

GRAFENO: DESAFIOS DA SÍNTESE EM LARGA ESCALA

GRAPHENE: CHALLENGES OF LARGE-SCALE SYNTHESIS

DOI: [10.24933/e-usf.v9i1.464](https://doi.org/10.24933/e-usf.v9i1.464)

v.9n.1 (2025)

SANTOS, Gustavo Leite Granado¹; MARTINS, Stefani Benedita de Oliveira Dorta¹;
FELIPPE, Monica Tais Siqueira D'Amelio²;

¹Alunos do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus
Bragança Paulista;

²Professora Doutora Orientadora do Curso de Engenharia Química da Universidade
São Francisco; Campus Bragança Paulista.

gustavo.santos@mail.usf.edu.br

RESUMO

As aplicações do grafeno estão progressivamente mais amplas, e a procura por este material bidimensional com propriedades notáveis só tende a aumentar. Trata-se de um nanomaterial com a espessura de um átomo, alótropo do carbono e hibridizado em sp^2 , onde cada átomo realiza três ligações e formam uma estrutura hexagonal, compreendida em duas dimensões. Neste trabalho foram abordados os principais métodos de síntese do grafeno, separados por mecanismos *top-down* e *bottom-up*. A revisão bibliográfica sistemática de artigos científicos acerca da síntese do grafeno foi realizada com o objetivo de encontrar os métodos mais adequados para a síntese em larga escala. Foram avaliadas suas diversas características como escalabilidade, eficiência, sustentabilidade econômica e ambiental. Também foi estudada a aplicação de cada tipo de grafeno, produzido pelos diferentes métodos. O grafeno pode ser esfoliado fisicamente do grafite, enquanto espumas de grafeno podem ser obtidas pelo método da esfoliação assistida por micro-ondas, óxido de grafeno é formado pela esfoliação química, flocos de grafeno são sintetizados pelo aquecimento por lampejo de Joule, e filmes de grafeno de poucas camadas de alta qualidade são gerados pela deposição química em fase vapor. Foi concluído que o método mais adequado para a síntese de grafeno em larga escala, atualmente, é o método da deposição química em fase vapor aprimorada por plasma, capaz de formar filmes de camada única de grafeno puro e com grande área. A viabilidade de outros métodos foi debatida e foram levantadas questões quanto à sua aplicabilidade, utilidade e eficiência, e quanto aos desafios ainda vigentes no que concerne à escalabilidade dos métodos apresentados.

Palavras-chave: Síntese do grafeno; Nanomateriais; Métodos *top-down* e *bottom-up*; Produção em larga-escala do grafeno; PECVD; Aplicações do grafeno; Desafios na escalabilidade do grafeno.

ABSTRACT

The applications of graphene are becoming increasingly broad, and the demand for this two-dimensional material with remarkable properties continues to grow. Graphene is a nanomaterial with a thickness of a single atom, an sp^2 -hybridized carbon allotrope, where each atom forms three bonds in a hexagonal structure, confined to two dimensions. This study addresses the main methods of graphene synthesis, categorized into *top-down* and *bottom-up* mechanisms. A systematic literature review of scientific articles on graphene synthesis was conducted to identify the most suitable methods for large-scale production. Various characteristics such as scalability, efficiency, economic and environmental sustainability were evaluated.

Additionally, the applications of different types of graphene produced by various methods were analyzed. Graphene can be physically exfoliated from graphite, while graphene foams can be obtained through microwave-assisted exfoliation, graphene oxide is produced by chemical exfoliation, graphene flakes are synthesized via flash Joule heating, and high-quality few-layer graphene films are generated through chemical vapor deposition. The study concluded that the most suitable method for large-scale graphene synthesis currently is the plasma enhanced chemical vapor deposition, capable of forming single-layer pure graphene films with large areas. The feasibility of other methods was discussed, raising questions regarding their applicability, utility, efficiency, and the ongoing challenges related to the scalability of the presented methods.

Keywords: Graphene synthesis; Nanomaterials; Top-down and Bottom-up methods; Graphene large-scale production; PECVD; Graphene Applications; Graphene Scalability challenges.

INTRODUÇÃO

O grafeno é a forma bidimensional do grafite, pois sua espessura é de apenas um átomo. Trata-se de um alótropo do carbono hibridizado em sp^2 , com cada átomo realizando três ligações e formando uma estrutura hexagonal que se estende em duas dimensões. As folhas de grafeno podem não parecer extraordinárias, ao olhar para o grafite, mas quando extraídas do mesmo demonstram propriedades notáveis. O grafeno resiste a tensões mecânicas centenas de vezes maiores do que o aço, além de ser flexível e extremamente leve. Dentre as diversas aplicações do grafeno destacam-se a biomedicina em diagnósticos e tratamentos, a eletrônica em computadores quânticos, baterias e supercondutores, e até mesmo em defesa militar. Componentes eletrônicos feitos de grafeno compreendem uma pequena fração do tamanho de uma placa de circuito integrado feita de silício, demonstrando aplicações inigualáveis em setores tecnológicos. Este material único também é capaz de servir como uma espécie de peneira molecular, com aplicações em filtração de fluidos. Podem constituir células solares aplicáveis a quaisquer superfícies (CLEGG, 2018). Existem estudos recentes sobre a utilização do grafeno na biomedicina, auxiliando em diagnósticos, além de atuar na entrega de medicamento ao local alvo do tratamento a fim de reduzir o tempo de ação e aumentar seu potencial farmacológico. O grafeno também pode atuar no tratamento de doenças como o câncer, agindo de forma direta nas células cancerígenas. Porém mais estudos sobre a sua toxicidade nestes casos devem ser avaliados (JAROSZ *et al.*, 2015).

Em 2004, os físicos russos Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester encontraram a primeira forma de se produzir grafeno, utilizando fita adesiva para separar as camadas com espessura de um átomo de um bloco de grafite, método conhecido como esfoliação física (CLEGG, 2018). Os esforços de suas pesquisas os fizeram ganhar o Prêmio Nobel de Física em 2010. Entretanto, o método desenvolvido por Geim e Novoselov não é recomendado em larga escala. O maior desafio da síntese do grafeno em larga escala deve-se ao controle de qualidade do mesmo, visto que é um material com a espessura de um átomo, além da dificuldade de se produzir grandes quantidades com a metodologia atual.

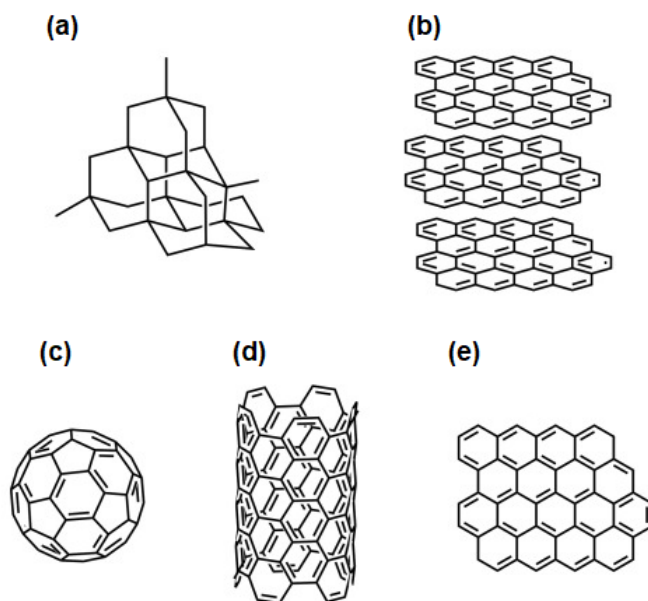
Neste trabalho, objetivou-se pesquisar, analisar e comparar diferentes métodos de síntese para se encontrar as melhores alternativas disponíveis até o momento, priorizando métodos com características como a facilidade de síntese e controle, menores custos de produção, operação e manutenção, sustentabilidade, baixa periculosidade, e elevado rendimento. Atualmente existem diversas normas técnicas acerca do grafeno, contudo, os métodos avaliados devem estar em conformidade com ao menos duas delas, sendo a ISO/TS 21357:2019 e a ISO/TS 21356-1:2021.

Alótropos do carbono

Os alótropos são substâncias formadas a partir de um mesmo elemento, porém com estrutura e características diferentes. Suas propriedades se diferem de forma perceptível, principalmente nos alótropos do carbono. Em 1789, Antoine Lavoisier publicava o Tratado Elemental da Química, em que havia notado uma peculiaridade em um destes elementos, devido à sua capacidade de constituir não somente o frágil grafite, como também o material mais duro conhecido até então, o diamante, o carbono. Embora o grafite e o diamante sejam ambos compostos unicamente de carbono, o contraste entre estes dois materiais deve-se à alotropia, da qual os difere por decorrência de seus arranjos geométricos. Outros alótropos naturais do carbono, além do grafite e diamante, são o carbono amorfo e o fulereno, este último recentemente descoberto, de forma natural em materiais fósseis (FARMANI *et al.*, 2024). Seus demais alótropos, como os nanotubos de carbono e o grafeno, são obtidos de forma sintetizada em laboratório, e geralmente requerem uma alta demanda energética para serem produzidos.

O diamante é formado pelo carbono hibridizado em sp^3 , formando uma estrutura cristalina cúbica, ou seja, cada átomo de carbono, no diamante, é ligado a outros quatro átomos de carbono. Esta configuração o concede a sua elevada dureza e baixa condutividade elétrica. Enquanto o grafite forma-se pelo carbono hibridizado em sp^2 , no qual realiza três ligações a outros três átomos de carbono. Esta característica seria capaz de concedê-lo uma resistência muito alta, não fosse pelo seu arranjo em camadas com ligações fracas, devido às forças intermoleculares de Van der Waals (TEOBALDI *et al.*, 2010). O grafeno é então um alótropo do carbono. A Figura 1 apresenta este dentre os demais alótropos do carbono.

Figura 1. Exemplos gráficos da estrutura de diferentes alótropos do carbono. Sendo: diamante (a), grafite (b), fulereno (c), nanotubo de carbono (d), grafeno (e).

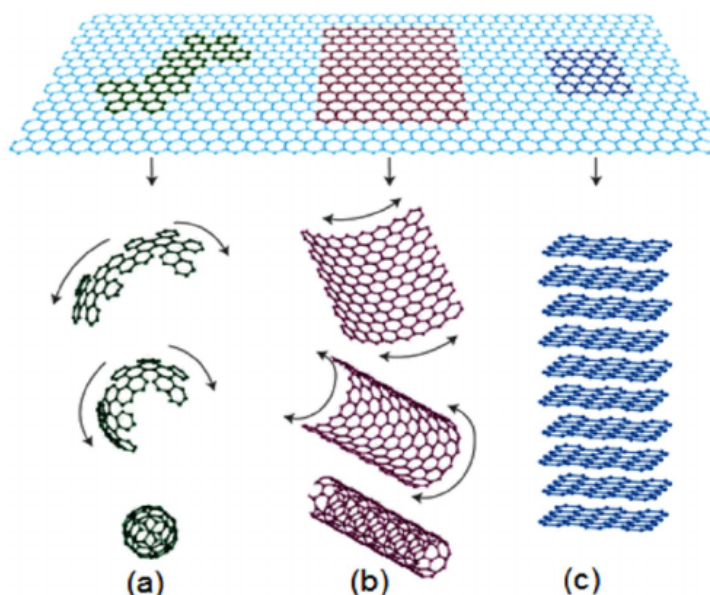


Fonte: Adaptado de SELVA *et al.*, 2023.

Grafeno

O grafeno constitui o grafite em pequenas camadas, com a espessura de um átomo de carbono, desalinhadas entre si. Portanto, o grafeno assim como o grafite, também forma-se por átomos de carbono hibridizados em sp^2 , os quais se ligam a outros três átomos de carbono, e formam uma estrutura hexagonal em camadas únicas. Quando isolado do frágil grafite, o grafeno apresenta características opostas, como elevada resistência mecânica, e até mesmo supercondutividade elétrica quando em configurações específicas (CAO *et al.*, 2018). Segundo Vieira (2016), a condutividade do cobre à temperatura ambiente é de 400 W/m.K, enquanto a do grafeno chega em 5000 W/m.K na mesma temperatura. Além disso, o grafeno possui uma área superficial 260 vezes maior do que o grafite que possui apenas 10 m²/g. Enquanto a resistência à tração do aço pelo módulo de Young varia entre 180 a 200 GPa, a do grafeno atinge 1 TPa, ou 1000 GPa (LEE *et al.*, 2008). A Figura 2 demonstra as diferentes estruturas que o grafeno bidimensional pode assumir. Cada uma destas estruturas possui propriedades diferentes das outras.

Figura 2. Estrutura do grafeno bidimensional em três tipos básicos, formando: (a) uma molécula de fulereno (0-D ou zero dimensões), (b) na forma cilíndrica se molda um nanotubo de carbono (1-D), e em folhas de grafeno (c) tem-se o grafite (3-D).



Fonte: Adaptado de KUMAR *et al.*, 2019.

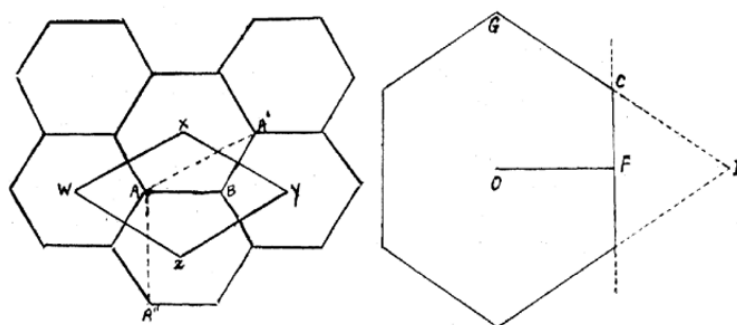
Pouco se sabia sobre o grafeno, anteriormente a Geim e Novoselov, pois a sua descoberta prática ainda não havia ocorrido, e não se tinha acesso a nada além de conjecturas especulativas (WALLACE, 1947). Por seis décadas acreditou-se que seria impossível o isolamento de uma única camada de grafeno, devido a um artigo derivado do teorema de Hohenberg-Mermin-Wagner, escrito pelo próprio David Mermin e aplicado ao problema de ordem cristalina em duas dimensões, no qual era afirmado que em sistemas bidimensionais isotrópicos, não poderia haver magnetização global permanente acima do zero absoluto por decorrência de flutuações térmicas. Isto implica que se um cristal bidimensional se define por

coeficientes de Fourier não nulos, então tal cristal não pode existir em uma ou duas dimensões no limite termodinâmico (MERMIN, 1968).

Antecedente à Mermin, Rudolf Ernst Peierls já dizia intuitivamente, em sua Teoria Quântica dos Sólidos, que em baixas dimensões as ordens cristalinas seriam destruídas por longos comprimentos de onda, divergindo de maneira logarítmica com o tamanho do sistema (PEIERLS, 1955). Porém antes mesmo da descoberta do grafeno, outros indícios de cristais bidimensionais reais já desafiavam a aplicabilidade do teorema de Mermin.

Em 1975 foi publicado por químicos teóricos da Universidade de Torino, na Itália, um estudo que mostrou a adsorção de gases nobres pelo grafite (GIAMELLO *et al.*, 1975) que logo levantaram dúvidas acerca do teorema. Demais experimentos computacionais realizados décadas depois demonstraram a possibilidade de que o mesmo não seria válido na prática, apenas para simetrias discretas, devido às limitações físicas do teorema de Hohenberg-Mermin-Wagner (PALLE e SUNKO, 2021).

Figura 3. Parte retirada da publicação de Philip Russel Wallace, demonstrando seu entendimento sobre a estrutura de uma camada isolada de grafite, posteriormente denominada de grafeno. Para Wallace, o grafeno ainda era um material teórico e seu intuito era utilizar a estrutura do grafeno para cálculos acerca do grafite.



Fonte: Adaptado de WALLACE, 1946.

Aplicações do grafeno

Acerca de suas aplicações, o grafeno pode ser implementado em diversas áreas. Com aplicações em armazenamento energético, filtração de líquidos para dessalinização e remoção de impurezas, aplicações ambientais como adsorvente em tratamento de resíduos, diferentes aplicações na biomedicina, materiais inteligentes/responsivos, usos no setor militar como proteção balística e trajes robóticos (RAO *et al.*, 2013), tecnologia aeronáutica. Por conta de sua nanoestrutura, o grafeno permite o subdimensionamento de produtos e equipamentos com eficiência mais elevada e menores custos, qualidade atrativa às áreas tecnológicas (KUMAR *et al.*, 2015).

Quando alinhado em camada dupla com angulação de 1,1 graus entre cada placa, o grafeno apresenta características de um supercondutor (CAO *et al.*, 2018). Isto significa que, neste estado, os elétrons fluem livremente sem qualquer resistência. A descoberta desta configuração específica foi realizada por Yuan Cao e sua equipe no Instituto de Tecnologia de Massachussetts no ano de 2018, e foi então nomeada de “ângulo-mágico do grafeno”. O grupo de Cao, embora tenham descoberto e demonstrado muito bem as possibilidades da camada dupla torcida de grafeno em ângulo-mágico, conhecida popularmente como MATBG, não sabiam o real motivo. Havia fases quânticas em que o material se demonstrava um isolante, e noutras um supercondutor. A angulação das placas de grafeno produz o efeito quântico da nematicidade, dado pela singular e fortemente correlacionada interação entre os elétrons nas folhas de grafeno. A utilidade desta descoberta é ampla, e atualmente utilizada em diversos

eletrônicos, ímãs para imagem de ressonância magnética, computadores quânticos e até mesmo aceleradores de partículas.

O objetivo deste trabalho foi pesquisar e investigar estes e demais métodos de síntese a fim de se demonstrar o mais eficaz, de maneira ambiental e economicamente sustentável, com maior rendimento e pureza possíveis, para a produção do grafeno em larga escala. Desta forma, evidenciar suas aplicações que potencialmente possam se tornar mais amplamente utilizadas com o aumento da disponibilidade do material.

METODOLOGIA

A metodologia adotada baseou-se na revisão bibliográfica sistemática de artigos com alta relevância e submetidos à revisão por pares, que consistiu em selecionar, analisar e interpretar publicações acadêmicas contendo dados sobre o grafeno e técnicas de produção relevantes para o tema. Os métodos escolhidos para análise devem primeiramente possuir aplicabilidade em larga escala. Em seguida, foi investigada a eficiência de tais métodos, comparando dados reais de diferentes artigos que os utilizaram. Sequencialmente, investigou-se os impactos ambientais gerados por determinados métodos, e se estes poderiam ser realizados de forma sustentável ou não. Por fim, foi analisado ou pesquisado (quando não informado no artigo) o custo de cada método estudado, assim como a viabilidade de sua aplicação industrial para a produção em larga escala do grafeno com elevada pureza, e foram observadas as vantagens e desvantagens de cada. Demais características as quais demonstraram importância foram destacadas e somadas à avaliação, concluindo a pesquisa.

As palavras-chave utilizadas para a busca variaram de acordo com o idioma padrão do local de busca utilizado, nos idiomas inglês ou português, sendo elas: “large-scale graphene synthesis” ou síntese em larga escala do grafeno; “graphene production” ou produção do grafeno; “graphene synthesis methods” ou métodos de síntese de grafeno; “graphene properties” ou propriedades do grafeno; “graphene applications” ou aplicações do grafeno; “low-cost graphene synthesis” ou síntese de baixo custo do grafeno; “top-down graphene synthesis” ou síntese *top-down* do grafeno; “bottom-up graphene synthesis” ou síntese *bottom-up* do grafeno; “CVD graphene” ou grafeno por deposição química em fase vapor; “microwave graphene” ou grafeno por micro-ondas; “graphite chemical exfoliation” ou grafeno por esfoliação química; “graphene environmental impacts” ou impactos ambientais do grafeno; “green graphene synthesis” ou síntese sustentável do grafeno.

Os portais de busca utilizados incluem, primariamente: Google Acadêmico (<https://scholar.google.com>); SciElo Brasil (<https://www.scielo.br>); Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia – Oasisbr (<https://oasisbr.ibict.br/vufind/>); Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (<https://bdtd.ibict.br/vufind/>); Portal de Periódicos da CAPES (<https://www.periodicos.capes.gov.br>); Science Direct (<https://www.sciencedirect.com>); Publicações científicas da revista acadêmica Nature (<https://www.nature.com/nature/research-articles>); Revista científica Elsevier (<https://www.elsevier.com/pt-br>); Institute of Educational Sciences – ERIC (<https://eric.ed.gov>).

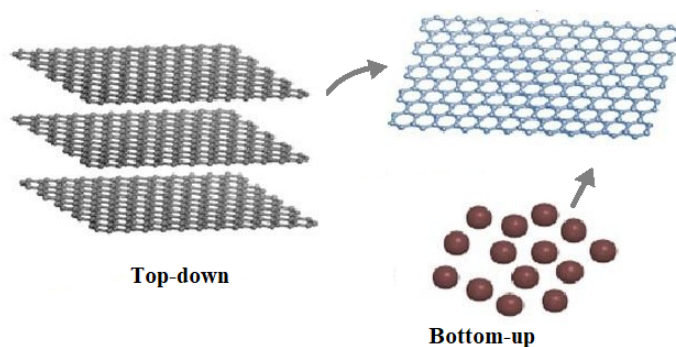
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese do grafeno

Na síntese do grafeno, separam-se os métodos em dois tipos distintos: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima). No primeiro, tem-se a esfoliação mecânica e esfoliação química ou eletroquímica, e são notáveis pela simplicidade de aplicação. No segundo, tem-se a deposição química a vapor com ou sem aprimoramento de plasma, a pirólise e a descarga de arcos. No segundo caso, todos os métodos possuem uma complexidade maior que no primeiro, porém possuem vantagens como um melhor controle na temperatura, pressão, e fluxo do processo. Geralmente a qualidade nestes métodos é superior aos métodos *top-down* e podem, em alguns casos, produzir grafeno sem falhas (MBAYACHI *et al.*, 2021).

A Figura 4 demonstra estes mecanismos de forma clara e objetiva. Observa-se que referente aos métodos *top-down*, ocorre a separação das camadas de grafeno já existentes, num processo comumente citado como *peeling*. Trata-se da esfoliação física ou química – a depender do método empregado no processo – destas camadas de um material já constituído de grafeno, como o grafite. Nos métodos envolvendo o mecanismo *bottom-up* ocorre a formação (ou crescimento, como é comumente citado) do grafeno *in situ*, seja por deposição química – como observado nos reatores de CVD – ou por alterações bruscas na pressão e temperatura devido a descargas elétricas intensas, como nos métodos de aquecimento de Joule ou descarga de arcos (YEE *et al.*, 2019).

Figura 4. Representação dos mecanismos de síntese do grafeno. À esquerda observa-se uma ilustração do mecanismo de *top-down*, formando a camada de grafeno através da esfoliação do grafite. Abaixo e à direita, ilustra-se o mecanismo *bottom-up*, que realiza o crescimento da camada de grafeno por átomos de carbono que nas condições ideais formam a mesma estrutura encontrada nas camadas do grafite.



Fonte: Adaptado de SHAMS, 2015.

Métodos Top-down

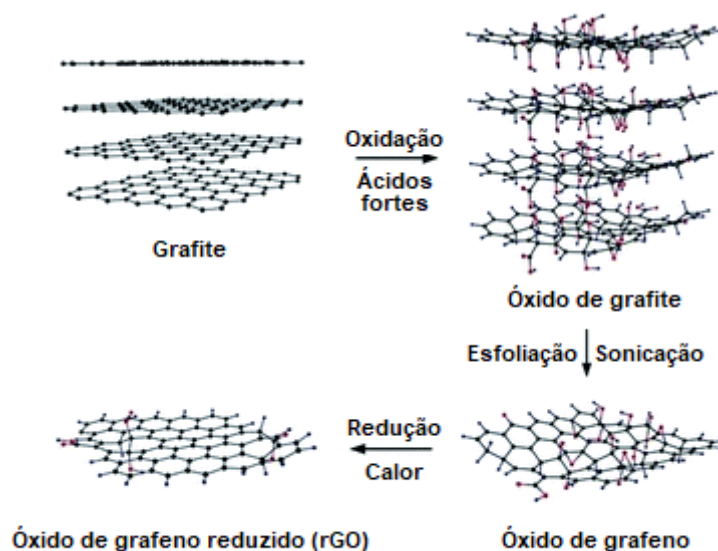
O primeiro método de síntese do grafeno, empregado por Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004, foi o de esfoliação física. Tratava-se de um método extremamente simples, mas trabalhoso, pois seria necessário repeti-lo inúmeras vezes para se obter uma quantidade ínfima de grafeno, o que o tornava apenas viável para estudos, sem aplicabilidade em larga escala. Os materiais utilizados foram fita adesiva e um bloco de grafite, e o método consistia em isolar o grafite com a fita, simplesmente colando a fita sobre o grafite, e recolando em outro pedaço de fita, sucessivamente, até que fosse obtida uma camada única de grafite, caracterizando o grafeno. Este método, embora não apresente escalabilidade por si só, é capaz de produzir grafeno de alta qualidade, com gastos mínimos, e sem geração de subprodutos

nocivos ao meio ambiente. O método da esfoliação física do grafeno utilizando fita adesiva impulsionou novas ideias na comunidade científica, pelo uso de máquinas para se realizar a esfoliação mecânica. É considerado um método *top-down* pois não gera grafeno de outras substâncias, apenas o isola do grafite no qual é constituinte. O grafeno obtido por este método pode ser tanto de camadas simples como bicamadas ou multicamadas, a depender do número de esfoliações efetuadas e da pureza do grafite utilizado no processo. Quanto menos camadas múltiplas são apresentadas no produto final, maior é a sua qualidade (SHEN e YI, 2015).

A Figura 5 exhibe a síntese do grafeno por esfoliação química. O produto deste processo é o óxido de grafeno, que para ser transformado em grafeno puro, deve sofrer redução química. Embora seja um processo de menor complexidade que o CVD, este exhibe riscos à saúde e ao meio ambiente, devido ao uso de ácidos fortes, que ao reagir liberam gases tóxicos, além de gerar subprodutos nocivos. Este método requer um cuidado especial, pois comumente faz uso de superácidos para aumentar a eficiência, como o ácido clorossulfônico (LIU *et al.*, 2012), de classe 8, que além de produzir gases venenosos (ácido clorídrico gasoso, e ácido sulfúrico), pode entrar em combustão quando em contato com a água, metais, e outros combustíveis (CETESB, 2024).

Apesar de seus pontos negativos, como a periculosidade elevada e baixa qualidade do produto final, a esfoliação química apresenta alguns pontos positivos importantes como fácil escalabilidade e baixo custo de produção (Tabela 1), além de diferentes aplicações devido à formação do óxido de grafeno e baixa condutividade.

Figura 5. Preparação do óxido de grafeno reduzido através do grafite pela esfoliação química. Ela ocorre pela oxidação do grafite através de ácidos fortes, que reagem, formando grupos funcionais que enfraquecem as interações de Van der Waals, permitindo a esfoliação por sonicação, formando o óxido de grafeno, que pode ser reduzido pela aplicação de calor.



Fonte: Adaptado de SHI *et al.*, 2011.

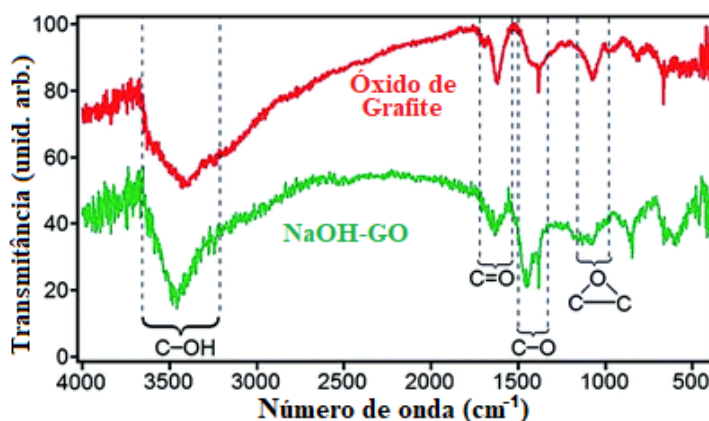
A espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) é uma técnica que analisa como uma amostra absorve a radiação infravermelha em diferentes comprimentos de onda. Ela identifica as ligações químicas presentes no material, pois cada tipo de ligação vibra em frequências específicas quando interage com a radiação infravermelha. O resultado é um espectro de absorção, onde os picos representam as vibrações características das ligações químicas, permitindo identificar grupos funcionais e a composição química da amostra. A Figura 6 apresenta a análise por FTIR de óxido de grafite e óxido de grafite tratado por

hidróxido de sódio. Grupos funcionais como hidroxila, carbonilas, carboxilas, éteres e epóxidos são identificados na análise, evidenciando os defeitos na estrutura do óxido de grafite. Ao ser esfoliado, geralmente por um processo de sonicação, forma o óxido de grafeno, como indicado por Moosa e Abed (2021). Estes defeitos podem ser mitigados ao se reduzir o óxido de grafeno na presença de calor. Porém, suas propriedades ainda se distanciam do grafeno puro, sem defeitos.

O método da esfoliação assistida por micro-ondas do grafite pode gerar espumas de grafeno capazes de serem utilizadas como materiais eletrodos eletroquimicamente ativos, ainda que livre de metais. Skorupska *et al.* (2021) exploraram esta ideia aplicando a dopagem de nitrogênio à espuma obtida em um reator de micro-ondas (de modelo *Microwave 400*).

A espectroscopia Raman é o método de análise mais comum na caracterização do grafeno (BOKOBZA *et al.*, 2015). Ela permite identificar a estrutura química do material analisado, que após receber radiação eletromagnética por incidência de uma fonte de laser, gera um espalhamento elástico que emite uma luz de mesma energia, denominado de efeito Rayleigh, ou um espalhamento inelástico que emite uma luz de energia diferente da incidente, denominado de efeito Raman. A dispersão inelástica muda a energia da luz devido às vibrações das ligações químicas no material. A diferença entre a energia da luz incidente e espalhada gera um espectro que revela modos vibracionais específicos de cada material. No grafeno, evidenciam-se os picos D, G, D' e 2D, e as relações entre estes picos podem fornecer informações como a pureza do material, a presença de defeitos na estrutura, e a quantidade de camadas do grafeno analisado. No trabalho de Skorupska *et al.*, a espectroscopia Raman foi aplicada em diferentes tempos (T) para as amostras com dois tipos de solvente, álcool etílico (1A-T) e dimetilformamida (1B-T), ambas em contraste com o grafite esfoliado (EG).

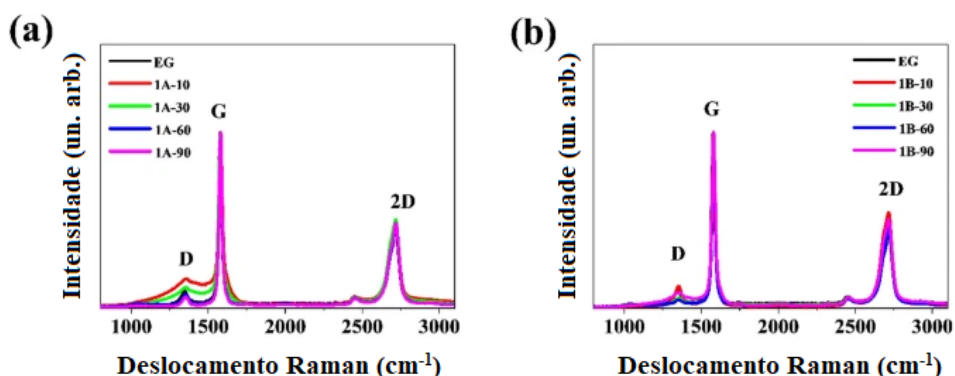
Figura 6. Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier de óxidos de grafite.



Fonte: Adaptado de LEE *et al.*, 2010.

A Figura 7 caracteriza dois tipos de grafeno obtidos neste processo, demonstrando sua pureza na razão entre os picos D/G, que quando próxima a zero sugere a presença de grafeno em maior abundância. Porém a diferença entre 2D e D (na razão de 0,5) demonstra que este material possui multicamadas, ainda que poucas, juntamente a mono e bicamadas.

Figura 7. Espectroscopia Raman de duas amostras de grafeno (1A-T e 1B-T) comparadas ao grafite esfoliado (EG).



Fonte: Adaptado de SKORUPSKA *et al.*, 2021.

Após o tratamento com os solventes, ambas amostras passaram por um processo de carbonização enriquecida com alga verde, *Chlorella vulgaris*. Este processo foi adotado pois a alta temperatura incorpora átomos de nitrogênio da alga ao material, formando uma espuma extremamente leve, porém mantendo características importantes do grafeno, como a condutividade elétrica e elevada durabilidade, podendo ser implementados em aplicações eletroquímicas como sensores ou eletrodos. Sua maior vantagem sobre os demais materiais utilizados nestas aplicações, segundo Skorupska *et al.*, é a ausência de metais ou óxido de metais, em contraste com os comumente encontrados em células de combustível para reações de redução de oxigênio (ORR), como paládio, rutênio, carboneto de ferro, ferro (II), óxido de cálcio e titânio, e ouro. Afirmam também que os solventes utilizados, álcool etílico e dimetilformamida, são capazes de favorecer a esfoliação das camadas de grafeno do grafite, possibilitando a síntese de grafeno puro, de alta qualidade e sem defeitos.

Os autores ressaltam que o principal objetivo do projeto era o de sintetizar um material eletrodo livre de metais, pois os metais utilizados nestes processos, além de custosos, costumam ser danosos ao meio ambiente. Foi evidenciada a não necessidade de equipamentos especializados, e de que os materiais iniciais necessários para a produção da espuma de grafeno são acessíveis, como grafite expandido e sacarose, subentendendo que se trata de um método de baixo custo relativo. Um ponto negativo a ser notado, contudo, é de que este método produz grafeno multicamadas, com alguma quantidade de mono e bicamadas. Característica que delimita o material obtido pelo método de esfoliação assistida por micro-ondas às células combustíveis e demais aplicações eletroquímicas (SKORUPSKA *et al.*, 2021).

Métodos Bottom-up

Produzir grafeno através de átomos de carbono, rearranjando sua estrutura em folhas de grafeno de alta qualidade, descreve o mecanismo *bottom-up*. Os métodos derivados deste mecanismo apresentaram elevada eficiência e escalabilidade. São consideravelmente mais complexos que os métodos *top-down*, por necessitarem de equipamentos específicos para cada processo, maior quantidade energética e um estudo mais aprofundado. Todos os métodos *bottom-up* analisados apresentaram alto custo de projeto, e custo médio a alto de produção. Este ponto negativo pode não ser algo ruim quando se considera a alta qualidade do grafeno obtido por métodos *bottom-up*. A qualidade é descrita pela pureza e quantidades de camadas únicas no material. Uma folha de grafeno de camada única tem valor e utilidade muito maiores que o mesmo material com multicamadas, em grande parte de suas aplicações. Com o aumento da qualidade, aumenta-se também o valor de venda do produto, de forma exponencial, e a procura

por este tipo de material também é maior (YEE *et al.*, 2019).

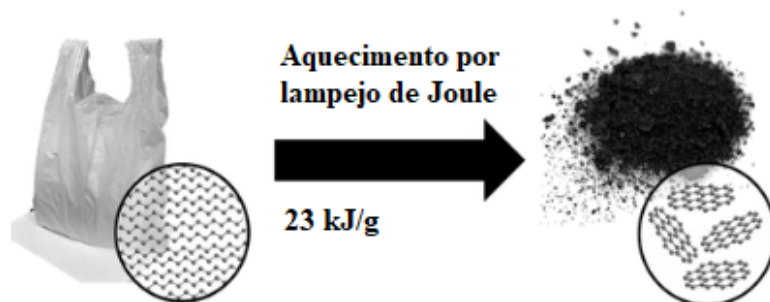
O aquecimento Joule, ou aquecimento ôhmico, estudado inicialmente por James Prescott Joule em 1841, descreve a transformação da energia elétrica em calor que é gerado pela passagem de uma corrente elétrica através de um material condutor. Este processo é amplamente utilizado na indústria alimentícia, por ser rápido e eficaz, além de promover um aquecimento uniformemente distribuído por todo o volume do alimento (VARZAKAS e TZIA, 2015).

Na indústria de nanomateriais, o aquecimento ôhmico deu origem ao método denominado de “Flash Joule Heating” (FJH), ou aquecimento por lampejo de Joule, devido ao brilho intenso gerado no processo, e foi empregado como método de síntese *bottom-up* de grafeno, possibilitando a formação de flocos em camadas turboestráticas, ao se utilizar como matéria-prima quaisquer materiais fontes de carbono. De 2019 a 2024, James M. Tour vem propondo ideias e realizando pesquisas acerca do uso de resíduos plásticos como material de síntese do grafeno em processos sustentáveis e economicamente viáveis em larga escala. Recentemente, no ano de 2023, Tour publicou uma pesquisa apontando a possibilidade de se produzir hidrogênio puro simultaneamente à síntese do grafeno. Afirmar em seu artigo que mais de 95% da síntese de hidrogênio produzido mundialmente é conduzida através do vapor de metano em catalisadores metálicos e que neste processo são geradas 11 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) por tonelada de hidrogênio (H₂). Tour (2023) propõe um método que envolve a síntese de ambos, hidrogênio e grafeno, de forma sustentável, de alta pureza e sem a emissão de CO₂ no processo de desconstrução da poliolefina por FJH. O aquecimento por lampejo de Joule não necessita de catalisadores, solventes ou água, e pode utilizar como matéria-prima, unicamente, os resíduos plásticos (TOUR, 2023).

Evidencia-se o estudo deste método como viável para a síntese de grafeno, embora tenha como produto o H₂, devido à elevada pureza do grafeno e às características importantes dos flocos de grafeno obtidos por este método, além do fator econômico, pois as indústrias que o aplicarem estarão elevando o lucro significativamente, com a venda dos dois produtos de alto valor e procura.

A Figura 8 exibe as diferenças na estrutura do material após a aplicação do método de FJH, formando o grafeno em flocos, além do gasto energético com o processo. Segundo Tour *et al.* (2020), o gasto com energia elétrica para se processar uma tonelada de resíduos plásticos pelo método de FJH, em dólares americanos e no ano de 2020, era de aproximadamente US\$ 125,00. Devido ao baixo custo energético e aplicabilidade do produto final, o FJH se tornou um atrativo econômico e escalável às indústrias de nanomateriais, motivando *startups* a serem criadas com a premissa de se produzir grafeno através deste método.

Figura 8. Conversão de resíduo plástico em flocos de grafeno pelo método de FJH.



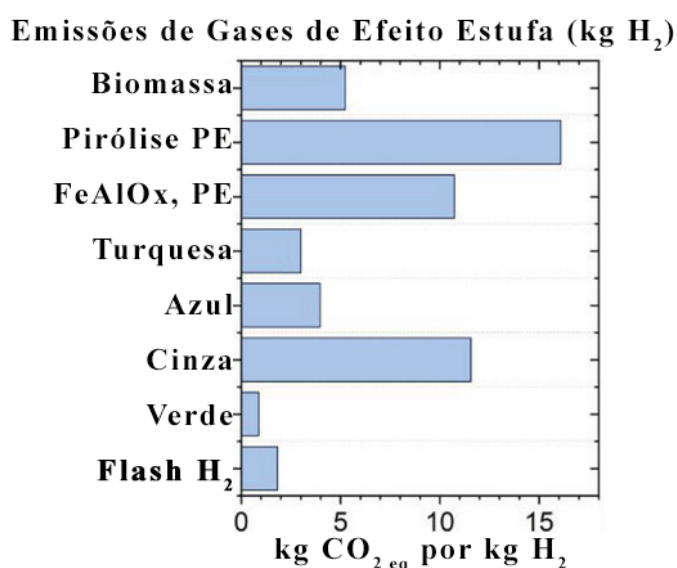
Fonte: Adaptado de TOUR *et al.*, 2020.

Os flocos de grafeno (FG) obtidos por este processo *bottom-up*, embora em camadas

turboestráticas, possuem diversas aplicações notáveis, em áreas como construção civil, indústrias automobilísticas, e setores tecnológicos. Os FG podem enrijecer o concreto e asfalto, e aumentar sua vida útil, diminuindo a quantidade necessária para se construir casas, prédios, pontes, estradas, *etc.*, e aperfeiçoando suas características. Esta aplicação com o intuito de melhoria das propriedades do material ou produto final pode ser vista de forma análoga à presença de carbono que melhora a resistência, ductilidade e dureza do aço, após a cementação (TOUR, YAKOBSON *et al.*, 2023).

Para avaliar os possíveis danos ambientais causados pelo método estudado por Tour *et al.* (2023) na síntese de grafeno puro e H_2 pela conversão de polietileno obtido de resíduos plásticos, foi aplicada a técnica de avaliação do ciclo de vida (LCA), com o intuito de medir e comparar os impactos ambientais de diferentes métodos de síntese de hidrogênio puro, conforme exibe a Figura 9. Estes dados foram usados apenas como uma métrica para se analisar os impactos da síntese de grafeno através do método de FJH, visto que ambos são produzidos no mesmo processo. O termo “PE” utilizado refere-se ao polietileno, comumente utilizado na síntese de H_2 . Nota-se a saliente discrepância entre as emissões de CO_2 equivalente no processo de pirólise com relação aos demais, enquanto o método de hidrogênio verde – constituído pela eletrólise da água com energias renováveis (KUMAR e LIM, 2022) – se demonstra o menos poluente, seguido pelo método estudado, denominado pelo autor de *Flash H_2* . Esta análise de sustentabilidade do método também reforça a viabilidade de seu uso na síntese do grafeno, de forma econômica e ambientalmente sustentável.

Figura 9. Comparação das emissões de kg de CO_2 equivalente por kg de H_2 entre as principais sínteses.



Fonte: Adaptado de TOUR *et al.*, 2023.

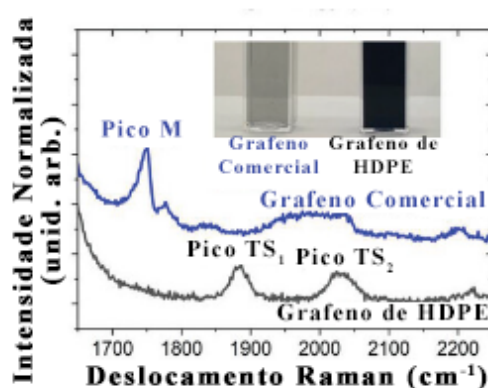
Embora apresente uma emissão de CO_2 equivalente maior que o método de síntese do H_2 verde, o *flash H_2* ainda exibe baixos valores de CO_{2eq} , menores até mesmo que o H_2 turquesa, método que foca na emissão próxima de zero de CO_2 de forma direta pela pirólise do gás natural. Quando comparado aos métodos de síntese de hidrogênio puro à base de biomassa e resíduos plásticos, o *flash H_2* apresenta uma redução que varia de 65 a 89% nas emissões de gases de efeito estufa. A vantagem principal, neste caso, é que o *flash H_2* também foca em produzir grafeno de alta pureza, e consome cerca de 4% menos energia no processo, com relação ao H_2 verde.

A Figura 10 traz um espectro de Raman efetuado por Tour *et al.*, e compara o grafeno

produzido pelo aquecimento de lampejo de Joule com o grafeno comercial, sintetizado por outros métodos, como o CVD. Nesta análise, pôde-se observar as diferenças entre os picos do comercial e HDPE, evidenciando a presença de empilhamento de camadas turboestráticas no material sintetizado, em contraste com o empilhamento AB do grafeno comercial, característica notável do método de deposição química em fase vapor.

A Figura 11 ajuda a compreender melhor a bicamada AB, ilustrando a estrutura cristalina do grafeno em camadas duplas empilhadas, com a relação do deslocamento AB. A estrutura individual da camada se mantém, porém os eixos se deslocam de maneira paralela, de modo que A1 e A2 se alinhem, assim como os demais átomos de carbono das camadas, sendo a distância de A1B1 igual à A2B2, e esta mesma distância é igual ao deslocamento AB.

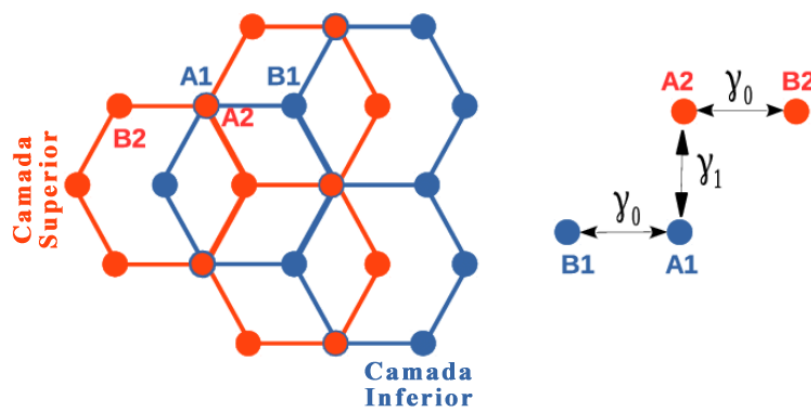
Figura 10. Espectro de Raman de alta resolução comparando dois tipos de grafeno, o comercial e o produto do FJH, à base de polietileno de alta densidade (HDPE).



Fonte: Adaptado de TOUR *et al.*, 2023.

A estrutura eletrônica de bandas do empilhamento AB se difere do grafeno em monocamada. Quanto mais distante uma camada da outra, em AB, menor é a sua *band gap*, ou banda proibida, até que a mesma se iguale com a monocamada. Entretanto, se alinhadas perfeitamente, as camadas com empilhamento AB permitem aplicações em eletrônicos sofisticados, optoeletrônicos e semicondutores de grande potencial (XU *et al.*, 2024).

Figura 11. Estrutura cristalina de bicamada de grafeno com empilhamento AB.

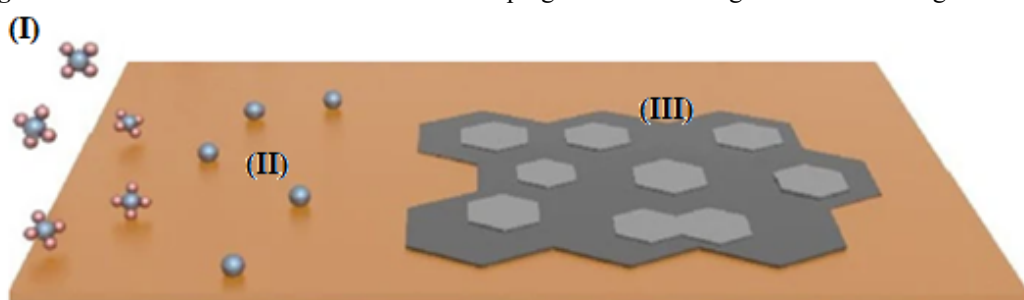


Fonte: Adaptado de LAISSARDIÈRE *et al.*, 2017.

Dentre os métodos mais promissores e bem avaliados na comunidade científica, está a deposição química em fase vapor, comumente citada como “CVD”, de *Chemical Vapor*

Deposition. Através deste, é possível sintetizar filmes de grafeno de altíssima qualidade, com poucos ou nenhum defeito estrutural, em camadas únicas extensas e bicamadas, com pureza elevada e de forma escalável. A Figura 12 representa o crescimento de grafeno no reator de CVD. O gás metano, ou outro gás carbonáceo, é introduzido em uma mistura com gás hidrogênio ao reator, que é aquecido a temperaturas entre 700 e 1000 °C, quebrando a molécula do gás na fase de decomposição catalítica (I), enquanto o carbono se deposita sobre uma placa – substrato – geralmente de cobre ou níquel (LI *et al.*, 2009), na parte inferior do reator, levando à fase de nucleação (II) e posteriormente expansão (III), efetuando o crescimento do grafeno (CHEN *et al.*, 2015). Como consequência, são gerados gases como subproduto, que devem ser retirados continuamente na saída do reator, durante todo o processo.

Figura 12. Funcionamento de um reator CVD empregado à síntese de grafeno através do gás metano.



Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2024.

Segundo Chen *et al.* (2015), os primeiros trabalhos envolvendo grafeno pelo método de CVD com níquel ou cobre como substratos foram publicados em 2008 e 2009, e uma grande quantidade de pesquisas foram desenvolvidas desde então, em busca de soluções para problemas persistentes do CVD, que em sua maioria foram encontradas, posteriormente. Um dos principais empecilhos na obtenção de um material sem defeitos em sua estrutura, era a presença de átomos do substrato que aderiam à formação do filme de grafeno, causando irregularidades estruturais e diminuindo a qualidade do produto final (KIM *et al.*, 2011). Este problema pode ser resolvido alterando a curva da temperatura no processo, como ocorre em CVD aprimorada por plasma (PECVD), ou mesmo utilizando outros substratos.

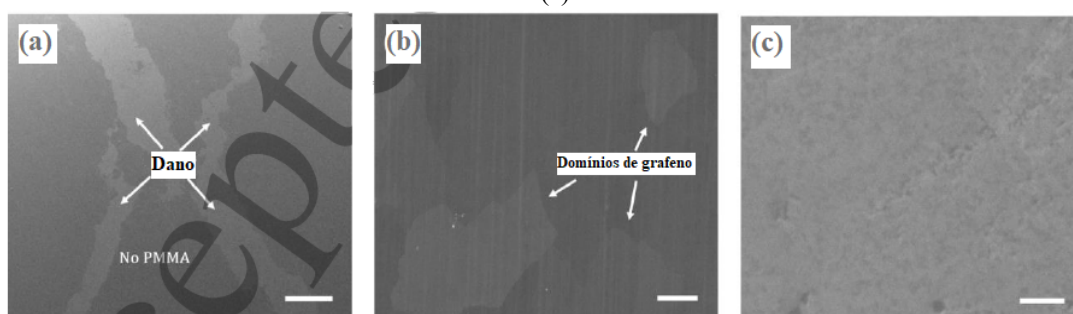
Outro problema comum relatado era a contaminação do produto por oxigênio. O oxigênio alterava a superfície do grafeno causando defeitos, emergia o pico D de Raman e diminuía a condutividade elétrica do material. Um artigo publicado recentemente na revista científica Nature, de Hone *et al.* (2024), descreve a síntese de grafeno livre de oxigênio através da deposição química em fase vapor. Os autores salientam a importância de se retirar totalmente o oxigênio do processo, afirmando que a síntese pelo CVD livre de oxigênio (OF-CVD) é um processo rápido e altamente reproduzível. O artigo ainda compara o comportamento de condução do grafeno de OF-CVD com o obtido por esfoliação física, à temperatura ambiente, quando transferido a seco e revestido pelo encapsulamento de nitreto de boro hexagonal (hBN), processo que protege materiais bidimensionais da degradação e contaminação. Esta comparação implica que o material obtido por este método possui elevada qualidade como condutor, além de ser capaz de crescer filmes extensos de monocamadas, por ser sintetizado por CVD, possibilitando uma vasta gama de aplicações tecnológicas.

Um estudo comparativo dentre três variações importantes do CVD foi conduzido por Ullah *et al.*, em 2018, com o intuito de averiguar o método mais apropriado para o crescimento de grafeno, além de condições experimentais, utilizando folhas de cobre como substrato. É mencionado que os principais fatores que influenciam no crescimento do grafeno são a temperatura, pressão e a concentração dos gases precursores no tubo do forno. Os três métodos

avaliados foram a deposição química em fase vapor à pressão atmosférica (APCVD), CVD de baixa pressão (LPCVD) e CVD aprimorado por plasma (PECVD). Para a análise do material depositado foi investigada a morfologia da superfície pelas técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A qualidade do material foi examinada pela espectroscopia de Raman. Foi empregada a espectroscopia UV-vis para se realizar as medições de transmissão de luz que passa através do grafeno, a fim de se obter uma análise acerca das suas propriedades de transparência e translucidez. Para finalizar as análises comparativas, foi efetuado o método da sonda de quatro pontos na folha de grafeno, para que fosse possível definir a sua resistividade de superfície e condutividade.

A Figura 13 compara três análises pertinentes a três tipos diferentes de grafeno, obtidos separadamente através dos métodos de PECVD, LPCVD e APCVD. Observou-se as evidentes diferenças na estrutura de cada grafeno depositado, onde no primeiro (PECVD) o material, embora danificado durante a transferência por via úmida para placas de dióxido de silício – pela ausência de revestimento de polimetilmetacrilato, o acrílico, que torna possível manejar o material bidimensional de forma adequada neste procedimento – ainda se demonstrou superior aos demais devido à formação de monocamada, de maneira uniforme por toda a superfície. Nos demais, observou-se a formação de tricamadas e multicamadas, para os LPCVD e APCVD, respectivamente. No LPCVD pode-se notar facilmente as camadas separadas de grafeno sobre a superfície de cobre, em seus domínios. Por fim, no material obtido pelo APCVD, observa-se a presença de multicamadas, totalizando sete camadas, segundo os autores. Neste caso, a ausência da baixa pressão, por se tratar de um método executado em pressão atmosférica, acaba impossibilitando o uso da pressão dos gases a favor da formação de um menor número de camadas, que consequentemente elevariam a qualidade do produto obtido. Pressões mais baixas forçam um gradiente na vazão dos gases de entrada do tubo, causando uma deposição mais desacelerada, pois a densidade de espécies de carbono também diminui.

Figura 13. Microscopia ótica realizada em grafeno depositado obtido por PECVD (a), LPCVD (b) e APCVD (c).



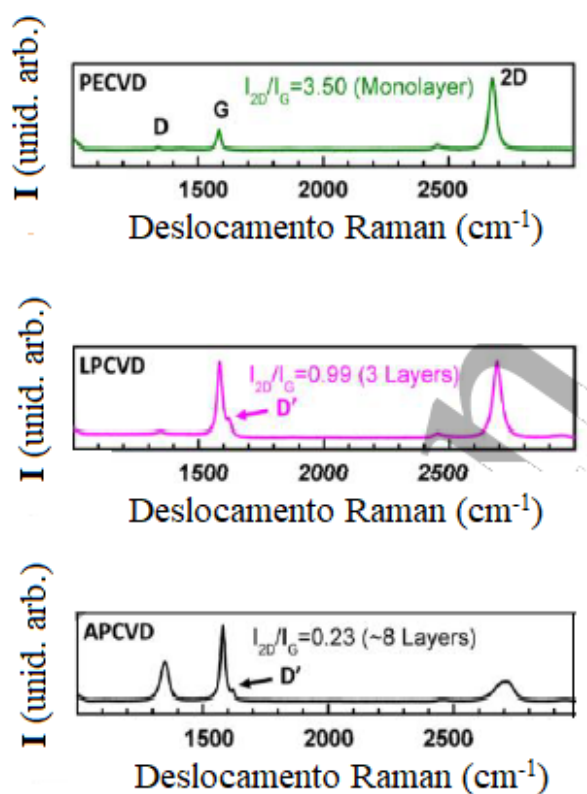
Fonte: Adaptado de ULLAH *et al.*, 2018.

A espectroscopia Raman apresentada pela Figura 14 comprova a presença das camadas observadas pela análise anterior, pela relação entre os picos 2D e G. Através deste teste é confirmada a elevada qualidade do grafeno obtido pelos métodos de deposição química em fase vapor em baixa pressão e aprimorado por plasma. O método de CVD em pressão atmosférica não se demonstrou vantajoso em relação aos outros dois analisados por ULLAH *et al.*, devido à presença de 7 e 8 camadas (a depender da amostra).

Pelas análises óticas, os autores relataram que o grafeno de monocamada obtido por PECVD possui transparência de 97,7%, e conforme o número de camadas aumenta, a transmissão diminui em cerca de 2,3%, para cada camada adicional. Uma nova análise foi realizada no comprimento de onda de 500 nm, onde a transmissão de monocamadas foi de 96,7%, de quatro camadas foi de 89,1% e de oito camadas foi de 81,9%.

As análises de resistividade das amostras foram feitas, e a resistência de superfície do material monocamada foi de $982 \Omega \text{ sq}^{-1}$. A resistência de superfície para as camadas 4 e 8 foram, respectivamente, $310 \Omega \text{ sq}^{-1}$ e $192 \Omega \text{ sq}^{-1}$. Nota-se que assim como a transparência, a resistividade do grafeno também diminui gradativamente conforme se aumenta o número de camadas.

Figura 14. Espectroscopia Raman dos materiais obtidos por PECVD, LPCVD e APCVD.



Fonte: Adaptado de ULLAH *et al.*, 2018.

Comparativo entre os métodos de síntese de grafeno

A Tabela 1 exibe dados comparativos entre três dos principais métodos de síntese do grafeno, atualmente.

Tabela 1. Dados obtidos de três métodos de síntese do grafeno: esfoliação mecânica e química, e CVD.

	Esfoliação Mecânica (método da fita adesiva)	Esfoliação Química / Redução química de óxido de grafeno	Deposição química em fase vapor
Qualidade do grafeno sintetizado	Muito elevada	Baixa	Elevada
Mobilidade máxima do elétron (cm^2/s)	200000	10	350000
Viabilidade da produção de grafeno de grande área	Sim, com dificuldades	Não	Sim
Tamanho máximo da amostra	Aprox. $100 \mu\text{m}$	Arbitrário	$7,5 \text{ m}^2$
Escalabilidade	Não escalável	Escalável	Escalável
Custo de produção por cm^2	-	< 0,1 USD	< 1 USD
Complexidade do método de produção	Baixa	Média	Muito alta

Fonte: Adaptado de EREŠ e HRABAR, 2018.

Nota-se que uma das causas que impossibilitam a escalabilidade na esfoliação mecânica, neste caso, deve-se ao tamanho máximo da amostra. No método da fita adesiva obtém-se uma amostra linear, com comprimento de aproximadamente 100 micrômetros. Evidencia-se sua inviabilidade quando comparada ao método *bottom-up* da deposição química em fase vapor, que demonstra a capacidade de se produzir 7,5 metros quadrados de grafeno com qualidade elevada, em uma única batelada. A mobilidade máxima do elétron também é maior no método de CVD, em 75%, segundo Ereš e Hrabar (2018), garantindo ao grafeno de CVD uma maior condutividade elétrica, qualidade valiosa em aplicações tecnológicas como baterias e circuitos eletrônicos.

Quanto ao método de esfoliação química ou redução química de óxido de grafeno, pode-se notar, conforme a Tabela 1, a baixa qualidade quando comparado com demais métodos. Isto ocorre pela dificuldade de se monitorar as condições em um processo químico para que se obtenha folhas singulares de grafeno. O que normalmente ocorre em processos como este é a formação de multicamadas de grafeno turboestrático, ou seja, múltiplas camadas desalinhadas entre si. Esta configuração torna este tipo de grafeno um isolante elétrico (MOOSA e ABED, 2021), o que lhe concede certas aplicações importantes, apesar de ser considerado um produto de menor qualidade que os demais.

Por se tratar de um processo com dois produtos desejáveis, de alta procura no mercado e valor comercial, o aquecimento por lampejo de Joule (FJH) avaliado por Tour *et al.* (2023) torna-se um método de alto valor agregado. Ainda que o grafeno produzido por este processo não tenha a mesma qualidade de outros métodos como o CVD, que são capazes de produzir camadas únicas extensas, os flocos de grafeno denotam grande importância na engenharia dos materiais, e suas aplicações são continuamente exploradas em diferentes setores da indústria.

Conforme analisado, evidencia-se a superioridade do método de CVD aprimorado por plasma na síntese do grafeno, com relação aos demais, tanto em *bottom-up* quanto em *top-down*, pois este é capaz de produzir monocamadas de grafeno sem defeitos, enquanto se livra de imperfeições recorrentes em demais métodos estudados. O seu custo, porém, é muito mais elevado, e suas aplicações podem não abranger todos os setores interessados. Uma alternativa ao PECVD é o LPCVD, que pode ser menos complexo e custoso, porém sua síntese gera filmes de grafeno com mais camadas que o PECVD, diminuindo a qualidade final.

Com base nestas análises, pôde-se obter informações importantes sobre os diferentes tipos e configurações de grafeno, e as distinções de suas estruturas com relação ao método que os sintetizou. E conforme mencionado por ULLAH *et al.*, o tamanho dos filmes de grafeno influenciam diretamente a sua uniformidade, que descreve basicamente a sua consistência com a estrutura esperada. Grandes bicamadas de grafeno podem conter também camadas únicas e multicamadas, porém com maior incidência das bicamadas (maior que 90%, neste caso). Nota-se que o mesmo efeito ocorre com outras configurações, como mono e multicamadas. À medida em que a área do filme aumenta, as probabilidades de se obter camadas diferentes da dominante também aumentam. Estes desvios acabam gerando complicações na previsão de dados importantes para os materiais de grafeno em larga escala, visto que cada configuração das camadas deste material resultam em diferentes medidas de suas propriedades, conforme comprovado nos testes de transmitância e resistividade.

Estas divergências acabam se tornando um grande desafio na síntese em larga escala do grafeno, pois mesmo em seus melhores métodos de síntese atuais, ainda existem irregularidades e inconsistência nos dados, mesmo que relativamente pequenas. Porém, mesmo com as imperfeições de cada método analisado, o grafeno ainda se mostrou um material extraordinário, que surpreende a ciência com suas novas aplicações que vêm surgindo ao passo dos avanços científicos e da necessidade de se obter melhores materiais, e seus métodos demonstraram

características que os tornam únicos e importantes em amplas áreas, possibilitando a aplicação na síntese em larga escala, em grande maioria dos métodos disponíveis atualmente.

CONCLUSÃO

O grafeno é um nanomaterial que possibilita um grandioso número de aplicações, com o potencial de melhorar diversos processos e produtos, além de gerar novas tecnologias, através de suas notáveis características. Este trabalho foi capaz de evidenciar algumas destas importantes aplicações, justificando sua síntese em larga escala. Teve-se como objetivo principal a investigação dos melhores métodos de síntese do grafeno em larga escala disponíveis atualmente, a qual foi efetuada pela revisão bibliográfica sistemática de artigos relevantes contemplando os mecanismos de síntese *top-down* e *bottom-up*, individualmente.

Acerca dos métodos investigados, foram avaliadas características importantes como escalabilidade, complexidade, eficiência, aplicações do material produzido pelo método, sustentabilidade econômica e ambiental.

Foi notado que o método de esfoliação física criado por Geim e Novoselov em 2004 não possui escalabilidade, por si só. Embora seja capaz de gerar grafeno de elevada qualidade, é um método extremamente lento e trabalhoso. Estes empecilhos podem ser quebrados se aplicada automação mecânica ao processo, mas uma pesquisa mais aprofundada deve ser realizada a respeito para averiguar custos e viabilidade do método.

O método de esfoliação química demonstrou-se rápido e simples, porém sua eficiência é baixa quando comparado aos demais métodos, que produzem grafeno de qualidade muito superior, com menor formação de camadas múltiplas que enfraquecem a estrutura e alteram suas propriedades. Contudo, é através da esfoliação química que se obtém o óxido de grafeno, material que vê grande utilidade em áreas específicas, como na biomedicina.

A esfoliação assistida por micro-ondas surpreende por sua facilidade, baixo custo relativo e qualidade do produto sintetizado. Este estudo, além de importante para o entendimento de novas formas de se sintetizar grafeno por métodos *top-down*, que são comumente mais simples que os métodos *bottom-up* disponíveis, dá a ideia de que é possível aplicar solventes em demais processos de esfoliação, para aumentar a eficiência e viabilidade dos processos, proporcionando uma maior qualidade do produto final, com um menor custo. Seu ponto negativo é de que a espuma de grafeno produzida apenas possui utilidade em setores específicos, como em células de combustível e demais aplicações eletroquímicas.

Quanto aos métodos *bottom-up*, foram avaliados três tipos de deposição química em fase vapor, além do método de aquecimento por lampejo de Joule. O CVD de baixa pressão demonstrou qualidade muito inferior aos outros dois analisados, gerando grafeno de múltiplas camadas (Acima de sete). Os demais apresentaram qualidade elevada e presença de poucas camadas (de três a quatro camadas para o CVD de baixa pressão e camada única para o CVD aprimorado por plasma). Ambos podem ser comercializados como grafeno de alta qualidade e pureza, porém o mais adequado para a síntese em larga escala foi o CVD aprimorado por plasma, que embora seja o método mais caro, é capaz de produzir camadas únicas com grande área e sem defeitos, com aplicações tecnológicas como em supercomputadores e supercondutores, além de muitos outros setores. Possuem o mais alto valor comercial e melhores propriedades dentre os vários tipos de grafeno.

O Aquecimento por lampejo de Joule (FJH) foi avaliado como uma alternativa interessante para a síntese simultânea de flocos de grafeno de alta pureza juntamente à hidrogênio puro. Os flocos de grafeno possuem aplicações importantes em muitas áreas, enquanto o hidrogênio puro adquirido no processo pode ser usado como combustível, e dá ao FJH um altíssimo valor agregado. Contudo, os flocos de grafeno não possuem a mesma

aplicabilidade das folhas de grafeno monocamadas geradas por métodos como o PECVD, e portanto, possuem qualidade inferior, de forma geral. Salienta-se, contudo, que aplicações específicas requerem produtos de métodos específicos.

Embora a síntese em larga escala do grafeno tenha evoluído expressivamente desde 2004, conclui-se que ainda há o que se aprimorar, pois desafios como manter o controle de qualidade são persistentes e dificultosos. Muito se deve ao fato de se tratar de um material bidimensional, com a espessura de um átomo. Desta forma, qualquer defeito em sua estrutura é capaz de inviabilizar seu uso. Porém, com o avanço tecnológico, métodos mais eficientes tendem a surgir, ao ponto em que o grafeno possa ser amplamente produzido e comercializado, para que suas aplicações moldem um novo mundo.

REFERÊNCIAS

BOKOBZA, L.; BRUNEEL, J.-L. & COUZI, M. **Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites**. J. Carbon Res. 1, 77–94, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/c1010077>.

CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; JARILLO-HERRERO, P. **Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices**. Nature, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature26160>.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico**. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ÁCIDO%20CLOROSSULFÔNICO. Acesso em outubro de 2024.

CHEN, X.; ZHANG, L.; CHEN, S. **Large area CVD growth of graphene**. Synthetic Metals, Volume 210, Part A, p. 95-108, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.005>.

CLEGG, B. **The Graphene Revolution: The Weird Science of the Ultra-thin**. Icon Books, 2018.

EREŠ, Z.; HRABAR, S. **Low-cost synthesis of high-quality graphene in do-it-yourself CVD reactor**. Automatika, Volume 59 - Issue 3-4, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00051144.2018.1528691>.

FARMANI, Z.; VETERE, A.; PFÄNDER, N.; LEHMANN, C. W.; SCHRADER, W. **Naturally Occurring Allotropes of Carbon**. ACS Publications. DOI: 10.1021/acs.analchem.3c04662. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.3c04662>.

GIAMELLO, E.; PISANI, C.; RICCA, F.; ROETTI, C. **Calculated band structure of rare gases adsorbed on graphite**. Surface Science, Volume 49, Issue 2, Pages 401-416, ISSN 0039-6028, 1975. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90360-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90360-X).

HONE, J.; MARTEL, R.; BARMAK, K. *et al.* **Reproducible graphene synthesis by oxygen-free chemical vapour deposition**. Nature, 630, Pages 636–642, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07454-5>.

JAROSZ, A.; SKODA, M.; DUDEK, I.; SZUKIEWICZ, D. **Oxidative Stress and Mitochondrial Activation as the Main Mechanisms Underlying Graphene Toxicity**

against Human Cancer Cells. Hindawi Publishing Corporation, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/5851035>.

KANG, J.; KO, Y.; KIM, J. P. *et al.* **Microwave-assisted design of nanoporous graphene membrane for ultrafast and switchable organic solvent nanofiltration.** Nat Commun 14, 901, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36524-x>.

KIM, Y. *et al.* **Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition.** AIP Publishing. Applied Physics Letters, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3605560>.

KUMAR, A.; DAR, M. A.; GUL, R.; BAEK, J. B. **Graphene and molybdenum disulfide hybrids: Synthesis and applications.** Materials Today, Volume 18, pp. 286-298, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.016>.

KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. (2019) **A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications.** Journal of Materials Science 54, p. 5992–6026, 2019. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-018-03244-3>.

KUMAR, S. S.; LIM, H. **An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production.** Energy Reports, Volume 8, Pg. 13793-13813, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.127>.

LAISSARDIÈRE, G. T. *et al.* **Numerical analysis of electronic conductivity in graphene with resonant adsorbates: comparison of monolayer and Bernal bilayer.** The European Physical Journal B, Vol. 90, Art. N° 75, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2017-70664-0>.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.** Science, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.

LEE, D. W. *et al.* **The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups.** Journal of Physical Chemistry B, Volume 114, Issue 17, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1002275>.

LI, X. *et al.* **Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils.** Science. Vol. 324, N° 5932, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1171245>.

LIU, S.; LU, W. *et al.* **High-yield, large-scale production of few-layer graphene flakes within seconds: Using chlorosulfonic acid and H₂O₂ as exfoliating agents.** Royal Society of Chemistry, Journal of Materials: Chemistry, Issue 18, 2012. DOI: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm16741g>.

MBAYACHI, V. B. *et al.* **Graphene synthesis, characterization and its applications: A review.** Results Chem., Volume 3, Article 100163, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.

MERMIN, N. D. **Crystalline Order in Two Dimensions**. American Physical Society, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.250>.

MOOSA, A. A.; ABED, M. S. **Graphene preparation and graphite exfoliation**. Turkish Journal of Chemistry, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3906/kim-2101-19>.

NUCKOLLS, K. *et al.* **Quantum textures of the many-body wavefunctions in magic-angle graphene**. Nature 620, 525-532; 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-023-06226-x>.

PALLE, G.; SUNKO, D.K. **Physical Limitations of the Hohenberg–Mermin–Wagner Theorem**. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1751-8121/ac0a9d>.

PEIERLS, R. E. **Quantum Theory of Solids**. Clarendon Press, 1955.

RAO, C. N. R.; RAMAKRISHNA, M. H. S. S.; MAITRA, U. **Graphene analogues of inorganic layered materials**. Angew. Chem., Int. Ed. 52, pp. 13162-13185, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201301548>.

REINA, A. *et al.* **Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition**. ACS Publications. Nano Letters, Vol 9/Issue 1, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl901829a>.

SELVA, T. M. G.; SELVA, J. S. G.; PRATA, R. B. **Sensing Materials: Diamond-Based Materials**. Encyclopedia of Sensors and Biosensors, Volume 2, p. 45-72, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00081-9>.

SHAMS, S. S.; ZHANG, R. **Graphene synthesis: A Review**. Materials Science – Poland, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/msp-2015-0079>.

SHEN, Z.; YI, M. **A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene**. Royal Society of Chemistry, Journal of Materials – Chemistry A, Issue 22, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA00252D>.

SHI, G. *et al.* **Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene**. Advanced Materials, Vol. 23, Issue 9, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003753>.

SKORUPSKA, M.; ILNICKA, A.; LUKASZEWICZ, J. P. **N-doped graphene foam obtained by microwave-assisted exfoliation of graphite**. Nature, Scientific Reports 11, Article Number: 2044, 2021. DOI: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-81769-5>.

SRIVASTAV, A. K.; TIWARY, C. S.; TOUR, J. M.; HUSSAIN, C. M. **Graphene Extraction from Waste: A Sustainable Synthesis Approach for Graphene and Its Derivatives**. Elsevier Science, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/C2020-0-03549-8>.

TEOBALDI, G.; OHNISHI, H.; TANIMURA, K.; SHLUGER, A. L. **The effect of van der Waals interactions on the properties of intrinsic defects in graphite**. Carbon, Volume 48, Issue 14, 4145-4161, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.029>.

TOUR, J. M. *et al.* **Flash Graphene from Plastic Waste.** American Chemical Society, ACS Nano, Vol 14/Issue 11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c06328>.

TOUR, J. M. *et al.* **Large-Scale Syntheses of 2D Materials: Flash Joule Heating and Other Methods.** Wiley, Advanced Materials, Volume 34, Issue 8, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202106970>.

TOUR, J. M. *et al.* **Upcycling end-of-life vehicle waste plastic into flash graphene.** Nature, Communications Engineering 1, Article number 3, 2022. DOI: https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2022CmEng...1....3W/doi:10.1038/s44172-022-00006-7.

TOUR, J. M.; YAKOBSON, B. I. *et al.* **Synthesis of Clean Hydrogen Gas from Waste Plastic at Zero Net Cost.** Wiley, Advanced Materials, Volume 35, Issue 48, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202306763>.

ULLAH, Z. *et al.* **A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD.** Materials Research Express, Issue 3, Vol. 5, Art. 035606, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aab7b4>.

VARZAKAS, T.; TZIA, C. **Handbook of food processing: food preservation.** CRC Press LLC, 2015.

VIEIRA, J. E. D. Segundo; VILAR, E. O. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016. DOI: <https://remap.revistas.ufcg.edu.br/index.php/remap/article/viewFile/493/387>.

WALLACE, P. R. **The band theory of graphite.** National Research Council of Canada, 1946. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.

XU, X. *et al.* **Towards growth of pure AB-stacked bilayer graphene single crystals.** Nano Research, Vol. 17, Pg. 4616–4621, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-023-6348-9>.

YEE, L. L. *et al.* **Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation.** Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 98, pg. 163-180, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.

Recebido em: 24/04/2025

Publicado em: 26/02/2025