

Síntese e Caracterização de Nanomateriais de Carbono

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOMATERIALS

Matheus Cardoso de Souza*, Bento Pereira Cabral Junior†, Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro*

RESUMO

Os nanomateriais carbonáceos tem sido objeto de muitas pesquisas atuais. Dentre esses, grafeno e óxido de grafeno (GO) têm tido destaque. Aqui foi estudada a síntese do GO e posterior redução para a produção de óxido de grafeno reduzido (rGO). O GO foi produzido a partir do método de Hummers e Hoffman modificado, com a inclusão de uma etapa de pré-oxidação do grafite precursor. O GO produzido foi submetido ao procedimento de redução térmica para obtenção de rGO. Os materiais (grafite, GO e rGO) foram caracterizados por espectroscopia RAMAN e FTIR. Os espectros de FTIR mostraram que o grafite foi prontamente oxidado, com a inserção de grupos orgânicos na estrutura carbônica. Esses grupos foram praticamente eliminados durante o tratamento térmico. Durante a oxidação, o espectro RAMAN mostrou o aparecimento da banda D, a qual mostra a geração de defeitos na estrutura gráfrica que indica a produção de GO. Esse sinal foi reduzido após a redução térmica que indica a reconstrução parcial da estrutura do grafite na obtenção do rGO. Assim, foi possível demonstrar a obtenção de GO e a possível produção de rGO por técnica simples de redução térmica de GO.

Palavras-chave: óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido; nanomaterial; redução térmica.

ABSTRACT

Carbonaceous nanomaterials have been the subject of much current research. Among these, graphene and graphene oxide (GO) have been highlighted. Here, the synthesis of GO and subsequent reduction for the production of reduced graphene oxide (rGO) was studied. GO was produced using the modified Hummers and Hoffman method, with the inclusion of a pre-oxidation step of the precursor graphite. The GO produced was submitted to the thermal reduction procedure to obtain rGO. The materials (graphite, GO and rGO) were characterized by RAMAN and FTIR spectroscopy. The FTIR spectra showed that the graphite was readily oxidized, with the insertion of organic groups in the carbon structure. These groups were practically eliminated during the heat treatment. During oxidation, the RAMAN spectrum showed the appearance of the D band, which shows the generation of defects in the graphite structure that indicates the production of GO. This signal was reduced after thermal reduction, which indicates the partial reconstruction of the graphite structure in obtaining the rGO. Thus, it was possible to demonstrate the obtainment of GO and the possible production of rGO by a simple technique of thermal reduction of GO.

Keywords: graphene oxide; reduced graphene oxide; nanomaterial; thermal reduction.

* Laboratório de Materiais, Macromoléculas e Compósitos (LaMMAC), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; matheuscardososouza@alunos.utfpr.edu.br; johnymonteiro@utfpr.edu.br.

† Laboratório de Materiais e Sensores (LMSEN), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil; junior_cabral18@hotmail.com.



1 INTRODUÇÃO

Vencedor do Prêmio Nobel de 2010, o estudo do grafeno vem, por anos, sendo motivo de muita atenção e notoriedade. Essa estrutura composta unicamente por átomos de Carbono hibridizados sp^2 , com estrutura hexagonal (favo de mel) e extremamente fina, desperta interesses em vários setores de pesquisa e inovação pois possui características como ótima condutividade, altíssima resistência, excelência em aspectos ópticos, entre outros.

Essas características possibilitam seu uso também em diversas áreas, como tecnologia (uso em eletrônicos), indústria (excelente material de adsorção e remoção de impurezas na água), medicina (materiais cirúrgicos) e outras áreas além, visto sua grande versatilidade. O Carbono é um dos elementos mais abundantes no planeta e é encontrado naturalmente em grande diversidade química na forma de materiais como o diamante, o grafite e o carvão (ALAM, 2017). Essas características têm motivado estudos mais profundos sobre outros materiais produzidos de carbono, tais como, o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO).

O GO, apesar de ter características condutivas muito menores do que o grafeno, possui interessantes aspectos que podem ser explorados em campos como a medicina, desenvolvimento de sensores e ambientais devido principalmente a sua relativa menor inércia química (MALTA, 2013). Já o rGO, a qual é obtido a partir de GO, tem propriedades mais semelhantes à do grafeno. A redução do GO permite que os grupos funcionais oxigenados sejam parcialmente reduzidos para restaurar, em partes, a estrutura gráfica do grafeno.

Há várias formas de obtenção e redução para o GO, algumas envolvendo reações altamente exotérmicas e até com certo grau de risco. O método proposto por Hummers, *et. al* emprega uma elevada quantidade do agente oxidante permanganato de potássio ($KMnO_4$) em meio de ácido sulfúrico para promover a oxidação e afastamento das folhas que compõem o grafite para obtenção do GO (ZAABA, 2017). Métodos modificados têm sido propostos e aquele descrito por Alan, *et. al* visa conferir um maior controle térmico da reação e maior segurança em sua execução. Ele inclui uma etapa de pré-oxidação, mais branda, que visa promover uma oxidação inicial ao grafite, com o emprego de persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) (ALAM, 2017).

Para obtenção de rGO a partir de GO, pode ser empregado um aquecimento direto do GO, com temperaturas ao redor de $350^\circ C$ e com pressão gasosa controlada para promover a redução dos grupos oxigenados (OLIVEIRA, 2019). Outro método envolve o emprego de agentes redutores fortes, tais como o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e hidrazina (N_2H_4), sendo o método mais seguro envolve o uso de borohidreto de sódio como mecanismo químico de redução do GO (OLIVEIRA, 2019).

Com base no exposto, este trabalho visou a síntese de GO usando método de Hummers modificado, com a adição de uma etapa de pré-oxidação. Além disso, o GO produzido foi utilizado para produção de rGO por meio de dois dos métodos mais comuns que são a redução térmica e química, utilizando $NaBH_4$, do GO (GAO, 2009). A eficiência dos dois métodos foi avaliada.

2 MÉTODO

A síntese de GO foi realizada com base no método de Hummers com a adição de uma etapa de pré-oxidação utilizando tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$). Para isso, inicialmente foi juntado em um béquer 36 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Alphac 98%), 4,2 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Química Moderna 85%), 4 g de $Na_2S_2O_8$ (Êxodo Científica 99%) e 10g de grafite em pó (Synth 98%). Essa mistura foi agitada por 5 horas sob temperatura constante de aproximadamente $80^\circ C$. Após esse procedimento, a solução homogênea obtida foi lavada por cerca de 4 vezes com água deionizada (500 mL por vez) para neutralização do pH. Entre as lavagens, a mistura foi filtrada usando papel filtro quantitativo faixa preta, sendo a última filtração realizada à vácuo. Após isso, o material foi seco utilizando sob uma temperatura de $60^\circ C$ por 12 horas para obtenção do material chamado de “pré-óxido” de grafite.

Em seguida, em um béquer de 600 mL, foram adicionados 1 g de pré-óxido e 23 mL de H_2SO_4 e a mistura foi colocada em agitação em banho de gelo. Após a homogeneização da mistura, foi adicionado 3 g de $KMnO_4$ (Anidrol 99%) em pequenas quantidades para evitar superaquecimento da mistura. Após a total adição,



o banho de gelo foi removido e a mistura foi mantida em agitação por 2 horas, à uma temperatura de 35°C. Após esse período, foi adicionado 46 mL de água deionizada, mantendo ainda em agitação por mais 2 horas, à uma temperatura entre 40 e 50°C. Então, mais 140 mL de água deionizada e, após isso, 2,5 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, Synth 50%) foram adicionados e a mistura teve uma agitação final por 10 minutos. Ao término desse processo, foi adicionada em 250 mL de solução HCl 10% (Alphatec 37%) na mistura que foi posta em repouso por 24 horas.

A mistura resultante foi submetida então à centrifugação 700 rpm utilizando uma centrífuga de tubos (Q222T, Quimis) por 20 minutos. O sobrenadante foi removido e descartado. A centrifugação foi repetida por, no mínimo, 6 vezes até que um pH entre 6,0 e 7,0 fosse obtido. O material final foi transferido para um béquer e sonificado em banho de ultrassom (Cuba Ultrassônica, Cristófoli) em temperatura de 60°C por 23 horas, até que toda água do material fosse evaporada. O GO obtido (filme fino) foi macerado, congelado com o auxílio de N₂ líquido e então pulverizado usando um almofariz.

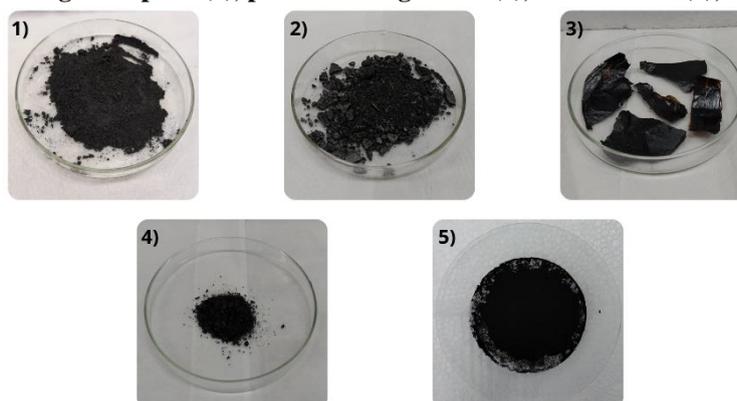
Na etapa de redução química, 0,1 g de GO foi disperso em 100 mL de água deionizada. Após isso, 0,8 g de borohidreto de sódio (NaBH₄, Fluka 99%) foi adicionado diretamente à mistura que foi mantida sob agitação em agitador magnético, à 80°C durante 1 hora. O precipitado obtido foi lavado e filtrado para correção de pH (inicialmente em 10,0) até que fosse estabelecido o pH em torno de 6,0. Após a filtragem, o material foi disposto em um dessecador durante 24 horas. A redução térmica de GO consistiu em submeter o material à elevadas temperaturas, com o auxílio de uma mufla (SSFm, RSTech). Foi pesado 0,5 g de GO em um béquer e o material foi submetido à uma temperatura de 350°C durante 10 minutos.

Todos os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopias Raman e FTIR (no modo transmitância com dispersão sólida utilizando pastilha de KBr).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a síntese de GO, uma etapa de pré-oxidação foi empregada usando Na₂S₂O₈ em meio fortemente ácido com o objetivo de auxiliar no processo redutivo final usando KMnO₄. O material resultante é um pó preto com características visuais semelhantes ao grafite, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Imagens digitais do grafite puro (1), pré-óxido de grafeno (2), filme de GO (3), GO (4) e rGO-NaBH₄ (5)

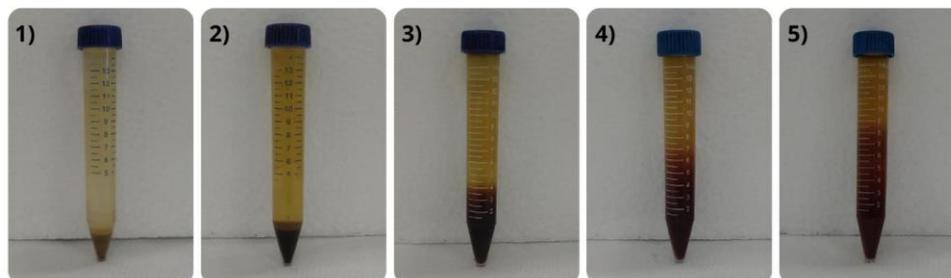


Fonte: Autoria própria (2021).

A forte oxidação subsequente do pré-óxido, usando KMnO₄, foi finalizada com uma sequência de centrifugações. Elas tiveram como objetivo purificar o material obtido e elevar o pH da mistura (para entre 6,0-7,0), a qual se encontrava fortemente ácido devido aos processos oxidativos. Durante isso, foi observada que a mistura passou de um aspecto de totalmente fluido para viscoso ao final do processo de lavagem e neutralização, por centrifugação, como visto na Figura 2. A sonificação, sob aquecimento, da mistura viscosa obtida teve como objetivo a secagem do material com conversão do óxido de grafite em GO (pó). Durante o processo oxidativo, as folhas de grafeno são afastadas devido a inclusão de grupos orgânicos na estrutura grafitica de carbonos. Ao final desse processo, um filme de GO é obtido, conforme mostrado na Figura 1. Após

maceração e pulverização com o auxílio de N_2 , o pó de GO obtido mostra granulometria pequena e com coloração negra, característica do material, conforme mostrado na Figura 1 (OLIVEIRA, 2018).

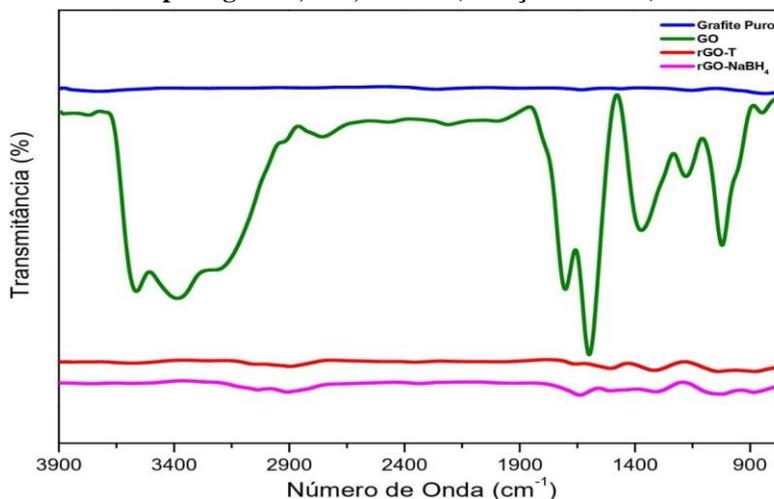
Figura 2 – Imagens digitais da suspensão do grafite oxidado nos diferentes pH obtidos durante a bateria de centrifugações: 1) pH 0-1, 2) pH 1-2, 3) pH 2-3, 4) pH 3-4, 5) pH 4-5.



Fonte: Autoria própria (2021)

O grafite Puro, GO e rGO (obtidos segundo as duas metodologias propostas) foram submetidos à análise de FTIR e os espectros obtidos estão mostrados na Figura 4. É possível notar sinais referentes à grupos orgânicos inseridos durante o processo oxidativo que não constam no grafite puro e foram nitidamente reduzidos para os rGOs obtidos. Os mais nítidos são entre $3600-3400\text{ cm}^{-1}$, que representam a presença dos grupos hidroxila (OH^-), em 1700 cm^{-1} é possível notar os grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$), a posição 1580 cm^{-1} representa a presença dos grupos aromáticos, em 1000 cm^{-1} evidencia a presença dos grupos álcool e fenol ($\text{C}-\text{OH}$) e a partir de 800 cm^{-1} são os anéis aromáticos monossubstituídos.

Figura 4 – Espectros de FTIR para grafite, GO, rGO-T (redução térmica) e rGO- NaBH_4 (redução química).



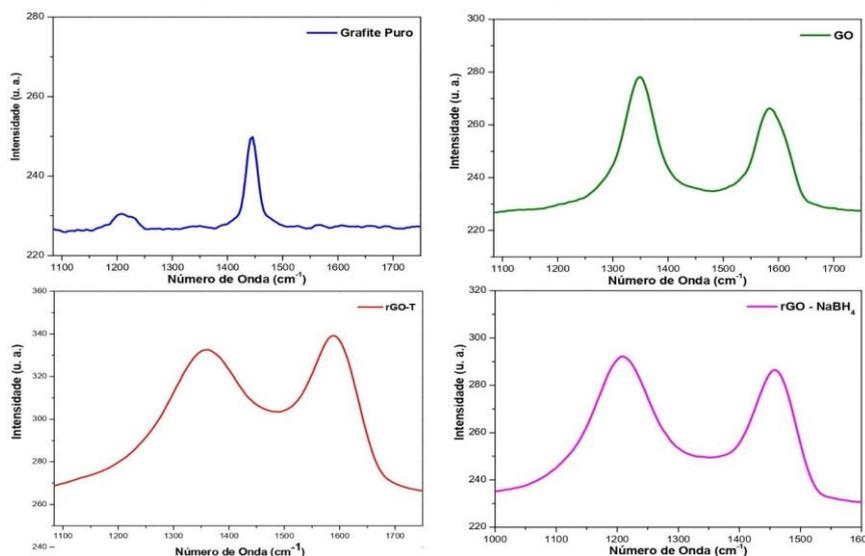
Fonte: Autoria própria (2021)

Os materiais também foram analisados através de Espectroscopia Raman e os espectros estão mostrados na Figura 5. É possível notar, no grafite puro, duas bandas. A mais intensa, em torno de 1450 cm^{-1} , é relativa a estrutura de ligações entre carbonos sp^2 da estrutura grafítica e é chamada de “banda G” (GAO, 2009). O sinal menos intenso ao redor de 1200 cm^{-1} está relacionado com defeitos na estrutura grafítica, conhecido como “banda D”. A intensidade dessa última é notoriamente expandida durante o processo oxidativo como pode ser observado no espectro para a GO. O grau de oxidação se dá pela razão entre as intensidades das bandas D e banda G, onde razões $I_D/I_G < 1$ representam um grau de oxidação menos elevado e razões $I_D/I_G > 1$ representam um grande número de defeitos no grafite (OLIVEIRA, 2019). A razão I_D/I_G do GO foi de 1,045, a qual confirma a boa eficiência de oxidação destacada na análise dos espectros de FTIR.

Para o rGO-T (Figura 5) é possível notar um leve deslocamento entre as maiores intensidades das bandas

D e G presentes, onde a banda D pode ser observada em torno de 1350 cm^{-1} e a G em torno de 1600 cm^{-1} . Além disso, foi percebida uma redução da intensidade da banda D com respeito a banda G. A razão obtida entre as intensidades D e G para o rGO-T foi de 0,980, a qual está dentro dos padrões para o material (OLIVEIRA, 2019). A interpretação lógica é que a redução da razão I_D/I_G evidencia a eficiência da redução dos grupos oxigenados e o parcial reestabelecimento da estrutura gráfica de carbonos sp^2 (ALAM, 2017).

Figura 5 – Espectros de RAMAN para grafite, GO, rGO-T (redução térmica) e rGO-NaBH₄ (redução química).



Fonte: Autoria própria (2021)

A rota química para redução do GO, empregando NaBH₄, também foi avaliada. Na Figura 1 é possível observar as características visuais do rGO-NaBH₄ como coloração negra muito semelhante àquela obtida para GO. O rGO-NaBH₄ obtido foi analisado por FTIR (Figura 4) e Raman (Figura 5). O espectro FTIR mostrou que houve uma eliminação a quase completa remoção dos grupos oxigenados inseridos no grafite durante o processo de oxidação. Resultado muito semelhante ao observado para rGO-T. Entretanto, no espectro Raman, a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) observado foi de 1,017.

4 CONCLUSÃO

Em relação ao GO, é possível concluir que sua síntese foi realizada pois foi observada forte presença de grupos oxigenados no espectro FTIR, as quais não estavam presentes para grafite puro. Além disso, foi observado um aumento considerável da intensidade da banda D no espectro Raman e que representa a inserção de defeitos relativo à presença desses referidos grupos durante o processo oxidativo severo. A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) também se mostrou dentro do padrão previsto na literatura. Portanto, a rota química implementada se mostrou eficaz na oxidação do grafite puro para obtenção do GO.

Não obstante, o emprego da rota térmica para obtenção de rGO obtido através de rota térmica, que também foi submetido a análises de FTIR e Raman, mostrou uma boa efetividade para remoção dos grupos oxigenados presentes no GO. Entretanto, não houve uma alta efetividade reductiva para reestruturação completa das estruturas carbônicas sp^2 , a qual é um comportamento esperado nas metodologias de produção de rGO. Apesar disso, a rota química se mostrou ainda menos efetiva no reestabelecimento da estrutura gráfica e, por isso, a rota térmica se mostrou mais assertiva na produção de rGO.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro pela confiança e ajuda durante toda pesquisa, ao suporte financeiro fornecido pela UTFPR, à minha namorada, amigos e à minha família.



REFERÊNCIAS

- ALAM, Syed N.; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh; **Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)**; Scientific Research Publishing, v6, p 1-18, 2017.
- RATTANA, T. et al.; **Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets**; Procedia Engineering, Elsevier, v32, p 759-764, 2012.
- ZAABA, N. I. et al.; **Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence**; Procedia Engineering, Elsevier, v184, p 469-477, 2017.
- OLIVEIRA, Ana E. F. et al.; **Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho**; Revista Virtual de Química, v11, p 866-877, 2019.
- GAO, Wei et al.; **New insights into the structure and reduction of graphite oxide**; Nature Chemistry, v1, p 403-409, 2009.
- WANG, Hualan et al.; **Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline**; American Chemical Society, v2, p 821-828, 2010.
- OLIVEIRA, Morgana; POLETTO, Matheus; SEVERO, Tiago C.; **Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial**; Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada, v3, 2018.
- MALTA, Rosana O.; **O Uso de Grafeno em Biossensores**; Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto ao Instituto Nacional de Telecomunicações – INATEL, 2013.
- FARIA, Gêssica S.; **Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação**; Revista Matéria, Suplemento, 2017.