

Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial

¹Morgana de Oliveira (moliveira16@ucs.br)

^{2,3}Matheus Poletto (mpoletto1@ucs.br)

³Tiago Cassol Severo (tcsevero@ucs.br)

1 Química Bacharelado, 2 Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), 3 Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharia, Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Resumo: Este trabalho apresenta a síntese do óxido de grafeno (GO) através de uma rota química. O grafite comercial foi utilizado como matéria-prima e o método escolhido para obtenção do GO foi o método de Hummers e Hoffman. Para caracterização do GO foram utilizadas a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Os resultados de FTIR comprovaram a presença de grupos carbonílicos, hidroxílicos e epóxis e a análise termogravimétrica demonstrou que o GO apresenta três eventos de perda de massa, enquanto que o grafite possui apenas um evento de perda de massa. A morfologia do grafite apresenta agregados na superfície da amostra, enquanto que o GO possui estrutura formada por camadas lamelares. Por fim, as caracterizações comprovaram a produção de óxido de grafeno a partir de grafite comercial utilizando a rota química proposta.

Palavras-Chaves: Óxido de grafeno, FTIR, TGA, MEV-FEG.

Abstract: This work presents the synthesis of graphene oxide (GO) by a chemical route. Commercial graphite was used as raw material and the method used to obtain GO was Hummers and Hoffman method. GO was characterized by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA) and field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM). The FTIR results confirm the presence of carbonyl, hydroxyl and epoxy groups and the TGA demonstrates that GO presents three mass loss events, while graphite has only one mass loss event. The graphite morphology shows the formation of aggregates in the sample surface, while GO presents formation of layers. Finally, the characterizations demonstrated the production of graphene oxide from commercial graphite using the chemical method proposed

Keywords: Graphene oxide, FTIR, TGA, FEG-SEM

1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um material bidimensional, formado apenas por átomos de carbono, de hibridização sp^2 , que resultam em hexágonos. Com excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas, o grafeno pode ser utilizado nas mais diversas áreas, tais como, compósitos, energia, eletrônica, filmes finos, meio ambiente, catálise, sensores e biossensores. Seus derivados sofrem modificações químicas, resultando em novos materiais, com propriedades químicas e físicas diferentes, mas também significativas nas aplicações já comentadas [1][2][3].

Um desses novos materiais é o óxido de grafeno, que possui estrutura semelhante ao grafite, mas possui grupos funcionais contendo oxigênio, como carbonilas, hidroxilas e grupos epóxi. Proporciona uma característica hidrofílica ao material, ou seja, pode ser solúvel em água, diferente do grafite, de caráter apolar, que não solubiliza em água [2][3].

Existem três métodos para obtenção de grafeno e óxido de grafeno. Um deles é conhecido como micro esfoliação mecânica, que consiste no uso de fitas adesivas para retirada de camadas do grafite. Outro é através da deposição química a vapor, em temperaturas elevadas, sobre substratos metálicos. Por último, e o mais utilizado, a micro esfoliação química [4][5][6][7]. Este método foi proposto por Hummers e Hoffman, em 1958, e está baseado na oxidação do grafite para óxido de grafite e, posteriormente, a óxido de grafeno e grafeno [8] [9] como apresentado na Figura 1

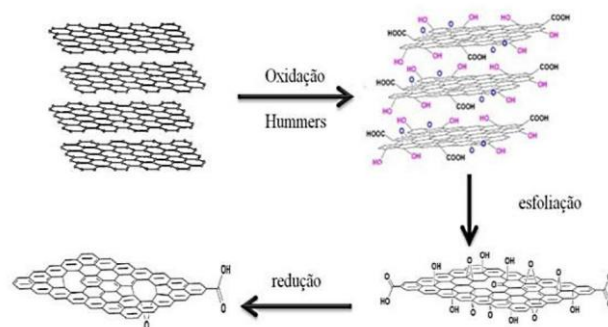


Figura 1: Reação do grafite para obtenção do óxido de grafeno e grafeno reduzido. Adaptado da ref. [1]

A matéria-prima para obtenção do grafeno e do óxido de grafeno é o grafite. Esse material é encontrado na natureza, na forma de flocos ou em pó. O grafite apresenta como características principais uma boa condutividade elétrica e uma elevada resistência mecânica.

Dados coletados em 2016 colocam o Brasil como um dos países com as maiores reservas naturais de grafite do mundo, como apresentado na Figura 2. Desde modo a obtenção de óxido de grafeno através do grafite torna-se um método barato e de grande potencial, por fornecer elevada quantidade de matéria-prima para produção [10] [11] [12].



Figura 2: Reservas de grafite no mundo. Adaptado da ref. [10]

No presente trabalho utilizou-se o método de micro esfoliação química, proposto por Hummers e Hoffman para produção de óxido de grafeno a partir do grafite comercial. Para análise qualitativa empregou-se técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Utilizou-se para a fabricação do óxido de grafeno o grafite comercial em pó da marca Faber Castell, 2mm, além de reagentes de pureza analítica, da Vetec Química Fina Ltda.

2.2 Metodologia

Iniciou-se o processo pesando-se o grafite (1,000g) e o nitrato de sódio (0,520g) e após ambos foram transferidos para um Becker de 100 mL. Com auxílio de uma proveta, adicionou-se ácido sulfúrico (H₂SO₄) 95% (24mL) e deixou-se sob agitação magnética por 30 minutos, a 500 rpm, em banho de gelo. Após acrescentou-se permanganato de potássio (KMnO₄) (3,000g), mantendo a temperatura entre 25 e 30 °C, com agitação constante por 8 horas.

Em seguida, acrescentou-se água deionizada, aumentando a rotação para 1300 rpm, durante 2 horas. Posteriormente, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (10mL) foi adicionado a mistura, e após 30 minutos adicionou-se ácido clorídrico (HCl) 5% (50mL), agitou-se por mais 30 minutos, para eliminação do H₂O₂. A seguir, a amostra passou por centrifugação por 5 minutos a 2500 rpm e separou-se o sobrenadante do precipitado.

Montou-se um processo de filtração a vácuo para lavagem do precipitado, com água deionizada até pH neutro. Por fim, o material em pó foi seco em estufa a 100°C durante aproximadamente 30 minutos. A Figura 3 apresenta a rota química utilizada para a produção do óxido de grafeno.

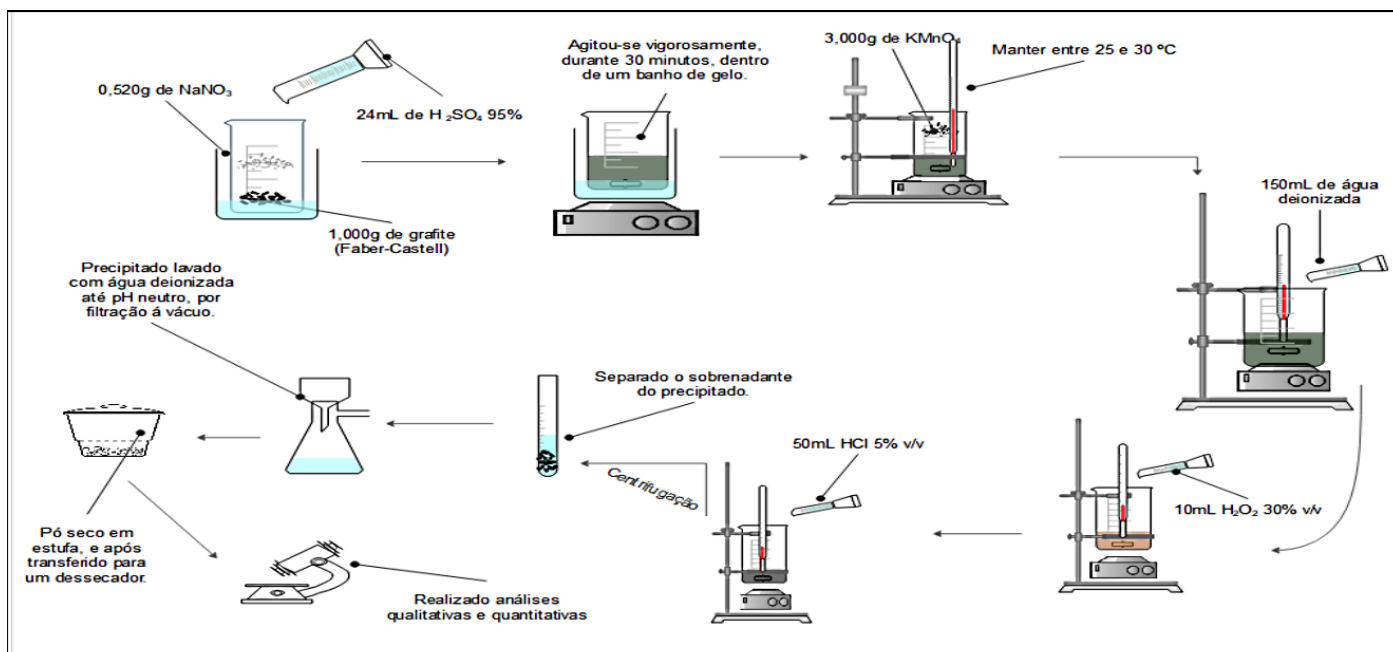


Figura 3: Fluxograma resumido das etapas de produção do óxido de grafeno.

A caracterização da amostra obtida foi realizada através de análise de FTIR, em um espectrofotômetro Nicolet IS10-Termo Scientific, utilizando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . A análise de TGA, foi realizada em equipamento TGA50, da Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura variando de 23 até 800 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando uma amostra de 10 mg. A morfologia do grafite e do óxido de grafeno foi analisada em um MEV-FEG Mira 3 Tescan, com tensão de aceleração de 15 kV, em amostra previamente recoberta com ouro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através das bandas do espectro de FTIR, observadas na Figura 4, pode-se identificar os grupos funcionais presentes em cada amostra. Para o grafite observou-se as bandas em 3600-3400 cm^{-1} , 2916-2849 cm^{-1} , 1737 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , e por fim 710 cm^{-1} . De acordo com a análise de ALAM et al. (2017) a banda 3600-3400 cm^{-1} corresponde aos grupos OH-, a banda em 2916- 2849 cm^{-1} é característica de grupos C-H alifáticos (carbonos primários e terciários), já a banda em 1737 cm^{-1} está associada a grupamentos C=O, 1580 cm^{-1} refere-se a grupos CH_2 , em 1039 cm^{-1} é característica de C-O, associada com álcoois e fenóis, já em 760 cm^{-1} é uma banda de anel aromático orto-substituído e 710 cm^{-1} é uma banda atribuída a anel aromático monossubstituído. Já para o óxido de grafeno as bandas encontram-se em 3600-3400 cm^{-1} relacionada com grupamentos hidroxílicos, 1719 cm^{-1} associada a cetonas, 1580 cm^{-1} oriunda de carbono aromático, 1060 cm^{-1} que pode ser atribuída a álcoois ou fenóis e por fim 803 cm^{-1} característica de anel aromático para-substituído, também observado por CHEN et al. (2013) em seu trabalho.

Foi observado para o grafite apenas uma região de perda de massa, apresentada na Figura 5. A perda de massa ocorre entre 250-390 $^{\circ}\text{C}$, com um percentual de 98,6% de massa residual. Igualmente encontrado por DOMINGUES et al. (2014) e BLASKIEVICZL et al. (2014). Já o óxido de grafeno apresentou três regiões de perda de massa, também apresentadas na Figura 5. A primeira na temperatura de aproximadamente 100 $^{\circ}\text{C}$, associada a perda de água da amostra, correspondente a 10%. A segunda entre 130-250 $^{\circ}\text{C}$, devido a degradação de hidroxilas, carbonilas, entre outros grupamentos, representando 23%. Já a terceira, ocorreu entre 400- 650 $^{\circ}\text{C}$, e está relacionada com a combustão dos anéis aromáticos com uma perda de massa de aproximadamente 42%. CHEN et al. (2013) e DOMINGUES et al. (2014)

também observaram tais perdas em seus estudos com óxido de grafeno.

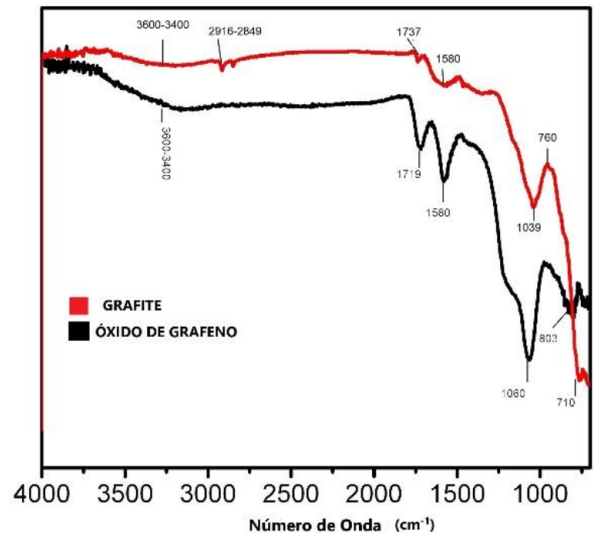


Figura 4: Espectro de FTIR do grafite e do óxido de grafeno.

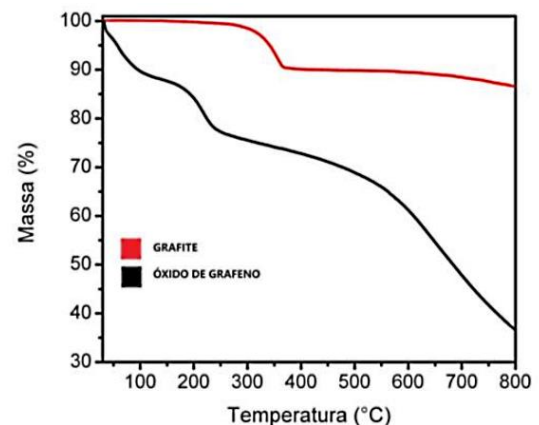


Figura 5: Curvas termogravimétricas do grafite e do óxido de grafeno.

A morfologia do grafite apresenta pequenos agregados na superfície, conforme mostrado na Figura 6 (a) [17]. Já para o óxido de grafeno, após oxidação, observa-se a separação das camadas na forma de lamelas, como pode ser observado na Figura 6 (b). HAO et al. (2010), KHATAEE et al. (2015) e FARIA et al. (2018) também observaram estruturas lamelares para o óxido de grafeno.

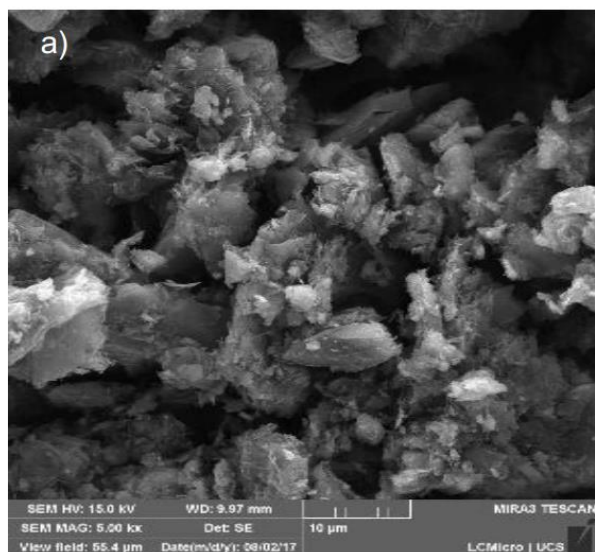


Figura 6: Micrografia do grafite (a)

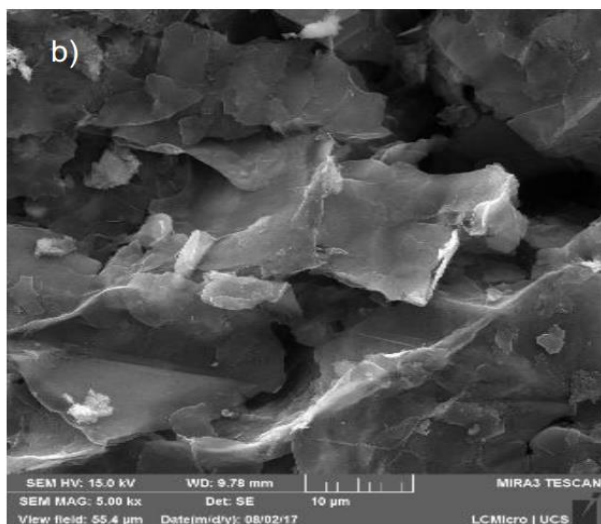


Figura 6: Micrografia do óxido de grafeno (b)

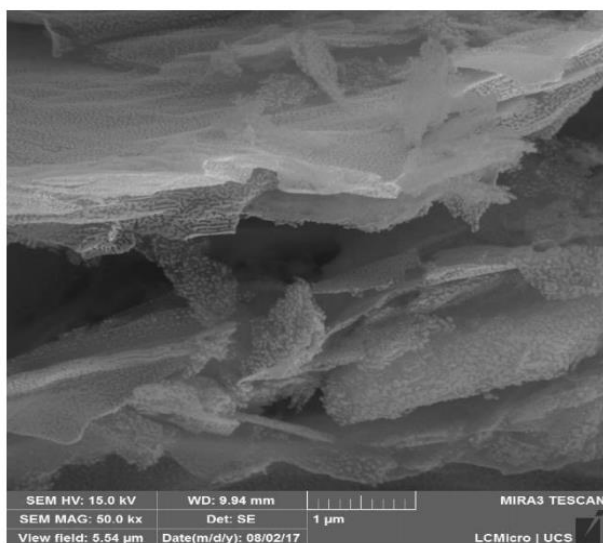


Figura 7: Estrutura em camadas do óxido de grafeno.

4. CONCLUSÃO

As análises de FTIR, TGA e MEV-FEG, comprovam a obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers e Hoffman. O uso do grafite comercial como matéria-prima para síntese do óxido de grafeno utilizando uma rota química é viável e pode servir para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos, tais como membranas, capacitores e supercapacitores.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul pela estrutura cedida para o desenvolvimento deste projeto.

6. REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, M.M.; ZARDIN, G.J.A.; “Nanoestrutura de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?” **Química Nova**, v.36, p. 1533-1539, 2013.
- [2] BIELAWSKI, W. C.; DREYER, R.D.; PARK, S.; RUOFF, S.R.; “The chemistry of graphene oxide.” **Chemical Society Reviews**, v.39, p. 228-240, 2010.
- [3] PEI, S.; CHENG, H-M. “The reduction of graphene oxide”. **Carbon**, v. 50, 2012, pg. 3210 - 3228.
- [4] ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. “Graphene: fundamentals research and potential applications”. **FlatChem**, v. 4, 2017, pg.20-32.
- [5] KHAN, Z.U.; KAUSAR, A.; ULLAH, H.; BADSHAH, A.; KHAN, W.U. “A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: properties and fabrication techniques”. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 32, 2016, pg. 336-379.
- [6] FREIRE, E.; GUIMARÃES, C.O.J.M.; JESUS, D.A.K.; “Grafeno: Aplicação e Tendências Tecnológicas.” **Revista de Química Industrial**, v.737, 2012, pg. 14-19.
- [7] DOMINGUES, H.S.; MATOS, F.C.; MEHL, H.; NEIVA, C.G. E.; ZARBIN, G. J. A.; “Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite.” **Química Nova**, v.37, p. 1639-1645, 2014.
- [8] MOO, James Guo Sheng et al. “Graphene Oxides Prepared by Hummers’, Hofmann’s, and Staudenmaier’s Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption.” **Chemphyschem**, [s.l.], v. 15, n. 14, p.2922-2929, 17 jul. 2014. Wiley.
- [9] LÓPEZ, Mara del Prado Lavín et al. “Optimization of the Synthesis Procedures of Graphene and Graphite Oxide.” **Recent Advances in Graphene Research**, [s.l.], p.113-133, 12 out. 2016.
- [10] GONZALES, M.; “A chatice do grafeno e seus superpoderes.” Disponível em: <<http://www.notasgeo.com.br/2017/12/a-chaticedo-grafeno-e-seus-superpoderes.html>>. Acesso em 12 de agosto de 2018.
- [11] ALENCAR, E.; SANTANA, D; “Processo de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil.” **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz** (revista on-line), ed. 16, 2017

[12] BALZARETTI, Naira Maria et al. "Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production." **Material Research**, p. 53-61, 2017.

[13] BLASKIEVICZL, F.S.; DOMINGUES, H.S.; FONSACAL, S.E.J.; ORTHL, S.E.; ZARDINL, A.; "Funcionalização de óxido de grafeno com derivado de imidazol: projeção de nanocatalisadores." **37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Natal, 2014.

[14] CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. "Na improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide." **Carbon**, v. 64, 2013, pg. 225-229.

[15] PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; FIM, F.C.; BALZARETTI, N.M.; GALLAND, G.B.; MOURA, C.S.; BASSO, N.R.S. "Few layer reduced graphene oxide: evaluation of the best experimental conditions for easy production." **Materials Research**, v. 20, 2017, pg. 53-61.

[16] ALAM, N.S.; KUMAR, L.; SHARMA, N.; "Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)". **Scientific Research Publishing**, v.6, p. 1-18, 2017.

[17] CESAR, V. D.; COSTA, B.C.; SENNA, F.L.; da SILVA, P.D.; "Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno." **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2014.

[18] DEDAVID, AN.B.; GOMES, I.C.; MACHADO, G.; "Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores." [recurso eletrônico] – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[19] KHATAEE, A.; SAFARPOUR, M.; VATANPOUR, V.; "Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance." **Journal of Membrane Science** (revista on-line), ed. 489, 2015, p. 43-54.

[20] HAO, Q.; LU, L.; WANG, H.; WANG, X.; YANG X.; "Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline." **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.2. ed. 3, p. 821- 828, 2010.

[21] FARIA, Géssica Seara et al. "Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação." **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.1-9, 8 jan. 2018. FapUNIFESP (SciELO).