gráfico da figura (44), enquanto no grafico da figura (45) a resistência passa a ser constante

em 310Ω . Estas são resistências elevadas e podem significar um demasiado aumento de temperatura, que precisa ser controlado para que não haja perdas.

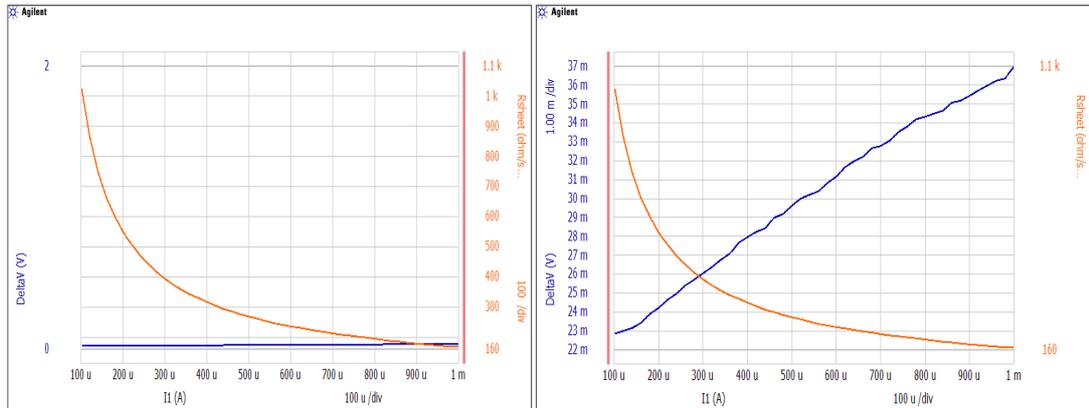


Figura 44 – Caracterização elétrica $V \times I$ e $R \times I$ do grafeno-D.

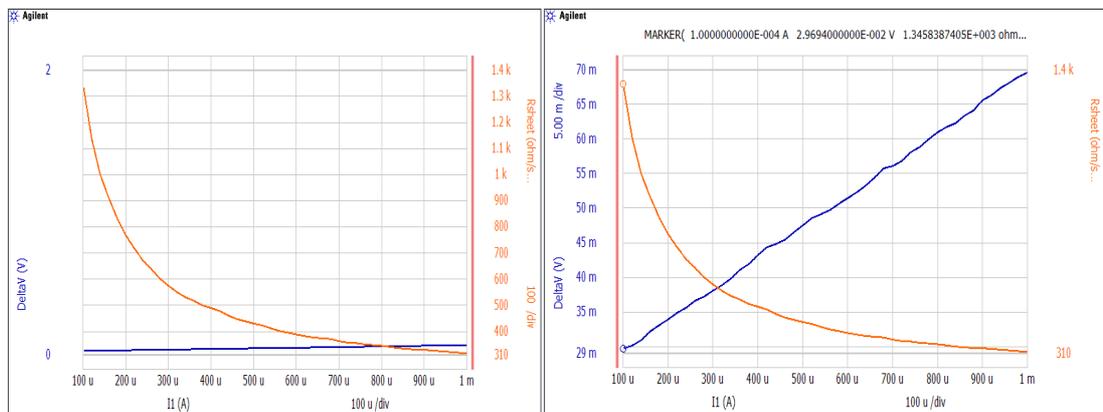


Figura 45 – Caracterização Elétrica $V \times I$ e $R \times I$ do grafeno padrão Sigma-Aldrich (1mg/1ml).

4.2.2. Nanotubo de Carbono de Parede Simples e Paredes Múltiplas

A figura (46) mostra a caracterização elétrica de células fotovoltaicas conformadas em ITO + Nanotubo de Carbono + ZnO + Acrydine Orange + Iodine. Os dois gráficos, tanto utilizando SWNTC quanto MWNTC possuem características de diodo, ou seja, em um determinado valor a tensão opera de maneira constante.

O diferencial de potencial da célula conformada com ITO + MWCNT + ZnO + Acrydine Orange + Iodine foi de 4,5 mV e a célula conformada com ITO + SWCNT + ZnO + Acrydine Orange + Iodine foi 10mV, assim, a célula feita com SWCNT possui um potencial melhor que MWNTC. Em comparação com as figuras (44) e (45) a diferença de potencial é bem mais baixa, dessa forma, para um mesmo intervalo de corrente, as células conformadas com grafeno substituindo nanotubo de carbono possuem uma potência maior.

Em relação as figuras (44) e (45), a célula conformada com SWNTC possui resistência bastante similar, enquanto a célula conformada com MWNTC possui baixa resistência e segundo testes laboratoriais não possui boa condutividade.

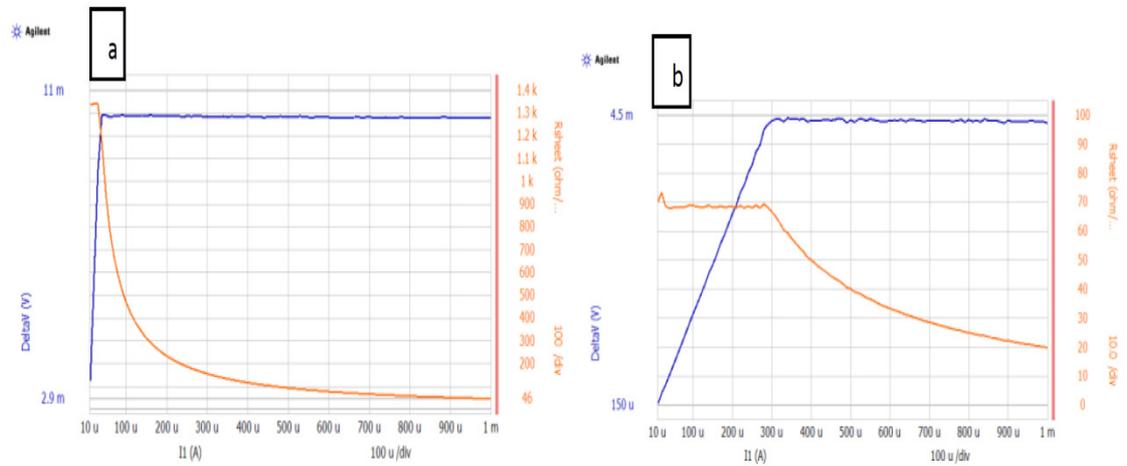


Figura 46 – Caracterização elétrica $V \times I$ e $R \times I$. a) Nanotubo de parede simples (SWNTC); b) Nanotubo de paredes múltiplas (MWNTC).

5. CONCLUSÃO

O óxido de grafite pelo método de Hummers apresentou um bom grau de oxidação em comparação com o grafite comercial. Este apresentou bandas relativas às ligações C-O e C=O. O difratograma de raios-x do óxido de grafite apresentou picos em 15° e 25°, diferenciando-se do grafite comercial, e do óxido de grafeno comercial, e se aproximou do resultado teórico apresentado.

As análises estruturais do grafeno desenvolvido pelo autor apresentaram bandas referentes à ligação O-H, devido à presença de água (grafeno dissolvido em água) e C-C característica do grafeno, sem resquício de ligações O-H, C-O e C-H de óxido não reduzido.

O espectro Raman do grafeno desenvolvido neste trabalho apresentou semelhanças com o espectro Raman do grafeno padrão Sigma – Aldrich (1mg/1ml). O pico mais importante encontrado em ambos, condiz ao pico G' típico de estruturas em duas dimensões, como o grafeno.

Baseado no espectro de infravermelho e Raman apresentados neste trabalho e com auxílio do difratograma de raios x e microscopia eletrônica de varredura, é seguro afirmar que após o processo de redução com utilização de radiação ultravioleta, de fato, o óxido de grafeno foi reduzido à grafeno.

As caracterizações elétricas não são conclusivos porque gráficos de tensão x corrente das células conformadas utilizando grafeno – D e grafeno padrão, possuem caráter resistivo, ou seja, a tensão aumenta com a diminuição da resistência. Dessa forma, faz-se necessário uma nova caracterização utilizando intervalos de corrente maiores a fim de observar o comportamento de cada célula.

Apesar de possuir característica elétrica de diodo, apresentando tensão constante após um determinado valor de corrente, as células conformadas utilizando nanotubo de carbono apresentaram um potencial menor que as células conformadas com grafeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, L. C. **Estudo de Materiais Nanoestruturados para Aplicação como Sensores de Gases**. Monografia (Engenharia de Energia. Universidade de Brasília, Campus Gama. Brasília, 2015.

BARBOSA, L. C. A. **Introdução à Química Orgânica**. Ed. Pearson Prentice Hall. São Paulo, 2004.

DEDAVID, B. A. GOMES, C. I. MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise. Porto Alegre, 2007.

DOMINGUES, S. H. **Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno**. Dissertação (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

DRESSELHAUS, M. S. JORIO, A.; SAITO, R. **Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy**. The Annual Review of Condensed Matter Physics, p. 89-108, 2010.

DREWNIAK, S. MUZYKA, R. STOLARCZYK, A. PUSTELNY, T. KOTYCZKA, M. M. SETKIEWICZ, M. **Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors**. Sensors, v. 16, n. 1, p. 203. 2016.

FALLA, P. H.; DIAS, M.O.; VIEIRA, H.; JUNIOR, R.; SILVA, L.; NOGUEIRA, P. **Optimizing the Efficiency of Photovoltaic Solar Cells Using Synthesized TiO₂ Semiconductor Nanomaterials and Functionalized Carbon Nanotubes**. ISES Solar – World Congress, 2013.

FERREIRA, C. I. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos PP/Grafite Esfoliado**. Dissertação (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

FIorentino, J. J. SERAPHIM, O. J. **Análise da Eficiência de Módulos Fotovoltaicos Instalados em Condições Normais de Operação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – Campus Botucatu. Botucatu. 2005.

GALDINO, M. A. E. LIMA, J. H. G. RIBEIRO, C. M. SERRA, E. T. **O Contexto das Energias Renováveis no Brasil**. CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA – CEPEL. Rio de Janeiro, 1999.

GALVÃO, S. B., **Obtenção de Nanopartículas de Hexaferrita de Bário pelo Método de Pechini**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010.

GEIM, A. K. NOVOSELOV, K. S. **The Rise of Graphene**. Nature Materials 6. University of Manchester, Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology. Manchester, 2007.

GOMES, O. L. R. SENNA, L. F. CESAT, D. V. **Preparação de Óxido de Grafeno para Preparação de Eletrodos**. Encontro de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do estado do Rio de Janeiro. Universidade do estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

HENNRICH, F. CHAN, C. MOORE, V. ROLANDI, M. O`CONNELL, M. **The Element Carbon in Carbon Nanotubes**. Ed. Taylor and Francis Group LLC, New York; Cap.1, pp. 1-16, 2006.

HUMMERS, W. S. J. OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**. Journal of the American Chemical Society, v. 80 (6), p.1339-1339, 1958.

Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC 2014. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, 2014.

JESUS, K. A. FREIRE, E. GUIMARAES, M. J. O. C. **Grafeno: Aplicações e tendências Tecnológicas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

KUMAR, N. SHAIKSHAVALI, P. SRIKANTH, V. V. S. S. RAO, K. B. S. **Reducing Agent Free Synthesis of Graphene from Graphene Oxide**. AIP Publishing LLC. 2013

MACEDO, N. G. **Estudo e Desenvolvimento de Grafite como Agente Anti-chama para PVC**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2011.

MAI, E. F. **Síntese de Catalisadores de Cobalto Suportados em Nanotubos de Carbono e Sua Aplicação na Reforma a Vapor de Etanol para a Produção de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

MALISKA, A. M., **Microscopia Eletrônica de Varredura**, Trabalho Científico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional – Exercício de 2004**. Junho de 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira – Exercício de 2014**. Junho de 2015.

MONTES-MORÁN, M. A. SUÁREZ, D. MENÉNDEZ, J. A. FUENTE. E. Carbon. **On the Nature of Basic Sites on Carbon Surfaces: an overview**. V. 42, p. 1219-1224, 2004.

NASCIMENTO, C.A. **Princípio de Funcionamento da Célula Fotovoltaica.** Dissertação (Mestrado em Fontes Alternativas de Energia). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2004.

NETO, J. C. C. **Grafeno e Nanotubo de Carbono.** Monografia (Física). Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Departamento de Física Teórica e Experimental. Natal, 2011.

NETO, N. S. **Síntese de Grafenos Quimicamente Modificados e Aplicação em Células Fotovoltaicas Orgânicas.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2014.

PACHECO, F. **Energias renováveis: breves conceitos.** Conjuntura e Planejamento. Salvador, 2006.

PINHO, J. T. GALDINO M. A. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos.** CEPTEL – CTE – CRESESB. Rio de Janeiro, 2014.

RIBEIRO, C. H. M. **Implantação de um sistema de geração fotovoltaica.** Monografia (Engenharia de Controle e Automação). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2012.

ROSSO, M. A. **Origins, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes and Fullerenes.** Curso de Graduação IT 283 Advance Materials and Processes. California State University Fresno Spring, 2001.

SILVERSTEIN, R.M. BASSLER, G.C. MORRILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 5 ed. United States: John Wiley and Sons, 1991

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** 7ª Edição, Editora LTC, 2006.

SKOOG, D.A. HOLLER, F.J. NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5 ed. São Paulo: Bookman Editora, 2002

TANG, Z. ZHANG, L. ZENG, C. LIN, T. GUO, B. **General route to graphene with liquid-like behavior by non-covalent modification.** Soft Matter, v. 8, n. 35, p 9214-9220, 2012.

THOMAS, C. H. HIRSCHIMANN, T. S. ARAÚJO, P. T. HIROYUKI, M. XU, Z. NIELSCH, K. KIM, Y. A. DRESSELHAUS, M. S. **Characterization of Bundled and Individual Triple-Walled Carbon Nanotubes by Resonant Raman Spectroscopy.** ACS Nano, v. 7, p. 2381 – 2387. 2013

TIELROOIJ, K. J. LEVITIV, L. S. SONG, J. C. C. ELORZA, A. Z. JENSEN, S. A. KOPPENS, F. H. L. CENTENO, A. PESQUERA, A. BONN, M. **Photo-excitation Cascade and Multiple Carrier Generation in Graphene.** Nature Physics, 2012.

USBERCO, J. SALVADOR, E. **Química: Volume Único.** Ed Saraiva. São Paulo, 2002.

WANG, Y. YEOW, J. T. W. **A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors.** Journal of Sensors, 24 p., 2009.

YAN, Z. BARRON, A. R. **Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy.** Openstax CNX, Rice, 2011.

ZARBIN, A. J. G. OLIVEIRA, M. M. **Nanoestruturas do Carbono (Nanotubos e Grafeno).** Quimica Nova, Vol. 36, No. 10. Curitiba, 2013.

ANEXOS

Óxido de Grafeno Padrão

A Figura (47) mostra o espectro no infravermelho para o óxido de grafeno padrão. Observa-se que apresenta bandas características similares ao espectro do óxido de grafeno – D da figura (34). A banda na região de 3400-3600 cm^{-1} (ligação O-H), a banda em 2350 cm^{-1} (ligação $\text{C}\equiv\text{C}$) e a banda característica em 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) são comuns às duas amostras. O espectro no infravermelho do óxido de grafeno padrão, porém, apresenta uma vibração em torno de 990 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) característica do grafeno, um pouco mais intenso que o espectro da figura (34).

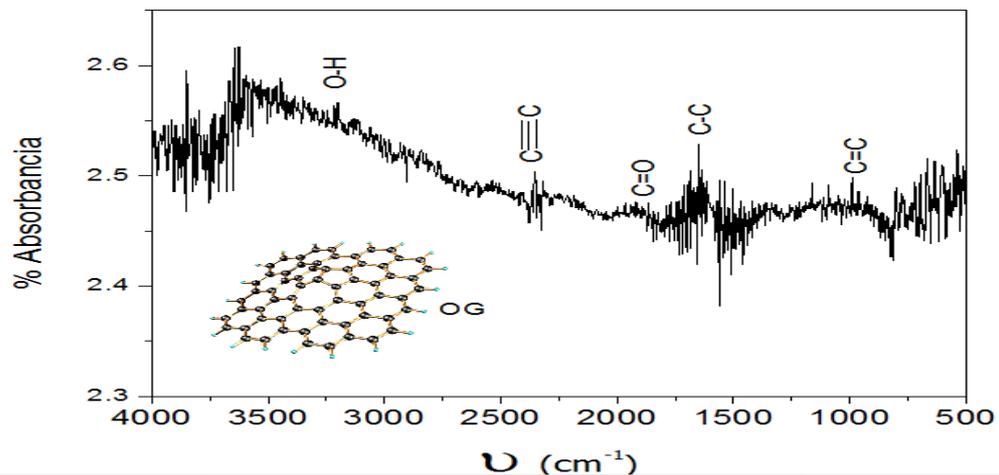


Figura 47 – Espectro no infravermelho do óxido de grafeno padrão

A difratometria do óxido de grafeno comercial na figura (48) pode ser analisada, observando que seu pico de difração localizado em θ igual à 26° . Comparando com a figura (11), os difratogramas são bastante parecidos, onde ambos possuem picos intensos e espalhados em 25° relacionado ao plano (002) de estruturas gráficas. Diferente do difratograma de óxido de grafite apresentado na figura (33), não há pico em 15° .

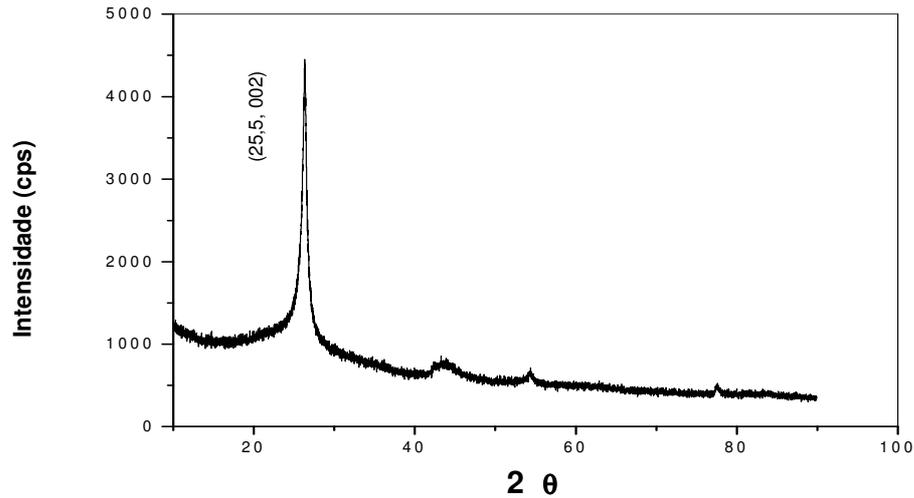


Figura 48 – Difratoograma de raios-x do oxido de grafeno padrão.

Óxido de Grafeno Padrão Reduzido Termicamente a 1000°C e 1100°C

A Figura (49) mostra o espectro no infravermelho para o óxido de grafeno padrão tratado termicamente a 1000°C por 45 minutos. É possível perceber que banda na região de 3500 cm^{-1} (ligação O-H) característica de água já não é tão intensa, quanto tratado à 600°C e a 800°C, as bandas de média intensidade entre 1820-2450 cm^{-1} relativos a grupos oxidados, já não aparecem como na figura (47), possui banda característica em 1550 cm^{-1} (C-C conjugado com anéis benzênicos respectivamente) típico de grafeno, bandas características em 1090 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} (C-O-C) ainda devido á óxido não evaporado, pico em 938 cm^{-1} (O-H) devido à deformação angular, além de uma banda em torno de 690 (C-H) ainda remanescente de água e picos entre 490-700 cm^{-1} , devido a anéis benzênicos formados pelo hidrogênio da água.

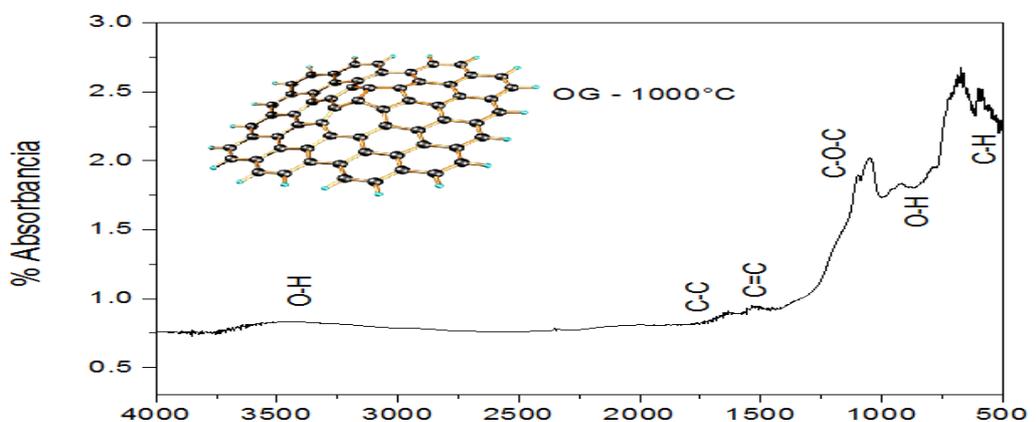


Figura 49 – Espectro no infravermelho do oxido de grafeno padrão tratado termicamente a 1000°C por 45 minutos.

A Figura (50) mostra o espectro no infravermelho para o óxido de grafeno padrão tratado termicamente a 1100°C por 3 minutos, em ambiente de nitrogênio inerte. O gráfico é muito parecido ao de oxido de grafeno padrão tratado termicamente a 800°C, em ambiente de nitrogênio inerte, o que mostra que quando a temperatura foi elevada a 1100°C, não houve avanço considerável.

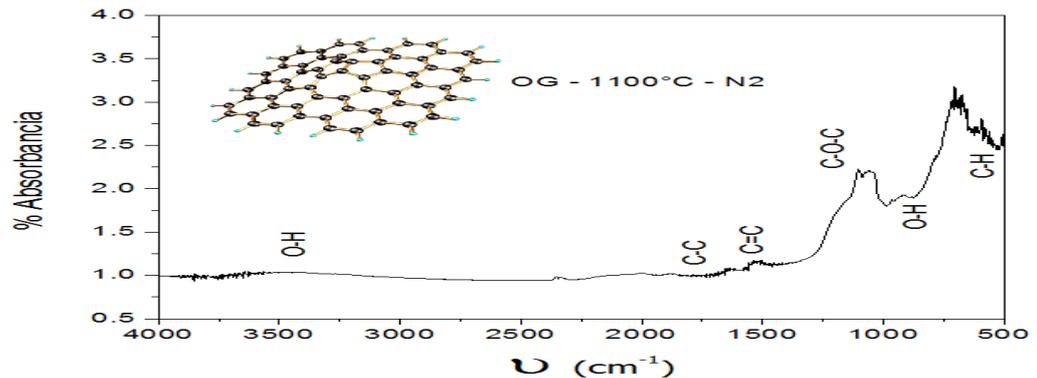


Figura 50 – Espectro no infravermelho do oxido de grafeno padrão tratado termicamente a 1100°C por 3 minutos em ambiente de nitrogênio inerte

A partir da espectroscopia Raman do óxido de grafeno padrão tratado termicamente à 1100°C por 3 minutos em ambiente inerte de nitrogênio da figura (51), é possível perceber 3 bandas características. A banda em 225,64 cm^{-1} chamada de banda D e a banda centrada em 300 cm^{-1} conhecida como banda G são comuns aos espectros da figura (31) e da figura (36). O pico G apresenta um alargamento que demonstra desordem na estrutura. A banda em 610 cm^{-1} conhecida como banda G' relaciona a estrutura no plano em duas dimensões e é essencial para determinação do grafeno, porém, esta possui menor intensidade que as amostras de grafeno padrão (1mg/1ml de água) e grafeno – D, indicando uma formação de grafeno com estrutura mais imperfeita.

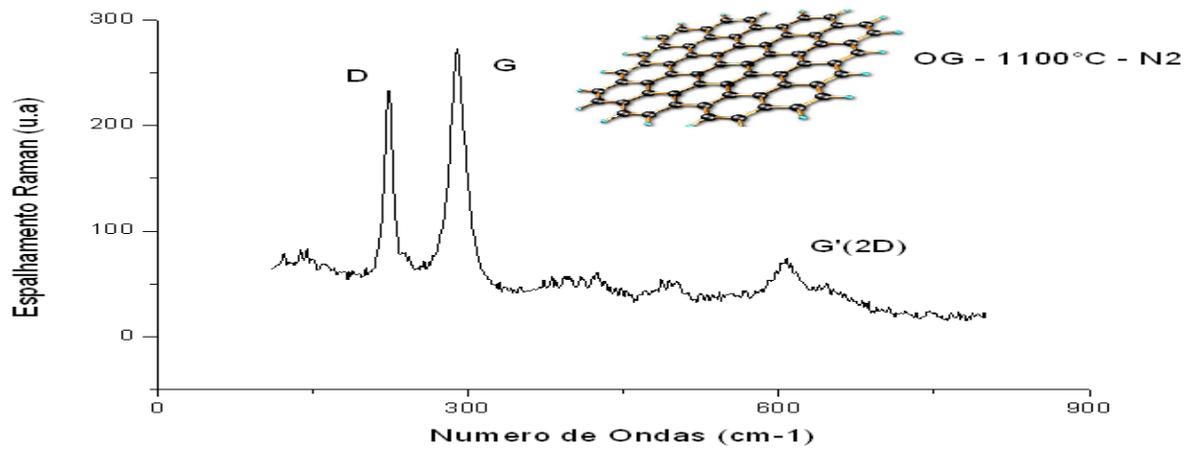


Figura 51 – Espectro Raman do oxido de grafeno padrão tratado à 1100°C por 3 Minutos em ambiente de nitrogênio inerte