

# Condutividade elétrica de compósitos poliméricos à base de óxido de grafeno reduzido

**Palavras-Chave:** Óxido de grafeno, Compósito polimérico condutor, Redução térmica, Condutividade elétrica, Policaprolactona, Biomateriais.

**Autores:**

**Melissa Alves Chierighini [Faculdade de Ciências Aplicadas/UNICAMP]**

**Enrico Ferro Demarchi [Faculdade de Ciências Aplicadas /UNICAMP]**

**Victoria Cardoso da Silva [Faculdade de Ciências Aplicadas /UNICAMP]**

**Laís Pellizer Gabriel (co-orientadora) [Faculdade de Ciências Aplicadas /UNICAMP]**

**Ana Luiza C. Pereira (orientadora) [Faculdade de Ciências Aplicadas /UNICAMP]**

---

## INTRODUÇÃO:

O grafeno, descoberto pela separação das camadas de grafite utilizando fita adesiva [1], é considerado como material do futuro por suas diversas aplicabilidades. O grafeno é um nanomaterial bidimensional, com apenas um átomo de espessura, formado por átomos de carbono fortemente ligados em formato hexagonal [2], que tem atraído enorme interesse por suas propriedades únicas, como propriedades eletrônicas, mecânicas, térmicas, e elétricas. Uma de suas aplicabilidades pode ser exemplificada pela substituição de silício por grafeno em chips, ou também pela utilização de grafeno para integrar os eletrodos de uma bateria [3][4].

O óxido de grafeno é um derivado do grafeno que apresenta grupos funcionais oxigenados e se apresenta vantajoso por apresentar boa solubilidade em meio aquoso e em diferentes matrizes, como em compósitos poliméricos [5,6]. É obtido a partir do grafite por técnicas “top-down”, utilizando-se um forte oxidante e em seguida a dispersão ultra-sônica, o que resulta em uma dispersão das monocamadas de óxido de grafeno. O aumento do número de grupos que contém oxigênio aumenta os defeitos na estrutura, assim, o óxido de grafeno não apresenta boa condutividade elétrica. Porém, boa parte das excelentes propriedades condutoras do grafeno pode ser recuperada, removendo-se os grupos funcionais por meio da redução térmica ou química, obtendo-se o óxido de grafeno reduzido [7,8].

O óxido de grafeno reduzido pode aprimorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas em polímeros. A incorporação de óxido de grafeno reduzido em membranas poliméricas produz compósitos versáteis e com grande potencial a aplicações em tecnologia voltadas para a

área de bioengenharia, eletrônica, médica e meio ambiente [9-11]. Como exemplo, filamentos poliméricos à base de óxido de grafeno são produzidos comercialmente para alimentar impressoras 3D, permitindo a impressão de circuitos condutores flexíveis [12,13]. Entretanto, a escolha da matriz polimérica, da metodologia de processamento do grafeno e dos tratamentos na pós-produção influenciam diretamente na condutividade dos compósitos [10]. Neste trabalho buscamos produzir compósitos poliméricos à base de óxido de grafeno, proceder com a redução térmica, e investigar os efeitos dessa redução sobre as suas propriedades elétricas.

## **METODOLOGIA:**

As membranas poliméricas foram obtidas pelo método de rotofiação do polímero policaprolactona (PCL) [14,15]. A rotofiação, ou Rotary jet spinning (RJS) é um processo que consiste na formação de fibras por meio do jateamento de uma solução polimérica ( $\epsilon$ -caprolactona + clorofórmio, colocada no agitador magnético) por orifícios do reservatório que gira em alta velocidade. O solvente evapora conforme a solução é ejetada, formando assim a fibra que se acumula no coletor [14,15].

O óxido de grafeno (GO) que será utilizado na pesquisa foi obtido previamente por via química, através do Método de Hummers modificado [16].

Realizaram-se dois tipos de incorporação do óxido de grafeno às membranas de PCL: o método de imersão controlada - dip coating e o método de drop casting. Ambas são técnicas de deposição em fase líquida. As técnicas de deposição em fase líquida são baseadas na dissolução de um precursor em um solvente, em seguida sua deposição na superfície do substrato e logo depois a evaporação controlada do solvente [17].

Para a redução térmica, aquece-se o óxido de grafeno em temperaturas elevadas (entre 100 a 250°C) por um período de tempo. Foi realizada a redução térmica do compósito GO + PCL no equipamento Hot plate, considerando-se temperatura de 225°C, com diferentes tempos de exposição a esta temperatura. A redução térmica apresenta uma melhor recuperação de condutividade comparada à redução química [10].

A metodologia utilizada para medir a resistência dos compósitos é chamada de Four-terminal sensing, ou Método da Sonda de Quatro Pontas. O método das quatro pontas apresenta rapidez e precisão nos resultados e é extensamente usado para medições de resistência elétrica em arranjos substrato/amostra (filmes finos depositados sobre o substrato condutor ou sobre substrato isolante). Dessa forma, como visto na figura 1, são utilizados quatro contatos elétricos, dispostos linearmente com distância equivalente, em que dois deles (externos) transportam a corrente ( $i$ ) (fonte de corrente de precisão Keithley modelo 6220) e os outros dois (internos) monitoram a tensão ( $V$ ) (multímetro digital Keithley, modelo 2100 [18]). As figuras 2 e 3 mostram o Método da Sonda de Quatro Pontas no compósito PCL-GO.

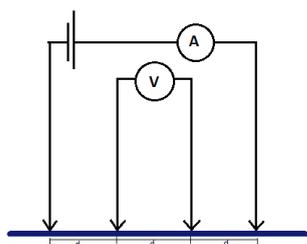


Figura 1 - Desenho esquemático do Método da Sonda de Quatro Pontas.

Fonte: Autoral.

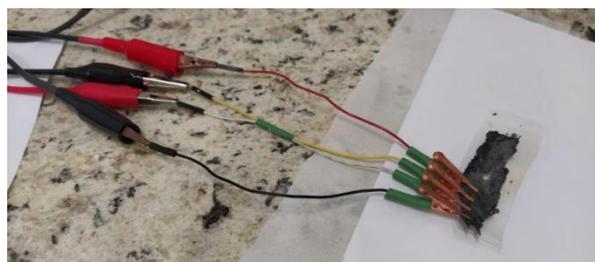


Figura 2 - Método da Sonda de Quatro Pontas no compósito PCL-OG..

Fonte: Autoral.

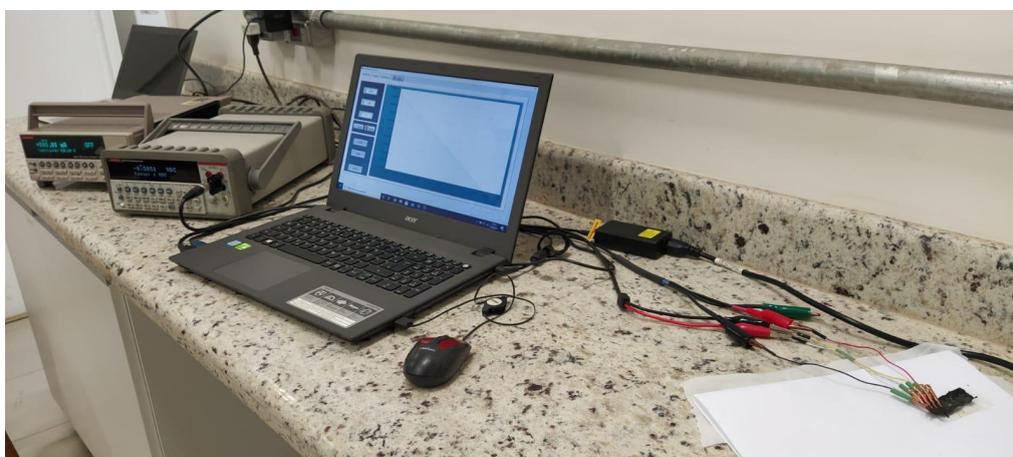


Figura 3 - Método da Sonda de Quatro Pontas no compósito PCL-OG..

Fonte: Autoral.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Dessa forma, mediu-se a resistência dos compósitos PCL-GO antes e depois de realizar a redução térmica, gerando-se um gráfico ( $i \times v$ ) para cada uma das medidas, como mostra a Figura 4.

A resistência elétrica para cada compósito é obtida através do coeficiente angular da reta formada pelos pontos no gráfico corrente x tensão. Dessa forma, a partir dos gráficos, pode-se observar que para a amostra não reduzida, há uma resistência elétrica de  $3 M\Omega$ , enquanto para a amostra reduzida por apenas 5 minutos no hot plate a  $225^\circ\text{C}$ , a resistência já diminuiu significativamente, para  $125 k\Omega$ . Para a amostra reduzida no hot plate por um tempo mais longo, 45 minutos, também a  $225^\circ\text{C}$ , a resistência resultante da amostra foi ainda menor, de  $8 k\Omega$ .

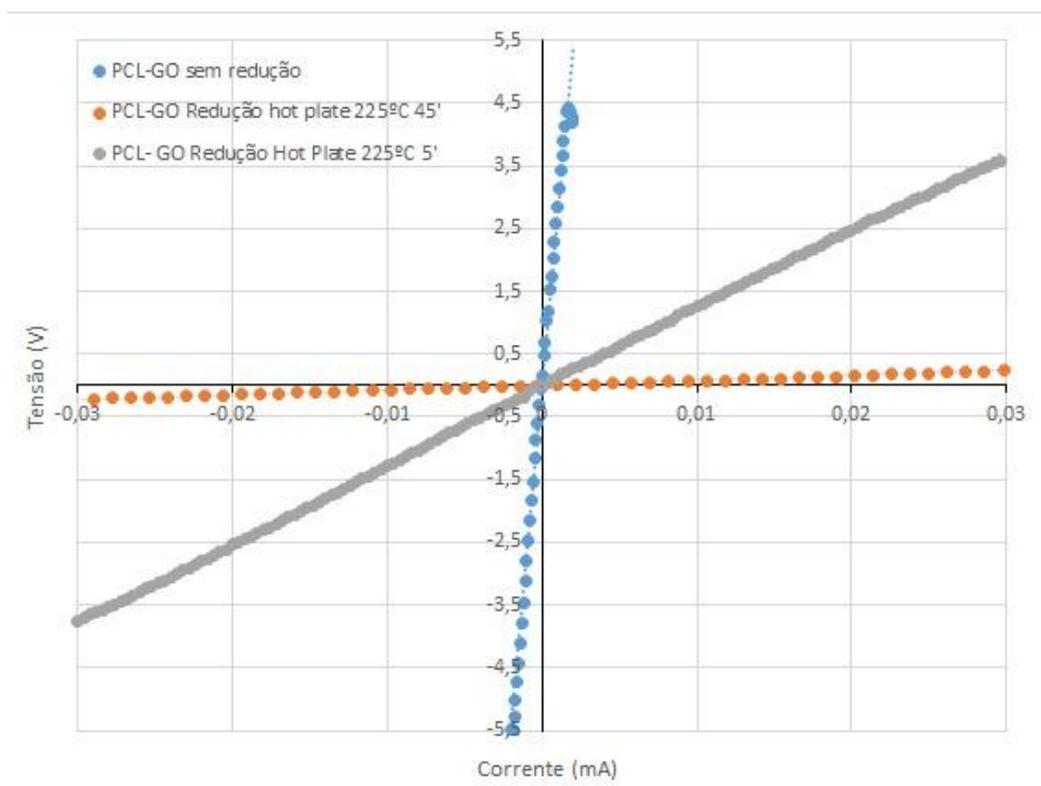


Figura 4 - Gráficos Corrente (A) x Tensão (V) para amostras PCL-GO dip-coating.

## CONCLUSÕES:

Neste trabalho, foram produzidas amostras de compósitos poliméricos, incorporando-se óxido de grafeno ao polímero PCL, e posteriormente procedendo-se com a redução térmica do óxido de grafeno, de forma a colocar as amostras em contato com uma hot plate.

Através da caracterização das propriedades elétricas das amostras produzidas, pelo método de quatro pontas, foi possível verificar que a incorporação do óxido de grafeno e a redução térmica foram eficazes em tornar as amostras condutoras.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano, “*Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil*”, Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “*The rise of graphene*”, Nature Materials, 6, 183 (2007)
- [3] J. E. D.Vieira Segundo ; E. O. Vilar, Grafeno, “*Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos*”, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2 (2016) 54–57, 2017.
- [4] Jorge Eustáquio da Silva & Jefferson Davis Pena Cária, “*Grafeno - Aplicações Tecnológicas*”, VI SECEB - Seminário de engenharia clínica e engenharia biomédica, 2017.

- [5] Peter Wick, Anna E. Louw-Gaume, Melanie Kucki, Harald F. Krug, Kostas Kostarelos, et al.. *“Classification Framework for Graphene-Based Materials.”* Angewandte Chemie International Edition, WileyVCH Verlag, 2014, vol. 53 (n° 30), pp. 7714-7718.
- [6] J. Ma, D. Ping and X. Dong, *“Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review”* Membranes 7, 52 (2017).
- [7] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Li, L. Sun, *“Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites”* Nano Materials Science 1, 31 (2019)
- [8] Y. Wang, Y. Chen, S. D. Lacey, L. Xu, H. Xie, T. Li, V. A. Danner, L. Hu, *“Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility”* Materials Today 21, 186 (2018)
- [9] Almeida, Rosimeire dos Santos, *“Eletrofição em Corrente Alternada/Corrente Contínua de Nanocompósitos de Poli(caprolactona) com Óxido de Grafeno e Nanotubos de Carbono Visando Aplicações como Biomateriais”*, Campinas, 2014.
- [10] A. J. Marsden et al., *“Electrical percolation in graphene–polymer composites”*, 2D Materials 5, 032003 (2018)
- [11] R. Shah et al. *“Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review”*, Polymer-Plastics Technology and Engineering 54, 173 (2015)
- [12] D. Zhang et al., *“Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing”* Synthetic Metals 217,79 (2016)
- [13] K. Fu, Y. Yao, J. Dai and L. Hu *“Progress in 3D Printing of Carbon Materials for Energy-Related Applications”*, Advanced Materials 29, 1603486 (2017)
- [14] Brito, Talita Almeida Vida de; Zavaglia, Cecilia Amélia de Carvalho, *“Preparação e caracterização de nanofibras de blenda PLLA/PCL obtidas pelos processos de eletrofição e rotofiação”*, Campinas, 2013.
- [15] ] J. J. Rogalski et al., *“Rotary jet Spinning review – a potential high yield future for polymer nanofibers”*, Nanocomposites 4, 97 (2017).
- [16] D. C. Marcano et al. *“Improved Synthesis of Graphene Oxide”*, ACS Nano 4, 4806 (2010).
- [17] Alfredo R. M. OliveiraAldo J. G. Zarbin *“A cheap and simple procedure for building a dip-coating equipment for thin film deposits in the laboratory”*, 2004.
- [18] Emerson M. Giroto; Ivair A. Santos, *“Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como pefetuá-las corretamente”*, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 2002.