

## Obtenção e caracterização de óxido de grafeno por síntese química

## Obtaining and characterization of graphene oxide by chemical synthesis

### RESUMO

O grafeno é um nanomaterial de carbono que mostra propriedades interessantes tais como elevada condutividade e resistência mecânica. O seu óxido, obtido pela inserção de grupos orgânicos oxigenados em parte dos carbonos da folha, torna-o mais hidrofílico e passível de receber modificações químicas. Com base nisso, o presente trabalho teve por objetivo sintetizar óxido de grafeno (GO) a partir de grafite através de oxidação química. Para síntese, foi utilizado o método químico baseado no método de Hummers. Inicialmente foi realizada uma pré-oxidação do grafite. O processo de oxidação completo consistiu em mergulhar o material pré-oxidado em meio fortemente oxidante e ácido. Para obtenção final de GO, o óxido de grafite é ultrassonicado. Espectros de Raman mostraram bandas características GO. Imagens de microscopia de força atômica e de transmissão mostraram a obtenção de um material laminar, típico de GO. Em futuros estudos, grafeno pode ser obtido pela redução de GO. A obtenção de grafeno pelo método químico é o mais promissor para se obter grafeno em larga escala.

**PALAVRAS-CHAVE:** Síntese Química. Óxido de Grafeno. Nanomaterial. Grafeno.

**Mayara Botassini**  
[may.calvi@gmail.com](mailto:may.calvi@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Johnny Paulo Monteiro**  
[johnypmonteiro@gmail.com](mailto:johnypmonteiro@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Sandro Aurélio Venter**  
[sandro.venter@gmail.com](mailto:sandro.venter@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Elton Guntendorfer Bonafé**  
[eltonqbonafe@gmail.com](mailto:eltonqbonafe@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Alessandro Francisco Martins**  
[affmmartins@gmail.com](mailto:affmmartins@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

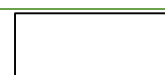
**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

Graphene is a carbon nanomaterial that shows interesting properties such as high conductivity and mechanical strength. Its oxide, obtained by inserting oxygenated organic groups in part of the sheet carbons, makes it more hydrophilic and subject to chemical modifications. Based on this, the present work aimed to synthesize graphene oxide (GO) from graphite through chemical oxidation. For synthesis, the chemical method based on the Hummers method was used. Initially a pre-oxidation of the graphite was performed. The complete oxidation process consisted of immersing the pre-oxidized material in strongly oxidizing and acidic medium. To obtain final GO, graphite oxide is ultrasonic. Raman spectra showed GO characteristic bands. Atomic force and transmission microscopy images showed a laminar material, typical of GO. In future studies, graphene can be obtained by reducing GO. Obtaining graphene by the chemical method is the most promising for obtaining large scale graphene.

**KEYWORDS:** Chemical Synthesis. Graphene Oxide. Nanomaterial. Graphene.



## INTRODUÇÃO

A princípio, materiais 2D foram declarados instáveis e impossíveis de sintetizar, porém em 2004 o grupo de Geim e Novoselov tornou isto possível ao conseguir folhas isoladas de grafeno utilizando fita adesiva (SANTOS, 2012). Desta forma, Geim e Novoselov definiram em seu artigo *“The rise of graphene”* o grafeno como sendo uma “monocamada plana de átomos de carbono firmemente acondicionada em uma rede de favo de mel bidimensional, sendo o bloco de construção básico para materiais gráficos de todas as outras dimensionalidades”.

Na busca de sintetizar grafeno foram testados vários métodos, entre eles o método químico. Neste caminho um novo material foi sintetizado, o óxido de grafeno (GO). Este material é essencialmente uma folha de carbono amassada com vários grupos funcionais oxigenados em seu plano, possuindo espessura em torno de 1nm e dimensões laterais variáveis (GAO, 2012). Os grupos funcionais oxigenados se encontram dispersos, sua quantidade e tipo dependem essencialmente das condições nas quais foi sintetizado, sendo fatores de variação os materiais utilizados, tempo de oxidação, temperaturas, entre outros (MARASCHIN, 2016).

A aplicabilidade do GO é altamente ampla, podendo ser utilizado em dispersão em matriz polimérica para aumentar sua capacidade (MARASCHIN, 2016), como composto híbrido com outros materiais para formar super capacitores (CAI, 2014). O material é também um ótimo adsorvente, sendo empregado em vários trabalhos para remoção de compostos orgânicos (YAMAGUCHI, 2016; WANG, 2011) e remoção de metais pesados (KUMAR, 2014).

Devido o alto número de grupos funcionais oxigenados os mesmos também podem ser aproveitados. Mas visto sua caracterização vaga, as aplicações se tornam muito amplas e varia como função do grupo orgânico em maior quantidade, sendo eles ácidos carboxílicos, epóxi, hidroxílicos, carbonílicos, entre outros. Alguns grupos podem ser adicionados após a síntese do GO, sendo eles anexos covalentes ou não covalentes (GAO, 2012).

A obtenção do GO possibilita a obtenção de grafeno por redução química. Tanto GO quanto o grafeno reduzido são altamente utilizados em materiais de pesquisa devida suas propriedades únicas e excepcionais. No presente trabalho utilizou-se o método químico para obtenção de GO. Partindo do grafite, se obteve o pré-óxido de grafite, para então realizar a oxidação completa até a obtenção do óxido de grafite que foi transformado em GO por ultrasonificação.

## METODOLOGIA

O GO é normalmente obtido pelo método de Hummers modificado com a adição da etapa de pré-expansão do grafite (HUMMERS et al., 1958; KOVTYUKHOVA et al., 1999). O método consiste em realizar uma pré-oxidação do grafite em meio ácido, e então oxidação também feita em meio ácido. Então é realizada uma etapa de ultrasonificação, transformando óxido de grafite em GO por meio de esfoliação.

A pré-oxidação do grafite foi realizada ao se adicionar 5 g de grafite e 2,4 g de persulfato de sódio em meio de 18 mL de ácido sulfúrico 98% e 2,4 mL de ácido fosfórico 85%. A solução ficou em agitação com barra magnética sob uma placa aquecedora por 5 h a 80°C. Então a mistura foi lavada com água deionizada. Para isso, primeiro foi adicionado 1 L de água deionizada e em seguida foi feita uma filtração a vácuo com papel filtro faixa azul. Ao final o material foi seco em estufa a 60°C por 12 h. Na sequência, 1,0 g de grafite pré-oxidado foi dissolvido em 23 mL de ácido sulfúrico 98%, mantendo-se sob agitação magnética em banho de gelo e em seguida foram adicionados 3 g de permanganato de potássio em pequenas doses e lentamente. Após a reação ter sido estabilizada (efervescência controlada), o banho de gelo foi retirado e a agitação se manteve por 2 h à temperatura de 35°C. Na etapa seguinte, foram adicionados 46 mL de água deionizada com muito cuidado e a agitação foi mantida por mais 2 h com temperatura inferior a 50°C. Ao final é interrompida a agitação e mais 140 mL de água deionizada e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% foram adicionados sequencialmente para finalizar a reação. Então, a solução foi lavada com solução ácida através da adição de 250 mL de solução de HCl 10%. A solução foi então centrifugada quatro vezes por 30 minutos a 2000 rpm sob temperatura ambiente e seu sobrenadante descartado após cada centrifugação. Entre cada centrifugação, o sólido foi re-suspenso em água deionizada até que o pH da suspensão atingisse ao redor de 7,0.

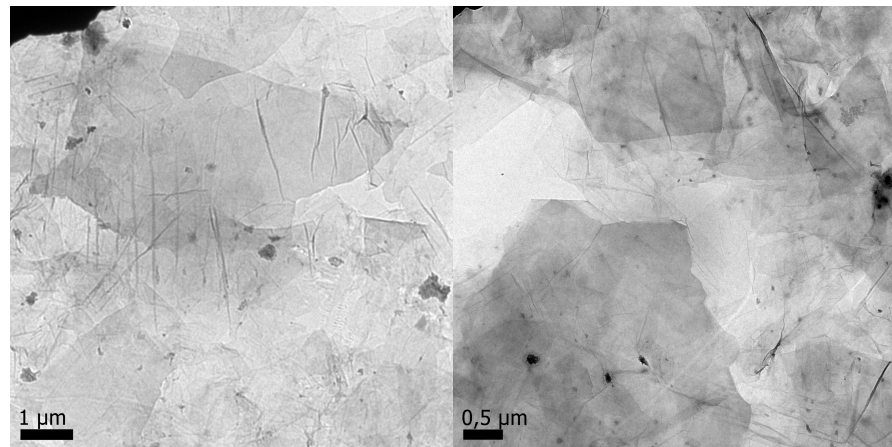
Ao final da reação obtém-se um material de coloração preta disperso em água deionizada. O material obtido é o óxido de grafite e a esfoliação é realizada pelo processo de ultrassonicação. A ultrassonicação foi efetuada na suspensão aquosa de óxido de grafite obtido nas etapas anteriores. A ultrassonicação foi realizada por 10h. Ao final, o GO foi obtido.

As análises feitas por microscopia de força atômica, AFM, consistiram na obtenção de imagens da superfície amostral realizada por um microscópio modelo Dimension Icon PT, da marca Bruker. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, TEM, foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico modelo JEM-2100 da marca JEOL. As imagens de Raman foram obtidas utilizando um Microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH320 e detector do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de síntese escolhido foi baseado no proposto por Hummers. Algumas modificações nessa metodologia foram testadas a fim de avaliar uma possível melhora do material produzido e/ou para uma busca de uma metodologia mais simples. O método de Hummers original também foi testado, mas em todas as tentativas houve uma liberação de energia muito alta e a metodologia foi descartada. A fim de caracterizar e confirmar a produção do GO, análises espectroscópicas e microscópicas foram realizadas. As imagens obtidas por TEM mostraram um material com morfologia laminar lisa (Figura 1), o qual é característico de GO e indica que a esfoliação por ultrassonicação do grafite, após a oxidação, foi eficaz. O processo de ultrassonicação consiste na criação de microbolhas, geradas pela vibração em alta frequência que, ao se chocarem, promovem o distanciamento entre as folhas e permite a obtenção do GO.

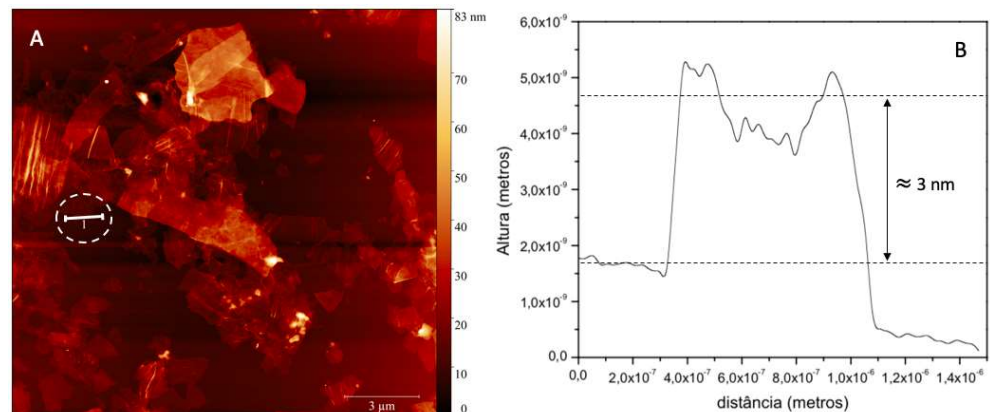
Figura 1. Imagens de TEM do GO.



Fonte: Autoria própria.

A morfologia laminar também foi visualizada em imagens obtidas por AFM apresentada na Figura 2A. Foi realizada uma varredura linear na ponta de uma folha de GO conforme mostrado na região demarcada da Figura 2A. A Figura 2B mostra que a medida de espessura de folha realizada por AFM mostrou que as folhas mais finas apresentaram ao redor de 3 nm. Essa espessura deve corresponder apenas 3 folhas de GO empilhadas, considerando que cada folha apresenta espessura ao redor de 1 nm. Isso também confirma a efetividade da esfoliação.

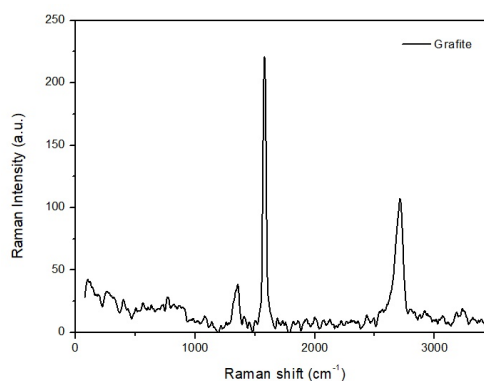
Figura 2. A) Imagem de AFM para GO e B) medida de espessura da folha por varredura linear na região demarcada em A).



Fonte: Autoria própria.

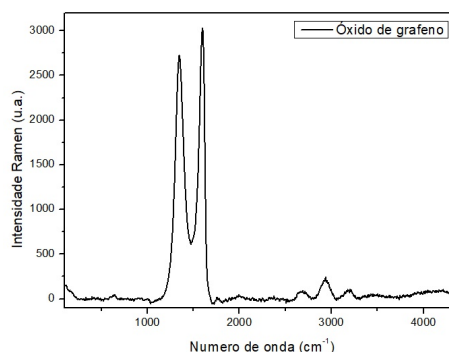
Nas Figuras 3 e 4 é mostrado, respectivamente, os espectros Raman do grafite e do GO produzido após ultrassonicação.

Figura 3. Imagem de Raman: grafite.



Fonte: Autoria própria.

Imagem 4: Espectro Raman para GO.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros Raman para grafite mostraram a presença de 3 bandas relacionadas com modos ativos correspondentes as ligações C—C, as quais ocorreram ao redor de 1344, 1600 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1400  $\text{cm}^{-1}$  é denominada de banda D e está relacionada à defeitos (presença de carbonos  $\text{sp}^3$ ) na estrutura gráfica regular de carbonos  $\text{sp}^2$ . Já a banda ocorrida ao redor de 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a presença da rede de carbonos  $\text{sp}^2$  característica da estrutura gráfica (HAFIZ, 2014). As bandas D e G também foram observadas para GO. A razão entre as intensidades das bandas D e G tem relação com o grau de desordem do material. O esperado é que o grau de desordem do material de partida (grafite), um material altamente ordenado, seja menor que o do GO. Isso porque, ao contrário do grafite, o GO apresenta alta desordem em vista da irregularidade do material.

A razão encontrada entre as intensidades das bandas D e G (D/G) foi de 0,126 no grafite e 0,906 no óxido de grafeno. Como esperado, a razão aumenta drasticamente na conversão do grafite para GO. O aumento na razão é resultado da desordem característica do material em vista da inserção dos grupos oxigenados gerados durante a oxidação. A inserção dos grupos converte parte dos carbonos  $\text{sp}^2$  da rede gráfica em carbonos  $\text{sp}^3$ . Com base nisso, foi possível observar que o GO foi obtido, apresenta as características peculiares do material e se apresentou com elevado nível de esfoliação. Um empacotamento ao redor de apenas 3 folhas de GO foi alcançado. Vale ressaltar que o GO obtido será útil em trabalhos futuros para produção de grafeno a partir da redução de GO.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida à Botassini, M., ao grupo de pesquisa “Laboratório de Materiais, Macromoléculas e Compósitos” da UTFPR – Apucarana, apoio da UTFPR – Londrinana etapa centrifugação e ao apoio da Universidade Estadual de Maringá nas análises microscópicas e de espectroscopia Raman.

## REFERÊNCIAS

- CAI, W.; LAI, T.; DAI, W.; YE, J. **A facile approach to fabricate flexible all-solid-state supercapacitors based on MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene hybrids**. Journal of Power Sources, v.255, n. 0, p. 170-178, 2014.
- GAO, Wei. **Graphite Oxide: Structure, Redution and applications**. Tese para grduação, Rice University. Houston, Texas, março de 2012.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. Nat Mater, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.
- HAFIZ, S.M.; RITIKOS, R.; WITCHER, T. J.; RAZIB, N Md.; BIEN, D.C.S.; CHANLEK, N.; NAKAJIMA, H.; SAISOPA, T.; SONGSIRIRITTHIGUL, P.; HUANG, N.M.; RAHMAN, S. A. **A practical carbon dioxide gás sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide**. Elsevier, Sensors and Actuators B 193 (2014). P. 692 – 700.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**. Journal of the American Chemical Society, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- KOVTYUKHOVA, N. I.; OLLIVIER, P. J.; MARTIN, B. R.; MALLOUK, T. E.; CHIZHIK, S. A.; BUZANEVA, E. V.; GORCHINSKIY, A. D. **Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations**. Chemistry of Materials, v. 11, n. 3, p. 771-778, 1999.
- KUMAR, S.; NAIR, R. R.; PILLAI, P. B.; GUPTA, S. N.; IYENGAR, M. A. R.; SOOD, A. K. **Graphene Oxide–MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water**. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 6, n. 20, p. 17426-17436, 2014.
- MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Novembro de 2016.
- SANTOS, Fabrício A. dos. **Processamento de grafeno oxidado na forma de filmes ultrafinos e aplicações em sensores**. Dissertação de pós-graduação, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.
- UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. **Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water**. Chemical Engineering Journal, v. 295, n., p. 391-402, 2016.
- WANG, C.; FENG, C.; GAO, Y.; MA, X.; WU, Q.; WANG, Z. **Preparation of a graphene- based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution**. ChemicalEngineeringJournal, v. 173, n. 1, p. 92-97, 2011.