

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec
Curso de Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

Obtenção e Caracterização de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

Tanyse Parada Sampaio

Pelotas, Dezembro 2017

Tanyse Parada Sampaio

Obtenção e Caracterização de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido

Trabalho de conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Pelotas, como requisito parcial a
obtenção do título de bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Pelotas, Dezembro de 2017

Tanyse Parada Sampaio

Obtenção e Caracterização de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido

Trabalho de conclusão de curso aprovado, como requisito parcial, para a obtenção de grau de bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 13/12/2017

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (Orientador)
Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais/ PPGE3M – UFRGS

Prof. Dr. Rubens Camaratta
Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais/ PPGE3M – UFRGS

Profa. Me Eduarda Medran Rangel
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais/ PPGCEM - UFPEL

Ao meu Pai, Mãe e Irmã.
Sem vocês esse trabalho não seria possível!

Agradecimentos

Gostaria de agradecer o meu orientador Fernando Machado por todo apoio e aprendizado ao longo desses dois anos de orientação.

Ao meu colega Caio Melo pela sua intensa participação nesse trabalho, nos momentos mais complicados e difíceis do projeto.

Todos os professores que fizeram parte dessa longa caminhada até esse momento, a todos o meu mais sincero obrigado.

A UFPEL que me proporcionou todas as oportunidades de conhecimento nas mais diversas áreas tanto na pesquisa quanto na extensão.

Aos laboratórios da UNIFRA (Santa Maria), LACER da UFRGS e CDC Bio da UFPEL pelas análises, as quais sem elas não seria possível a realização desse trabalho.

E por fim ao CNPQ pelas bolsas de Iniciação de Científica, tais que me auxiliariam muito em todo decorrer dessa trajetória.

Resumo

SAMPAIO, Tanyse Parada. **Obtenção e Caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido**. 2017. 38F. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) através do método Hummers modificado. Foi verificada a influência da forma do grafite precursor na obtenção de óxido de grafeno. Para tanto, foram avaliados dois precursores de produção de óxido de grafeno: rota 1 utilizando Grafite em Flakes e rota 2 utilizando Grafite em Pó. Após a obtenção do GO, foram testadas duas rotas de redução para obtenção do óxido de grafeno reduzido: rota química, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, e rota térmica. A fim de avaliar a estrutura do GO obtido, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, as estruturas com melhor grau de oxidação foram também analisadas através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (ATG). Ainda, as amostras de RGO sintetizadas foram caracterizadas via DRX e espectroscopia Raman. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o precursor que apresentou melhor oxidação foi o de menor partícula, ou seja, o grafite em pó é o mais indicado para produção de GO. Além disso, a redução química é a mais promissora para a obtenção de RGO.

Palavras chave: nanoestruturas, grafeno, método Hummers modificado, oxidação, redução.

Abstract

SAMPAIO, Tanyse Parada. **Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide**. 2017. 38F. Monography – Graduation in Materials Science and Engineering – Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2017.

The present work aims to synthesize and characterize graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) by means of modified Hummers method. Precursor morphology was detected as influence on obtained graphene. Thus, two different precursors were evaluated at graphene oxide: route 1 using graphite flakes and route 2 using graphite powder. After GO synthesis, two reduction routes were tested: chemical, using sodium borohydride as reducer agent; and thermal route. X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to evaluate GO and RGO structure. Samples with better oxidation degree were also characterized by FT-IR spectroscopy and thermogravimetric analysis. Evaluating the obtained results, can be concluded that precursors with lower particle size (graphite powder) presented better oxidation. Also, the chemical reduction appears to be more effective on RGO synthesis.

Keywords: nanostructure, graphene, adapted Hummers method, oxidation, reduction.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura do Grafeno.....	11
Figura 2 – Estruturas: (a) Carbono na forma amorfa; (b) Estrutura do grafite; (c) Estrutura do diamante; (d) Estrutura do fulereno; (e) Estrutura do Grafeno; (f) Estrutura dos nanotubos de carbono	14
Figura 3 - Processo de obtenção óxido de grafite	16
Figura 4 - Estrutura química do óxido de grafeno	17
Figura 5 - Estrutura do Óxido de Grafeno Reduzido	18
Figura 6 - Esquema de algumas áreas de aplicações do grafeno e sua família.	19
Figura 7 - Grafites precursores: (a) em forma de flakes; (b) em forma de pó.....	21
Figura 8 - GO sintetizado a partir do grafite em pó	22
Figura 9 - Ilustração do Difractômetro de raios BRUKER, modelo D2 PHASER.	24
Figura 10 - Ilustração do equipamento Renishaw modelo InVia	24
Figura 11 - Difractograma dos Grafites precursores	26
Figura 12 - Difractograma do GO obtido a partir do grafite em flakes e em pó	27
Figura 13 - Espectograma Raman do GO obtido através do grafite em Flakes e GO obtido através do grafite em pó.	29
Figura 14 - Espectro de infravermelho do grafite em pó e óxido de grafeno (GO). ...	30
Figura 15 - Termograma do grafite precursor e GO produzido com pó de grafite.....	31
Figura 16 - Difractogramas dos RGOs obtidos através de rota química e rota térmica	32
Figura 17 - Espectros Raman das rotas utilizadas para obtenção de RGO	33

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	OBJETIVO	12
1.1.1	Objetivos específicos.....	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Materiais a base de carbono	13
2.2	Óxido de Grafeno	14
2.3	Óxido de Grafeno Reduzido	17
2.4	Aplicações de GO e RGO	18
3	METODOLOGIA	21
3.1	Materiais.....	21
3.2	Síntese do Óxido de Grafite	21
3.3	Obtenção do Óxido de Grafeno	22
3.4	Síntese Óxido de Grafeno Reduzido.....	23
3.5	Caracterizações	23
3.5.1	Difração de Raios X.....	23
3.5.2	Espectroscopia Raman.....	24
3.5.3	Análise Termogravimétrica	24
3.5.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1	Caracterização dos Óxidos de Grafeno	25
4.1.1	Difração de raios X do GO.....	25
4.1.2	Espectroscopia Raman do GO	27
4.1.3	Espectroscopia de infravermelho do GO	29
4.1.4	Análise Térmica do GO	30
4.2	Óxido de Grafeno Reduzido	31

4.2.1	Difração de raio X do RGO.....	31
4.2.2	Espectroscopia Raman do RGO.....	32
5	CONCLUSÃO	34
	Sugestões de futuros trabalhos.....	35
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	36

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais, em especial a família do Grafeno, vêm sendo estudados como uma classe de materiais promissora para diversas aplicações (MACHADO; BERGMANN; LIMA et al., 2012). A família do Grafeno, formada por átomos de carbono em uma arquitetura 2D, é composta por exemplo pelo óxido de Grafeno (GO) e óxido de Grafeno Reduzido (RGO) (CHOWDHURY ; BALASUBRAMANIAN, 2014).

O Grafeno, após a sua primeira obtenção experimental (NOVOSELOV et al., 2004), vem atraído a atenção da comunidade científica devido as suas propriedades únicas como a sua elevada condutividade térmica, mobilidade eletrônica, seu modulo alto de elasticidade, elevada condutividade elétrica entre outras. Essas propriedades são resultantes da sua estrutura química hexagonal (Figura 1) com hibridização sp^2 característica da forma alotrópica do carbono (GUPTA et al., 2017; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Assim, essa família está impulsionando descobertas em diversas áreas de estudo como a biomedicina, eletrodos transparentes, sensores, supercapacitores, dessalinização da água, baterias e muitas outras, o que caracteriza um material com grande multifuncionalidade com inúmeras aplicações (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017).

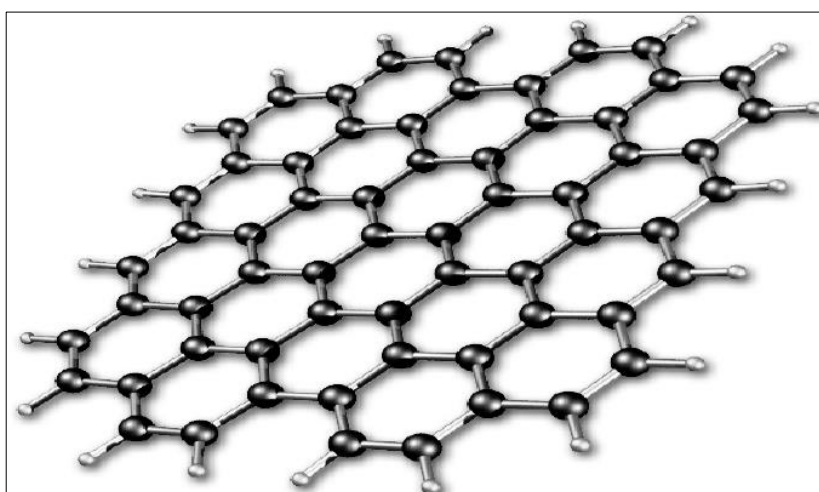


Figura 1 - Estrutura do Grafeno

Fonte: https://www.researchgate.net/profile/Parveen_Saini/publication/231336841/figure/fig5/AS:300608528633861@1448682066225/Figure-7-Schematic-diagram-of-graphene-lattice.png

Para que o GO e o RGO possam vir a serem utilizados de forma competitiva nas possíveis aplicações propostas, é necessário o aprimoramento das suas rotas de obtenção para que a viabilidade econômica seja alcançada. Sendo assim, esse trabalho teve como foco a síntese e caracterização de GO via método Hummers modificado, bem como a avaliação da melhor forma do grafite precursor para obtenção de GO, ou seja, se a forma em pó grafite ou os flakes de grafite. Ainda, foram comparada duas rotas de redução do GO para obtenção de RGO.

1.1 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar óxido de grafeno via método Hummers modificado e também, obter e caracterizar óxido de grafeno reduzido a partir de redução química e física.

1.1.1 Objetivos específicos

- Verificar a influência da forma do precursor, ou seja, grafite em forma de flakes ou em pó, na qualidade dos óxidos de grafeno produzidos;
- Caracterizar a estrutura dos óxidos de grafeno produzidos;
- Definir o melhor precursor para a produção de óxido de grafeno;
- Sintetizar a partir do óxido de grafeno de melhor qualidade o óxido de grafeno reduzido através de rotas química e física;
- Analisar as estruturas dos óxidos de grafeno reduzido obtidas pelas diferentes rotas de redução;
- Definir qual rota mais promissora para produção de óxido de grafeno reduzido.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais a base de carbono

O elemento químico carbono fica localizado na família IV A da tabela periódica, contendo seis elétrons e quatro desses na camada de valência, realizando assim ligações com diversos elementos como oxigênio, nitrogênio e compostos halogênios entre outros, também realiza ligações com outros átomos do próprio carbono formando estruturas encadeadas diferentes (USBERCO; SALVADOR, 2002).

Podemos encontrar o carbono na forma amorfa (Figura 2 (a)) e também em formas alotrópicas como o grafite (b), o diamante (c), o fulereno (d), o grafeno (e) e os nanotubos (f) de carbono entre outras (Figura 2) (DEMCHENKO; DEKALIUK, 2013).

A estrutura do grafite é composta por estrutura lamelar, com as suas folhas em forma hexagonal empilhadas, unidas por ligações de Van der Waals. Esse possui ótimas características de resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito (BINDER et al., 2017).

O diamante é caracterizado por ligações químicas do tipo covalente possuindo hibridização do tipo sp^3 , possui propriedades como resistência ao atrito, dureza e também é quimicamente inerte (WANG et al., 2015).

O fulereno (Fig. 2(d)) possui uma estrutura 0D diferenciada, sendo o C_{60} o mais “famoso”, constituído com 60 vértices e a sua forma que se assemelha a uma esfera, sua estrutura hexagonal foi obtida pela primeira vez quando o carbono na forma de vapor condensa-se em uma atmosfera inerte. Pode ser produzido por lasers e arcs fotoeletroquímicos com eletrodo de grafite (REGUEIRO, 1993).

O grafeno é um alótropo do carbono de forma 2D (Figura. 2(e)), que apresenta uma estrutura hexagonal (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; STANKOVICH et al., 2007)). A família do grafeno será melhor descrita na próxima seção.

Os nanotubos de carbono (Fig. 2(f)), estruturas 1D com ligações de carbono com configuração sp^2 , podem ser encontrados em duas formas: os nanotubos de múltiplas camadas e aqueles de paredes simples (MACHADO; BERGMANN, 2015).

Em alguns casos, as extremidades dos nanotubos se encontram fechados com meias esferas (semelhantes a estrutura típica do fulereno), (FERREIRA, 2004).

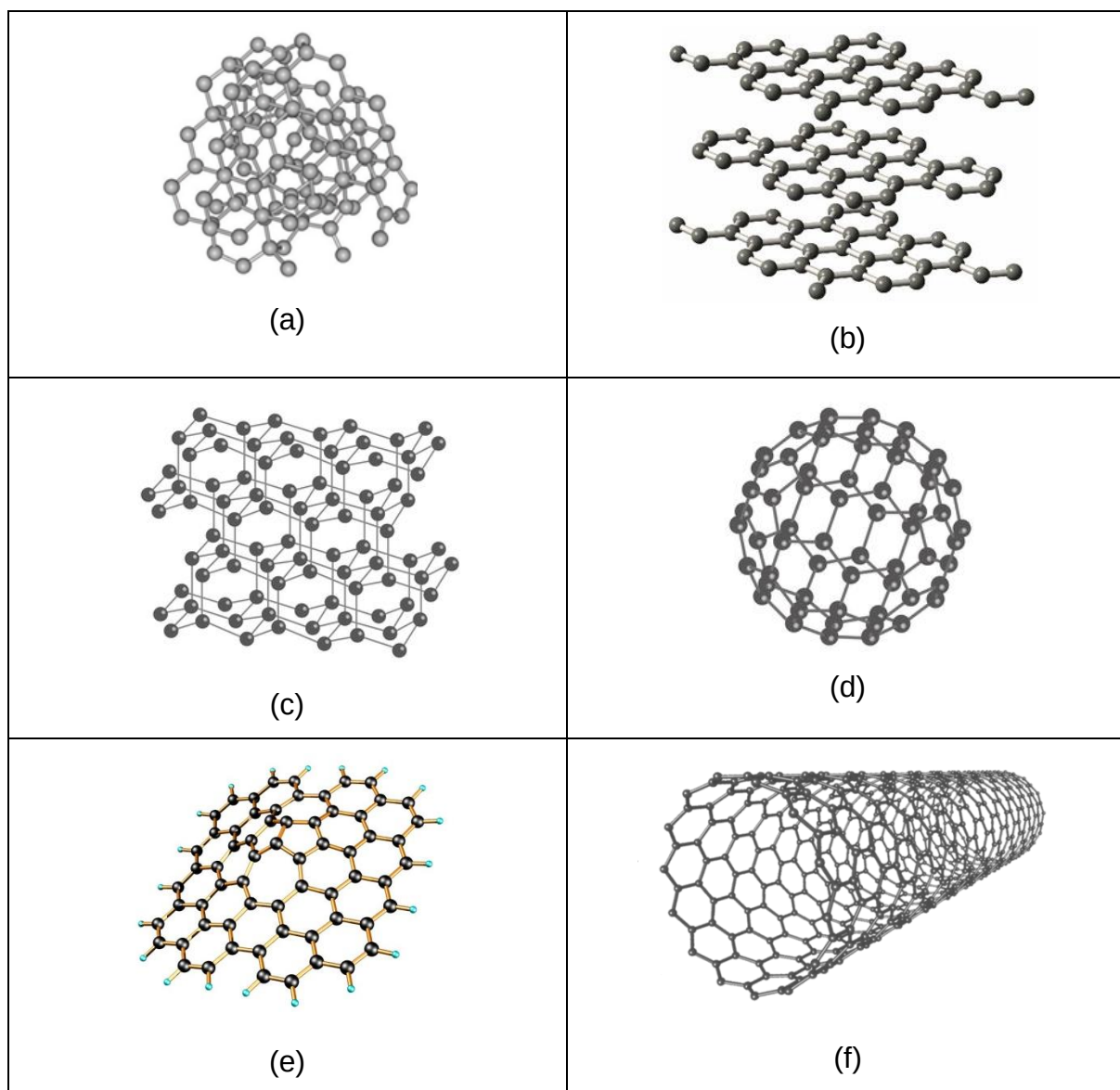


Figura 2 – Estruturas: (a) Carbono na forma amorfa; (b) Estrutura do grafite; (c) Estrutura do diamante; (d) Estrutura do fulereno; (e) Estrutura do Grafeno; (f) Estrutura dos nanotubos de carbono
Fonte: (a) Science, 2010; (b) <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAsvYAI/conducao-corrente-eletrica-algumas-substancias>; (c) <https://www.infoescola.com/quimica/alotropia/>; (d) <https://www.infoescola.com/quimica/alotropia/>; (e) <https://www.timetoast.com/timelines/avances-tecnologicos-computacion-siglo-xxi>; (f) <http://innovationsgesellschaft.ch/auswirkungen-von-carbon-nanotubes-auf-die-gesundheit/>

2.2 Óxido de Grafeno

O GO pode ser produzido a partir do grafite por diferentes rotas (MACHADO; BERGMANN, 2015). Existem algumas principais formas de obtenção de óxido de grafeno que podem ser citadas devido a sua ampla utilização. O método de fase

sólida, também conhecido por esfoliação mecânica, que consiste na esfoliação do grafite com auxílio de fita adesiva produzindo assim um Grafeno de alta qualidade, porém de pouco rendimento (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Outro método, muito utilizado é o de fase solução no qual o GO é produzido utilizando reações químicas de oxidação – redução (MACHADO; BERGMANN, 2015). Nesse método os óxidos de grafite resultantes das reações, passam pelo processo de esfoliação, resultando em GO de forma rápida (ZHONG; ZHEN; ZHU, 2017).

Dentre as rotas de esfoliação química, destaca-se os métodos de Brodie e Hummers (MUZYKA et al., 2017). Brodie propôs a utilização de ácido nítrico para produção de óxido de grafite (Gr-O, material precursor do GO). Tal rota passou por modificações ao longo dos anos visando o seu aprimoramento (SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014). Hummers, melhorou a técnica inicial trocando alguns reagentes, como por exemplo: a utilização do ácido sulfúrico no lugar do ácido nítrico, e também o uso o permanganato de potássio ao invés do clorato de potássio entre outros reagentes utilizados na síntese (ZAABA et al., 2017). Essa troca diminuiu tempo do processo de oxidação (de tempos tão longos quanto 24 h para 2 h) e também resultou em óxido de grafite de alta qualidade (ZAABA et al., 2017).

A obtenção de GO consiste em duas etapas principais que influenciam diretamente nas características finais do material. A primeira etapa consiste na oxidação da matéri-prima, ou seja, na inserção dos grupos oxigenados entre as lamelas do grafite. Nesse processo acontece a reação de oxidação do grafite formando o óxido de grafite (Figura 03), material esse composto de camadas empilhadas de GO, com diversos grupos funcionais oxigenados ancorados em sua superfície (STANKOVICH et al., 2007). Estudos mostram que nessa etapa a escolha do tamanho da partícula utilizada do grafite influencia diretamente no tempo de oxidação do grafite e óxido de grafeno (SHOJAEENEZHAD; FARBOD; KAZEMINEZHAD, 2017).

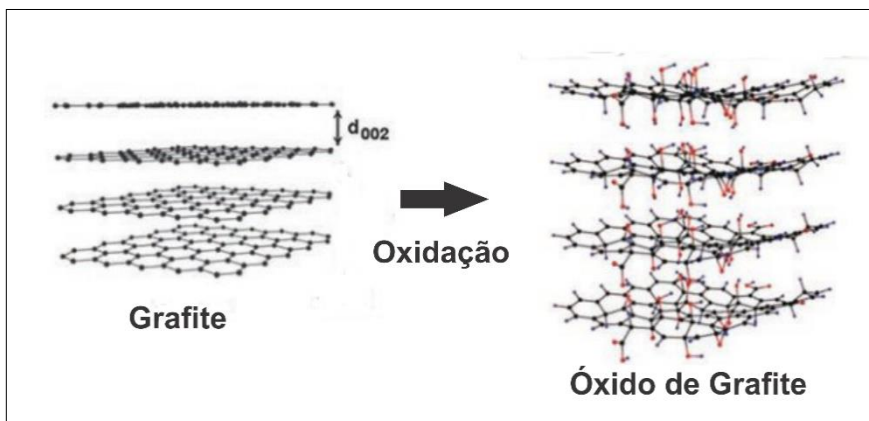


Figura 3 - Processo de obtenção óxido de grafite

Fonte: www.spq.pt/magazines/BSPQ/659/article/30001830/pdf

A esfoliação do óxido de grafite resulta no GO (segunda etapa). Esse apresenta em sua cadeia os grupos oxigenados epóxido e hidroxilo, e ainda grupos carboxilo e carbonilo localizados preferencialmente nas bordas e planos basais como descrito por Lerf-Klinowski (Figura 04) resultando em um material hidrofílico, com baixa condutividade elétrica (se comparado ao grafeno) e termicamente estável (STANKOVICH et al., 2007; YUAN et al., 2017).

Deemer et al. (2017), por exemplo, produziu GO com dois tamanhos de partículas (100 μm e 420 μm) utilizando duas rotas diferentes: Hummers modificado e Marciano Tour. Após as caracterizações, esse observou que a rota de Hummers modificado mantém os planos basais do GO e menor resistência entre as suas folhas. A utilização do ultrassom na rota de Hummers modificado foi descrita por Yuan et al. (2017), demonstrando aceleração dos processos e ainda aumentando os grupos carboxílicos do material caracterizado. A comparação de duas rotas utilizadas (Hummers modificado e Hummers modificada com a adição da utilização de ultrassom) mostrou que existe diferença na estrutura obtida pela utilização do ultrassom na etapa de oxidação na rota de Hummers). Foi observado nesta rota que a estrutura cristalina do GO foi modificada de alotrópica para amorfa (SOHAIL et al., 2017).

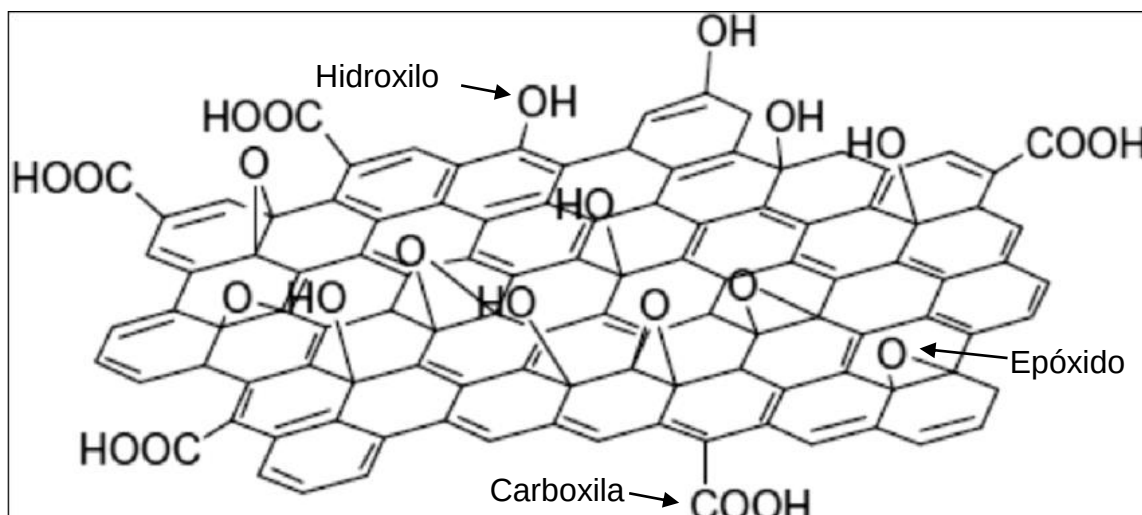


Figura 4 - Estrutura química do óxido de grafeno

Fonte - <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/RA/C5RA13897C>

2.3 Óxido de Grafeno Reduzido

A obtenção do RGO consiste na retirada de parte dos grupos funcionais oxigenados inseridos na etapa de oxidação do grafite, resultando em um material de estrutura não homogênea hexagonal (Figura 5). Esse processo torna-se importante devido a algumas características interessantes que não se encontram presentes no óxido de grafeno, tais como a melhora na condutividade elétrica do material, como visto anteriormente o GO torna-se um material com baixa condutividade. Ao realizarmos a redução restauramos a condição de semicondutor do material (SCHÖCHE et al., 2017). Portanto as características semelhantes às do grafeno, tais como condutividade térmica, mobilidade eletrônica, módulo de elasticidade, condutividade elétrica são encontradas no RGO (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Existem diversas formas para redução do GO para RGO (LAVIN-LOPEZ et al., 2017). Podemos citar as reduções químicas e térmicas que vem sendo amplamente utilizadas pelos cientistas (ZHONG; ZHEN; ZHU, 2017). As reduções térmicas são conhecidas por serem ambientalmente corretas, pois não utilizam de nenhum tipo de agente redutor e possuem um ótimo custo benefício (LAVIN-LOPEZ et al., 2017). As reduções químicas possuem agentes redutores que podem liberar gases tóxicos ao meio ambiente, como por exemplo a redução com hidrazida e borohidreto de sódio (DE SILVA et al., 2017). Esse tipo de redução apresenta alto grau de oxidação e

pouquíssimas desvantagens, quando comparada com a redução térmica (LAVIN-LOPEZ et al., 2017).

Também é possível encontrar reduções químicas com agentes redutores ecologicamente corretos (AUNKOR et al., 2016), como aquelas que utilizam ácido tânico encontrado no extrato da maçã de Carvalho (DE SILVA et al., 2017). Outro agente redutor eficiente é o extrato de *Lycium barbarum* que atingiu resultados comparáveis as reduções feitas com hidrazida (HOU et al., 2017).

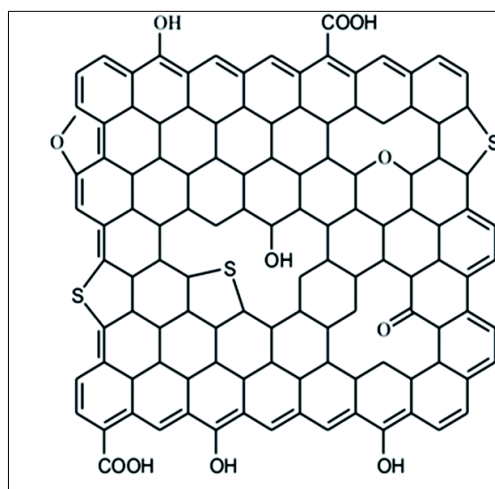


Figura 5 - Estrutura do Óxido de Grafeno Reduzido

Fonte - WANG et al., 2015.

2.4 Aplicações de GO e RGO

O grafeno possui um limite elástico de 1 TPa, módulo de Young de 0,5 TPa o tornando mais forte que o aço. Isso, aliado a sua baixa densidade, torna-o atraente para várias aplicações (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017). Ainda é possível citar as características elétricas de um semicondutor, como condutividade mínima de $4 e^2/h$, com absorção de luz visível de 2,3%, grande área superficial que pode chegar a aproximadamente $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$ (DASARI et al., 2017), condutividade térmica de $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e mobilidade de elétrons de $200.000 \text{ cm}^{-2} \text{ v}^{-1}\text{s}^{-1}$ (GHANY ELSHERIF; HANDAL, 2017). Todas essas características são oriundas do seu alto grau de cristalinidade (DASARI et al., 2017), tornando um material aplicável nas mais diversas áreas (Figura 6).



Figura 6 - Esquema de algumas áreas de aplicações do grafeno e sua família.

Uma das principais aplicações elétricas do Grafeno de acordo com Wang et al. (2017) são os transistores de efeito de campo (FET). Esses confeccionados com grafeno proporcionam maior mobilidade de elétrons do que material mais comumente utilizado, tais como os nanotubos de carbono. Também se podem citar os inversores lógicos que são componentes da eletrônica em geral, atuando com operações de alta velocidade que agora estão sendo produzidos com grafeno.

Existem ainda aplicações GO e RGO como sensores, um exemplo seria a determinação eletroquímica de cobre II (Cu) na qual os dois materiais foram utilizados, demonstrando alta sensibilidade para diversos sais de cobre avaliados (İNCEBAY; YAZICIGIL, 2017).

Dentre todas as aplicações do grafeno, é notável a sua utilização como membrana para dessalinização da água (HOMAEIGO HAR; ELBAHRI, 2017). A alta superfície, espessura, durabilidade mecânica e reação a poluentes da água, tornaram o Grafeno como um dos materiais mais promissores nessa área (HAN; XU; GAO,

2013). Tais membranas são caracterizadas por alta seletividade e eficiência na sua utilização (HOMAEIGO HAR; ELBAHRI, 2017).

O grafite atua nas baterias de Li-ion como ânodo e está sendo substituído por grafeno, devido a sua grande área superficial, maior estabilidade química e maior condutividade (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017).

O grafeno e sua família ganham cada vez mais espaço na área da Biomedicina (FOO; GOPINATH, 2017). A sua utilização como Biosensor é resultado da sua estrutura composta pelos grupos funcionais (hidroxilo, carbonilo, caboxilo e epóxido), que são capazes de capturar macro e micromoléculas dos mais diversos tipos, como por exemplo os disruptores endócrinos como Bisphenol A (KWON; LEE, 2015). Estudos conduzidos por diversos cientistas (HU et al., 2010), relataram a ação antimicrobiana do GO e do RGO. Ambos materiais são extremamente tóxicos para bactérias do tipo Gram positivas (Staphylococcus, por exemplo), mas o RGO demonstrou melhor desempenho para danificar a membrana celular das bactérias Gram-negativas (FOO; GOPINATH, 2017).

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados no presente trabalho possuem grau analítico. Os grafites foram adquiridos em forma de flakes distribuídos pela Sigma-Aldrich (Figura 7 (a)) e em pó distribuído pela LABSYNTH (Figura 7 (b)). Os reagentes líquidos utilizados foram o ácido sulfúrico P.A. (Dinâmica), o peróxido de hidrogênio (Labsynt). Os produtos químicos sólidos adquiridos foram o permanganato de potássio (Labsynt), o nitrato de sódio (VETEC), e borohidreto de sódio (Sigma-Aldrich). Todos os reagentes analíticos foram utilizados sem purificação adicional.

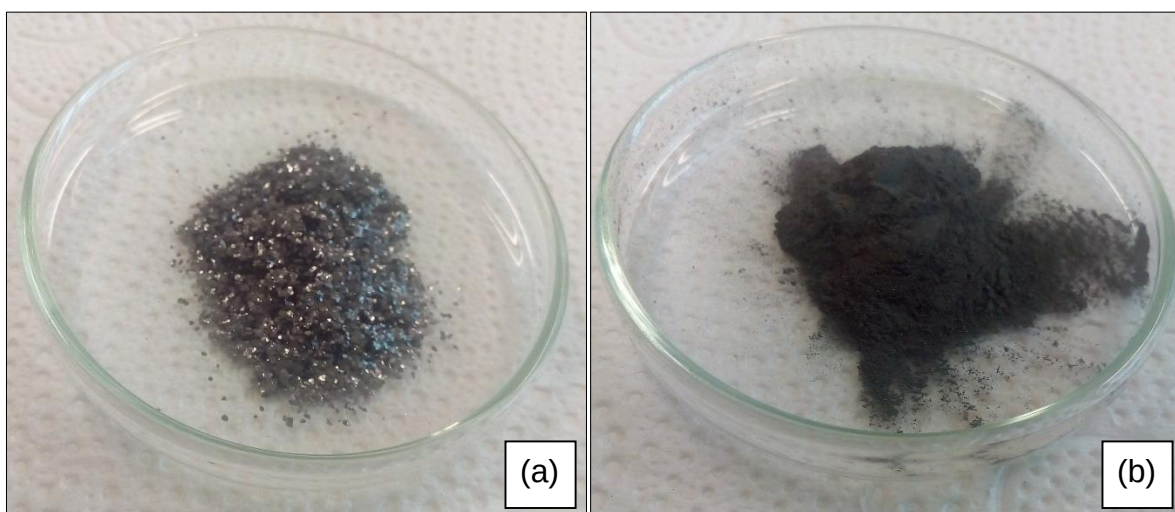


Figura 7 - Grafites precursores: (a) em forma de flakes; (b) em forma de pó.

3.2 Síntese do Óxido de Grafite

Para os dois precursores utilizados: grafite na forma de flakes e em pó foi utilizado a mesma rota de obtenção baseada no método de Hummers modificado (JAURIS et al., 2016). Assim foi adicionado em um balão volumétrico de um litro de fundo chato, sob banho de gelo, 1g de grafite na forma de flakes juntamente com 40 ml H_2SO_4 e 0,5 g de NaNO_3 . A solução permaneceu sob forte agitação magnética durante 15 minutos. Em seguida, colocou-se lentamente 7 g de KMnO_4 e a solução continuou sob agitação vigorosa durante mais 2 horas. Após esse período adiciona-

se na solução 40 ml de H_2O destilada, a reação foi finalizada com mais 140 ml de H_2O destilada junto a 10 ml de H_2O_2 durante 30 minutos. Ao final desse processo se obteve o Gr-O. Para obtenção do Gr-O utilizando grafite na forma de pó foi realizada a mesma rota.

3.3 Obtenção do Óxido de Grafeno

Para a esfoliação do (Gr-O) (obtido através dos diferentes precursores), adiciona-se em um béquer de 250 ml 0,2 g de Gr-O (obtido com o grafite na forma de pó) com 200 ml de água destilada e posteriormente, essa solução foi sonicada em um ultrassom de ponta por 20 minutos. Essa solução (Figura 8) então foi devidamente pesada em balança analítica e dividida igualmente em tubos *falcon*, que foram colocados em uma centrífuga de bancada, onde foram centrifugados durante 45 minutos à 5000 rpm. Posteriormente, separou-se o sobrenadante (GO) e o sólido sedimentado (GO com diversas camadas) da solução, o sobrenadante foi acondicionado em estufa para secagem (evaporação completa da água contida na solução) durante 3 dias à 60°C . Após seco, o sólido resultante (GO) foi armazenado em placas de petri para posterior caracterização e redução. O processo aqui descrito foi repetido para o Gr-O obtido com o grafite na forma de flake.

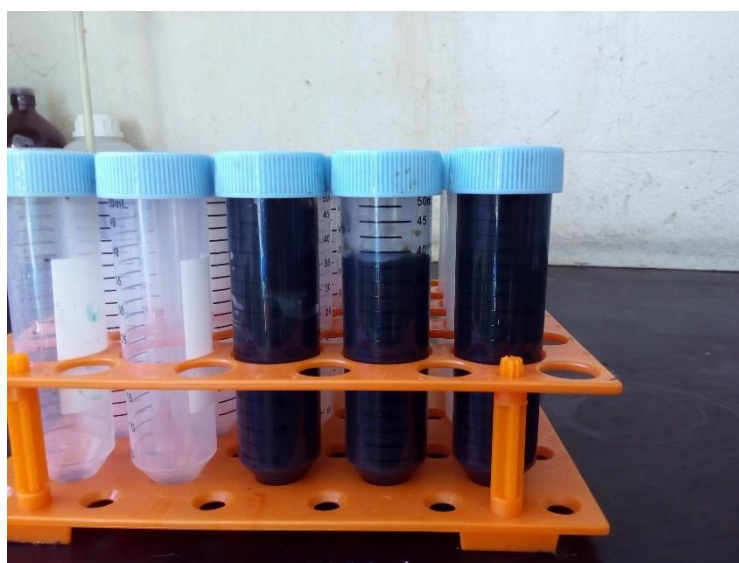


Figura 8 - GO sintetizado a partir do grafite em pó

3.4 Síntese Óxido de Grafeno Reduzido

Para a obtenção de RGO, utilizou-se duas rotas diferentes para fins comparativos: uma rota química e outra rota térmica. Para a redução química, utilizou-se 100 mL GO produzido com grafite em pó e 40 mg de Borohidreto de Sódio (JAURIS et al., 2016). Essa solução foi mantida sob agitação magnética em refluxo à 100 °C durante três horas. O sólido obtido (RGO) foi filtrado e lavado com água destilada diversas vezes com água e seco durante 24h em estufa à 50°C.

Para a rota térmica utilizou-se 200 mg de óxido de Grafeno (GO) colocados em placas de petri e secos em estufa durante 24h à 100°C (LAVIN-LOPEZ et al., 2017).

3.5 Caracterizações

As amostras obtidas de GO (produzidas a partir do grafite Flakes e em pó) foram caracterizadas por Difração de Raio X e Espectroscopia Raman, a amostra de melhor desempenho nestas duas análises, foi caracterizada por Análise Termogravimétrica e Espectroscopia na região do Infravermelho. As amostras de RGO produzidas a partir do GO obtido através do grafite em pó, foram caracterizadas por Difração de Raio X e Espectroscopia Raman.

3.5.1 Difração de Raios X

As amostras dos grafites precursores, dos GOs obtidos pelos dois grafites e as amostras de RGO obtido através Grafite em pó, foram analisadas por difração de Raio X para a caracterização estrutural, utilizou-se um Difrátômetro BUCKER, modelo D2 Phaser (Figura 9), com ânodo de cobre e operando à 30 kV e 10 mA. Foram utilizados os seguintes parâmetros: intervalo angular de varredura $5^{\circ} < 2\theta < 35^{\circ}$ e passos de $0,05^{\circ}$ no período de 1s por passo. Tais análises foram realizadas no Centro Universitário Franciscano (UNIFRA, Santa Maria - RS).

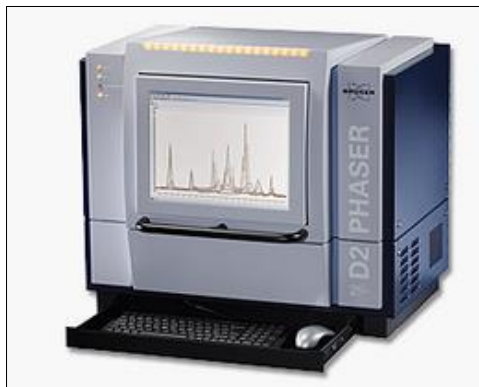


Figura 9 - Ilustração do Difrator de raios BRUKER, modelo D2 PHASER.

Fonte - www.bruker.com.

3.5.2 Espectroscopia Raman

Realizou-se a caracterização estrutural das amostras dos grafites precursores, dos GOs obtidos pelos dois grafites e as amostras de RGO obtido através grafite em pó utilizando o equipamento Renishaw modelo InVia (Figura 10), utilizando uma linha de excitação de Ar ($\lambda = 532$ nm). Tal análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), da Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS).



Figura 10 - Ilustração do equipamento Renishaw modelo InVia

Fonte - www.renishaw.com.

3.5.3 Análise Termogravimétrica

Para as análises de perda de massa do GO obtido pelo grafite em pó, utilizou-se durante o aquecimento, realizou-se uma análise termogravimétrica (ATG) com o auxílio de termo balança Harrop STA-726 de 25 °C até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Tal análise foi realizada no LACER/UFRGS.

3.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Caracterizaram-se as amostras por espectroscopia na região do infravermelho (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) para identificação de grupos funcionais contidos na amostra de GO utilizando o aparelho Shimadzu no modelo IRPrestige-21, com transmitância de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Tal análise foi realizada no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC Bio), da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados encontrados ao longo do desenvolvimento do presente trabalho. Os resultados obtidos nas sínteses e análises do GO e RGO estão apresentados separadamente.

4.1 Caracterização dos Óxidos de Grafeno

4.1.1 Difração de raios X do GO

Nas Figuras 11 e 12 estão demonstrados os difratogramas dos grafites precursores e também dos óxidos de grafeno produzidos com os diferentes precursores. Podemos observar a partir da Figura 11 o padrão de difração em aproximadamente $26,5^\circ$, que é referente ao conjunto de planos do grafite (JCPDS 00-008-0415). A partir dos processos de oxidação e esfoliação (Figuras 12) é possível visualizar o aparecimento do pico em 11° , que é atribuído ao conjunto de planos (002) do óxido de grafeno, que relaciona-se à expansão das folhas de grafite fenômeno que acontece devido a inserção de grupos oxigenados na estrutura em questão (JAURIS et al., 2016).

Ao compararmos os difratogramas dos diferentes GOs (obtidos com flakes e pó de grafite), podemos observar que o grafite na forma de pó é mais indicado para a produção de GO (partindo da metodologia proposta neste trabalho), devido ao fato de

ser a rota com maior rendimento. Isso porque foi o precursor que apresentou o padrão em aproximadamente 26° (relacionado ao grafite) menos evidente. Esse fato pode ser explicado pela granulometria do precursor utilizado, o grafite em pó possui a partícula bem menor que a partícula do grafite em flake, que facilita a oxidação e consequentemente a esfoliação do GO (SHOJAEENEZHAD; FARBOD; KAZEMINEZHAD, 2017)

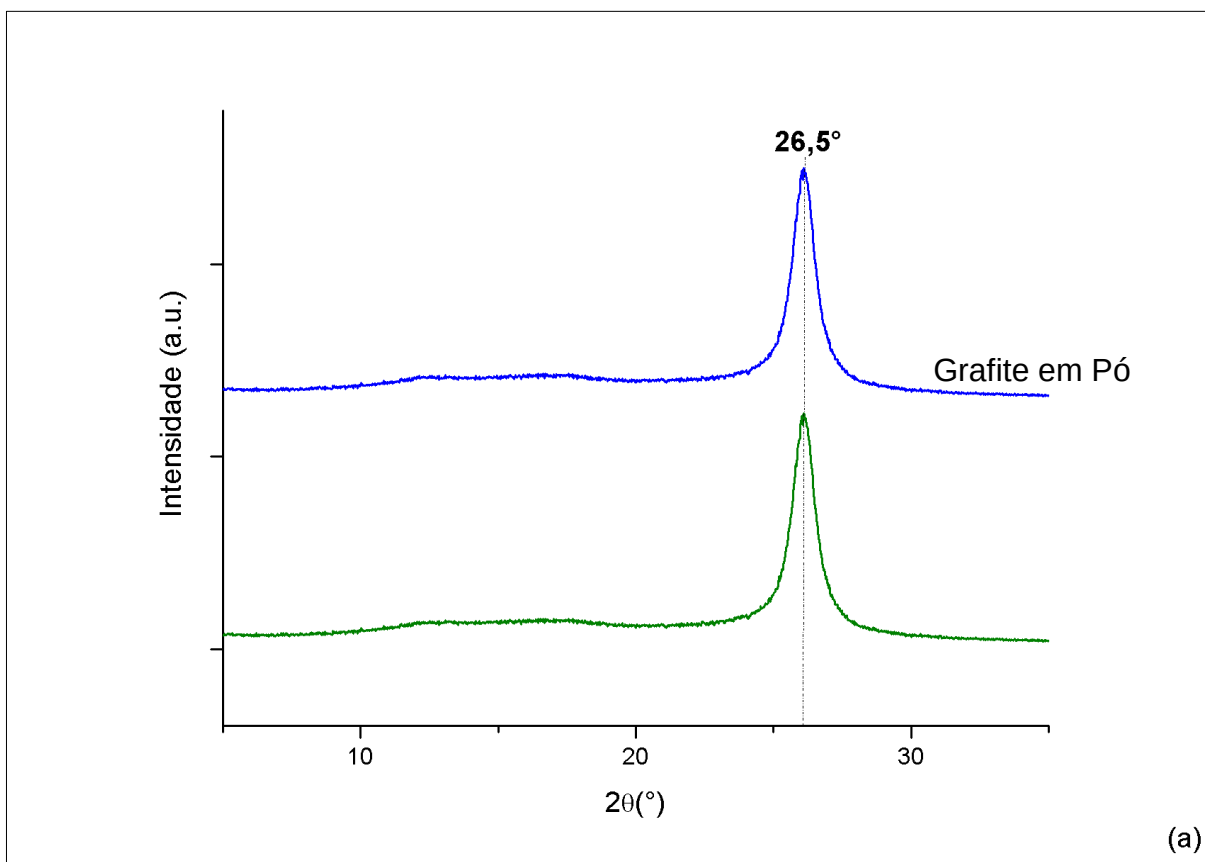


Figura 11 - Difratoograma dos Grafites precursores

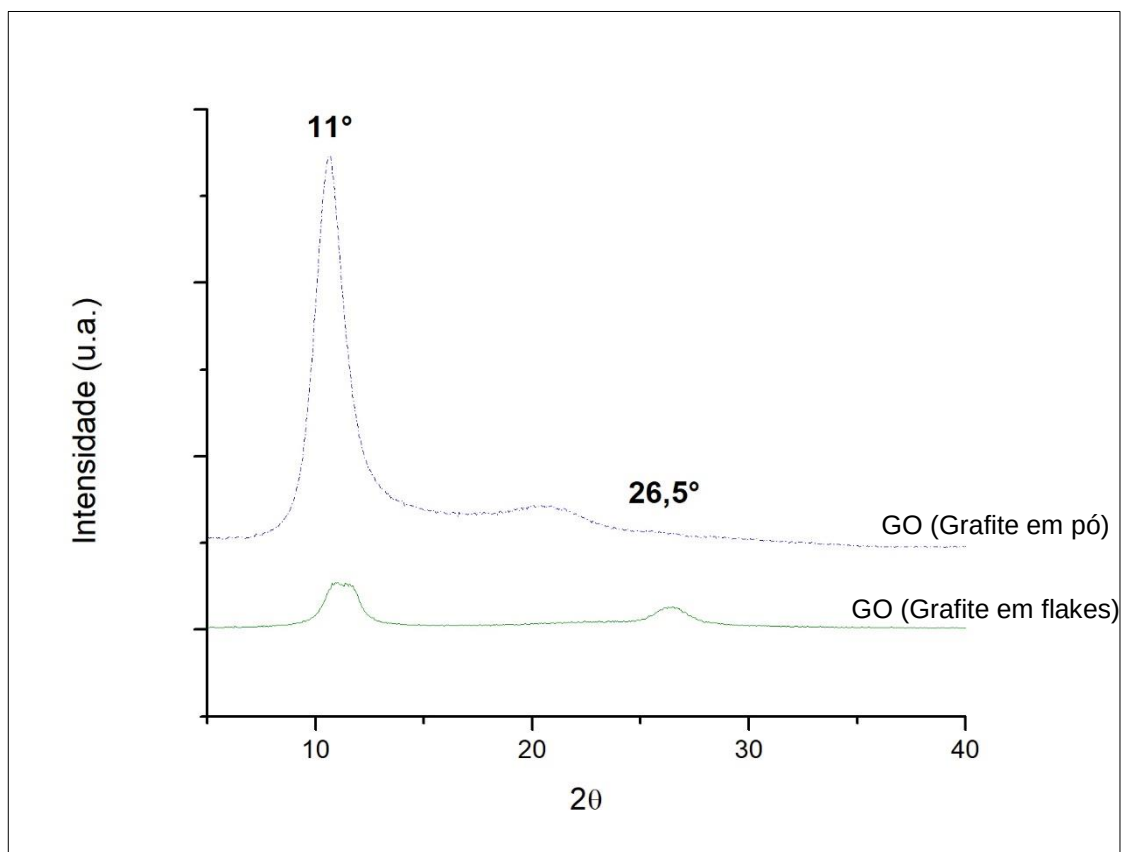


Figura 12 - Difratoograma do GO obtido a partir do grafite em flakes e em pó

4.1.2 Espectroscopia Raman do GO

Estão demonstrados na Figura 13 os espectros dos grafites precursores (grafite em pó e grafite em flakes). O grafite tem como característica três bandas principais D, G e 2D, podemos usar a banda D para medir o grau de desordem (quebra da simetria sp^2), a banda G “é característica de todas as redes de carbono hibridizado com sp^2 ” (. Podemos observar a banda G com maior intensidade para os dois precursores estudados, isso acontece devido a sua estrutura cristalina que possui poucos defeitos na sua rede (GUPTA et al., 2017).

São apresentados os espectros Raman dos GOs resultantes na Figura 14. A partir dessa, pode-se verificar o aumento da intensidade da banda D, que é atribuída a desordem dos átomos de carbono (quebra da simetria sp^2) e a formação de defeitos na estrutura cristalina (KWON; LEE, 2015). O grau de oxidação e o tamanho de conjunto de átomos sp^2 na rede híbrida (densidade de defeitos) pode ser determinada pela relação de intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) (DING et al., 2014). Os valores encontrados para a razão I_D/I_G do GO obtido pelo grafite em flake e em pó foram de 0,88 e 0,95, respectivamente. Esse fato demonstra que a oxidação do grafite em Flakes foi de menor intensidade do que àquela que aconteceu com o Grafite em pó. Para o GO produzido a partir do grafite em flakes podemos observar claramente que a intensidade da banda D foi elevada, porém não superou a intensidade de banda da G o que era esperado. Isso indica que o processo de oxidação não foi completamente realizado pela metodologia descrita para o grafite em flakes (TOH et al., 2017). Podemos observar que para o GO produzido a partir do grafite em pó (Figura 13) a intensidade da banda D e da banda G estão com as suas intensidades quase equivalentes, porém ainda podemos observar que a intensidade da banda D é menor que a da banda G. Nesse contexto em comparação as rotas, observa-se que o grafite em pó produz GO de maior rendimento. A partir desta etapa, todas as análises são referentes ao GO obtido através do grafite em pó. Isto deve-se ao fato de que o GO produzido com esse grafite ter demonstrado melhor desempenho nas análises.

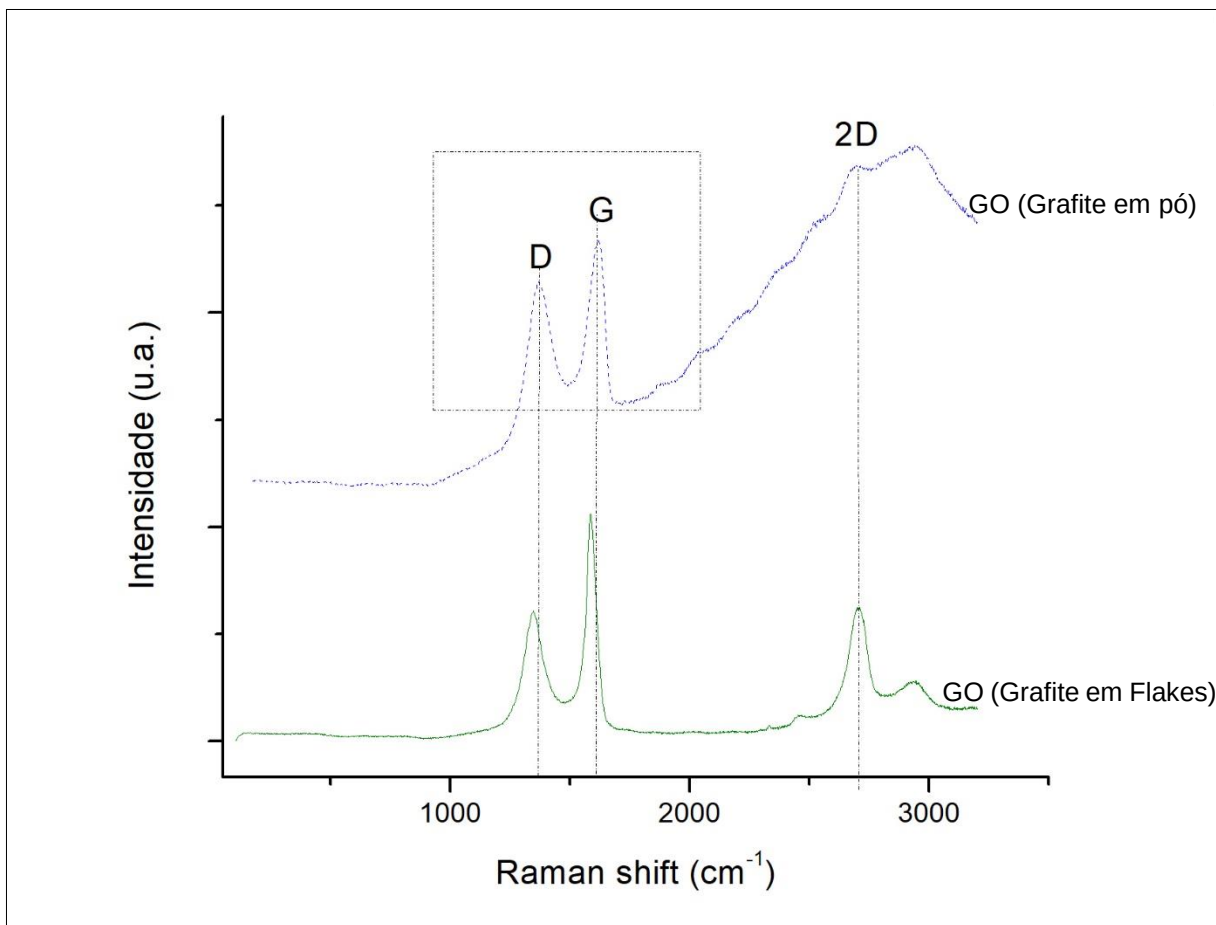


Figura 13 - Espectograma Raman do GO obtido através do grafite em Flakes e GO obtido através do grafite em pó.

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho do GO

O GO produzido com pó de grafite (precursor que proporcionou melhores resultados) foi caracterizado via FTIR (Figura 14). Podemos atribuir a banda em torno de 3600 cm⁻¹ ao grupo funcional hidroxila (C-OH), isto acontece, pois o GO sendo um material hidrofílico demonstra na análise a umidade presente na amostra no momento da caracterização. Os pontos enunciados na Figura 14: 1716 cm⁻¹, 1587 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, são resultantes do processo de oxidação, representando o grupo carbonila com dupla ligação carboxilica (C=O), carbono aromático (C=C), grupo carboxila com estiramento (OH) e grupos alcóxi, respectivamente (DING et al., 2014; O'NEILL; BAKIRTZIS; DIXON, 2014).

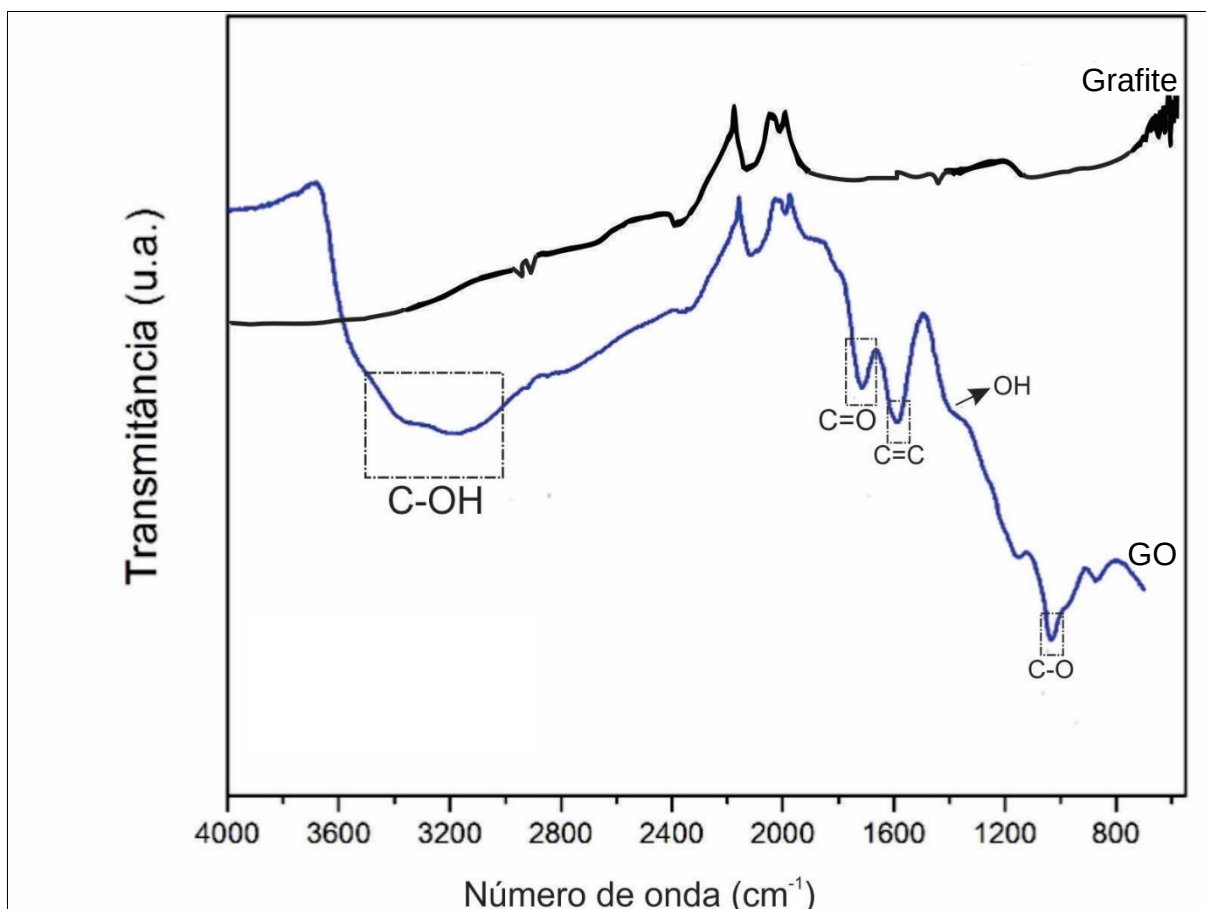


Figura 14 - Espectro de infravermelho do grafite em pó e óxido de grafeno (GO).

4.1.4 Análise Térmica do GO

O GO (produzido com pó de grafite) possui um comportamento térmico de três etapas (Figura 15). Na primeira etapa existe a remoção da umidade da amostra (em torno de 100°C), o mesmo não acontece para o grafite precursor utilizado. Na segunda etapa, entre 130°C e 340°C, existe a degradação dos grupos funcionais existentes, como carboxilas, hidroxilas e epoxilas. Na terceira e última etapa, em aproximadamente 600°C, acontece a degradação da estrutura de carbono na amostra (DEEMER et al., 2017). O grafite precursor apresenta um ganho de massa em baixas temperaturas causada por uma provável oxidação da amostra em contato com gás utilizado para a análise (MEHL, 2014). Ainda, podemos observar que o grafite possui estabilidade térmica até aproximadamente 700 °C.

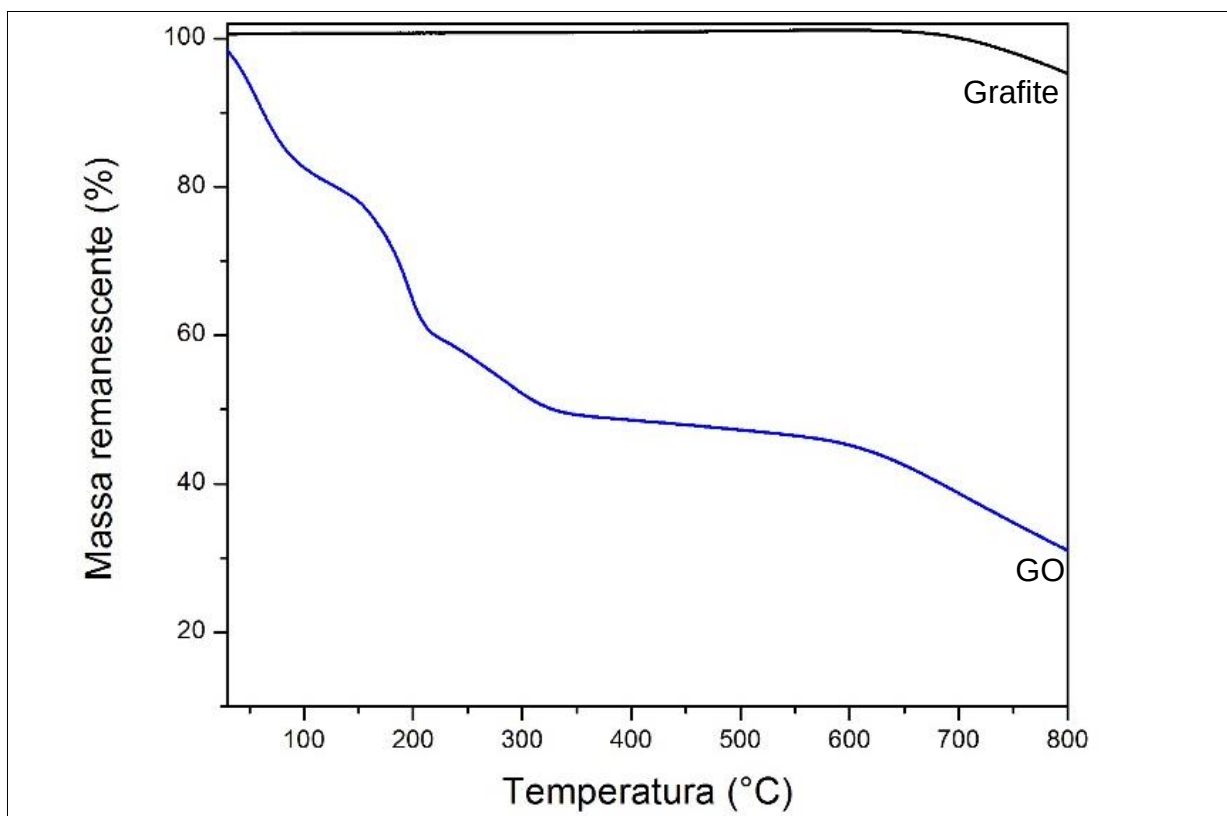


Figura 15 - Termograma do grafite precursor e GO produzido com pó de grafite.

4.2 Óxido de Grafeno Reduzido

4.2.1 Difração de raio X do RGO

As amostras de RGO produzidas com GO obtido com o grafite em pó, após redução química e térmica são demonstradas na Figura 16. Pode-se observar claramente nos dois difratogramas o padrão de difração largo centrado em aproximadamente $24,6^\circ$, que pode ser correlacionado com um espaço entre as camadas de 0,36 nm da amostra do RGO, o que indica que as folhas de RGO estão fracamente empilhadas e possuem um arranjo cristalino diferente do grafite (SALEEM; HANEEF; ABBASI, 2018).

Podemos então comparar os difratogramas da Figura 16 com o difratogramas da Figura 12. Podemos observar que ambos procedimentos não obtiveram completo sucesso no processo de redução, pois o padrão de difração em 11° (característica do GO) ainda é observado.

As rotas de redução, quando comparadas, pode-se dizer que a rota química é a rota mais promissora para redução (levando em consideração a metodologia aqui utilizada), isso porque quando comparadas a rota química, mesmo não sendo completamente eficaz, produz maior quantidade de RGO em relação a rota térmica.

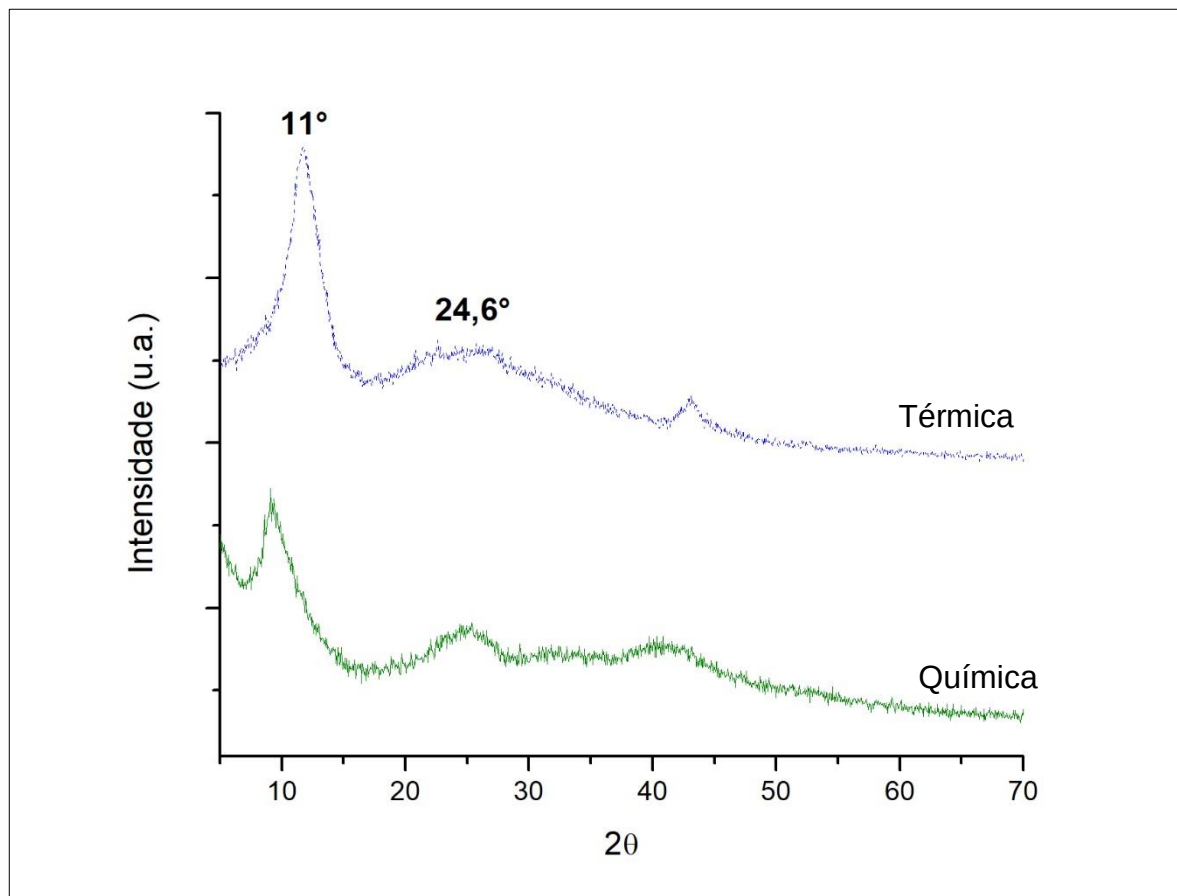


Figura 16 - Difratogramas dos RGOs obtidos através de rota química e rota térmica

4.2.2 Espectroscopia Raman do RGO

Na Figura 17 estão expressos os espectros dos óxidos de Grafeno Reduzidos pelas rotas térmica e química, podemos observar claramente que a rota química possui a elevação da banda D, quando comparado com a banda G como esperado para o RGO, assim podemos definir que a rota química produz RGO de melhor qualidade quando comparado com a rota térmica usada no presente trabalho. Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentado na Figura 19.

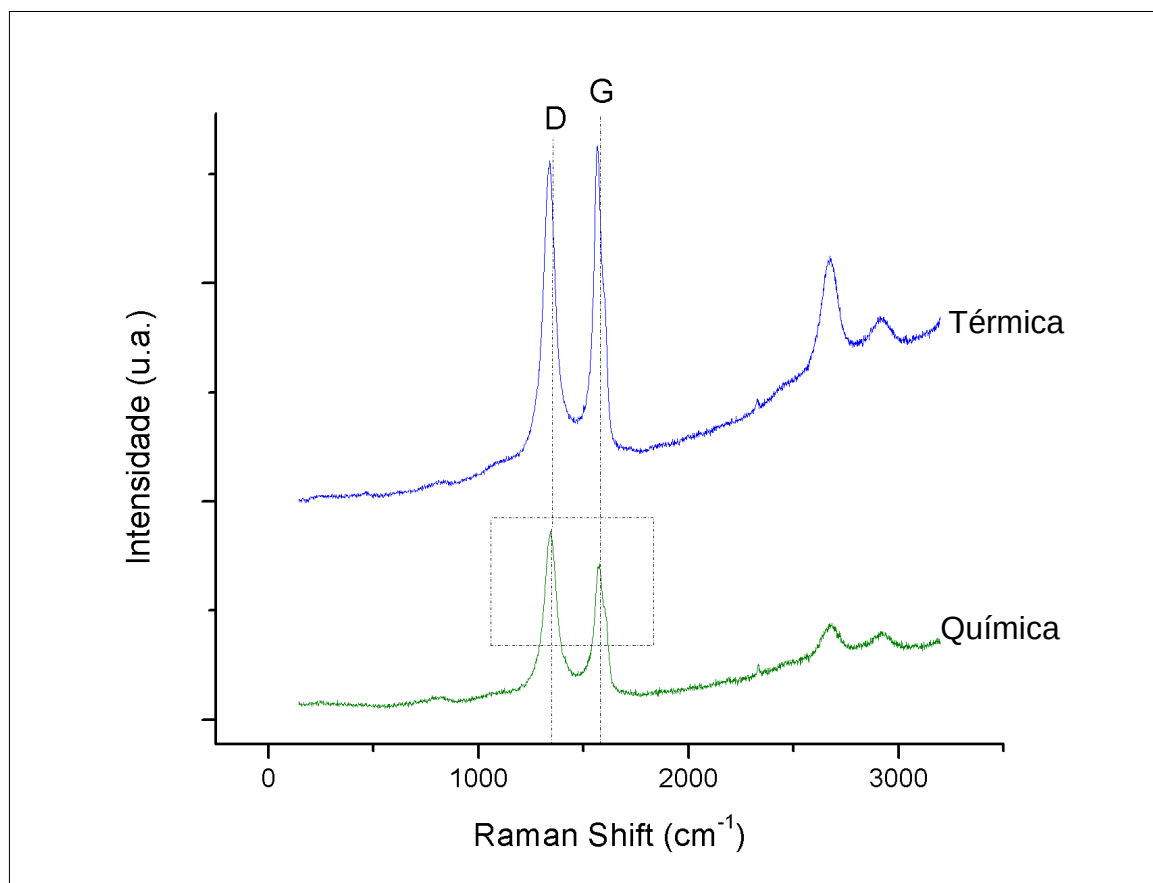


Figura 17 - Espectros Raman das rotas utilizadas para obtenção de RGO

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados aqui apresentados, é possível concluir que foi possível obter GO utilizando tanto grafite na forma de flake, quanto na forma de pó. De acordo com os resultados obtidos no presente estudo, podemos concluir que o tamanho da partícula do grafite precursor influencia na obtenção do GO. Ainda, o GO produzido como precursor na forma de pó obteve maior grau de oxidação e consequentemente maior esfoliação. Isso se deve ao menor tamanho de partícula desse precursor, o que favorece as etapas de produção. Ainda, de acordo com as caracterizações apresentadas, foi possível produzir um GO com maior rendimento. Podemos ressaltar também que o RGO produzido a partir da rota química, que utiliza o borohidreto de sódio, produz maior grau de redução em comparação à rota térmica.

Sugestões de futuros trabalhos

Para a oxidação completa do GO em forma de flakes, testar rotas com maior tempo de reação no processo de obtenção de Gr–O, que pode ser a resolução do problema.

Na obtenção do RGO as duas rotas necessitam de melhorias. Para a rota térmica seria necessário um aumento da temperatura de 100°C para temperaturas mais altas. O tempo de refluxo e a adição de calor constante seriam a solução para realização completa da redução do GO na rota química.

Outros trabalhos que levantam interesse para a obtenção de RGO, seriam a utilização de reduções verdes citadas na introdução, empregando a utilização de um possível resíduo local para a extração de uma substância que será utilizada como redutor no processo síntese do RGO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AUNKOR, M. T. H.; MAHBUBUL, I. M.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. S. C. The green reduction of graphene oxide. **RSC Advances**, v. 6, n. 33, p. 27807–27828, 2016.

BINDER, C.; BENDO, T.; HAMMES, G.; NEVES, G. O.; BINDER, R.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. **Carbon**, v. 124, n. Supplement C, p. 685–692, 2017.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 204, p.35–56, 2014.

DASARI, B. L.; NOURI, J. M.; BRABAZON, D.; NAHER, S. Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications. **Energy**, v. 140, n. Part 1, p. 766–778, 2017.

DE SILVA, K.K.H.; HUANG, H.-H.; JOSHI, R.K.; YOSHIMURA, M.. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. **Carbon**, v. 119, n. Supplement C, p. 190–199, 2017.

DEKALIUK, A. P. D. AND M. O. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 1, n. 4, p. 42001, 2013.

DEEMER, E. M.; PAUL, P. K.; MANCIU, F. S.; BOTEZ, C. E.; HODGES, D. R.; LANDIS, Z.; AKTER, T.; CASTRO, E.; CHIANELLI, R. R. Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. **Materials Science and Engineering: B**, v. 224, n. Supplement C, p. 150–157, 2017.

DING, P.; SU, S.; SONG, N.; TANG, S.; LIU, Y.; SHI, L. Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process. **Carbon**, v. 66, p. 576–584, 2014.

FERREIRA, O. P. Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização. **Instituto de Química**, n. Figura 1, p. 38, 2004.

FOO, M. E.; GOPINATH, S. C. B. Feasibility of graphene in biomedical applications. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 94, n. Supplement C, p. 354–361, 2017.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. **Surfaces and Interfaces**, v. 9, n. Supplement C, p. 93–106, 2017

GUPTA, V.; SHARMA, N.; SINGH, U.; ARIF, M.; SINGH, A. Higher oxidation level in graphene oxide. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 143, n. Supplement C, p. 115–124, 2017.

HAN, Y.; XU, Z.; GAO, C. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 29, p. 3693–3700, 2013.

HOMAEIGO HAR, S.; ELBAHRI, M. Graphene membranes for water desalination. **Npg Asia Materials**, v. 9, p. e 427, 2017.

HOU, D.; LIU, Q.; CHENG, H.; ZHANG, H.; WANG, S. Green reduction of graphene oxide via *Lycium barbarum* extract. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 246, n. Supplement C, p. 351–356, 2017.

HU, W.; PENG, C.; LUO, W.; LV, M.; LI, X.; LI, D.; HUANG, Q.; FAN, C. **Graphene-based antibacterial paper**. **ACS Nano** 4:4317-4323. v. 4, 2010.

İNCEBAY, H.; YAZICIGIL, Z. Effect of different copper salts on the electrochemical determination of Cu(II) by the application of the graphene oxide-modified glassy carbon electrode. **Surfaces and Interfaces**, v. 9, n. Supplement C, p. 160–166, 2017.

JAURIS, I. M.; MATOS, C. F.; SAUCIER, C. et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 18, p. 1526-1536, 2016.

KWON, J.; LEE, B. Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, n. Supplement C, p. 519–529, 2015.

LAVIN-LOPEZ, M P.; PATON-CARRERO, A.; SANCHEZ-SILVA, L.; VALVERDE, J L.; ROMERO, A. Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. **Advanced Powder Technology**, 2017.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. 1. ed. New York City: Springer International Publishing, 2015. v. 1. 122p.

MACHADO, F.M.; BERGMANN, C.P.; LIMA, E.C. et al. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 11139-11153, 2012.

MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014

MUZYKA, R.; KWOKA, M.; SMĘDOWSKI, Ł.; DÍEZ, N.; GRYGLEWICZ, G. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. **New Carbon Materials**, v. 32, n. 1, p. 15–20, 2017.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666 LP-669, 21 out. 2004.

O'NEILL, A.; BAKIRTZIS, D.; DIXON, D. Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 353–362, 2014.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, n. Supplement C, p. 75–127, 2017.

REGUEIRO, M. N. **“Fulerenos: a nova fronteira do carbono”**. *Ciência Hoje*, v. 15, n. 87, p. 15-24, 1993.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, n. Supplement C, p. 1–7, 2018.

SCHÖCHE, S.; HONG, N.; KHORASANINEJAD, M.; AMBROSIO, A.; ORABONA, E.; MADDALENA, P.; CAPASSO, F. Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry. **Applied Surface Science**, v. 421, p. 778–782, 2017.

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. **Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach**. v. 2, 2014.

SHOJAEENEZHAD, S. S.; FARBOD, M.; KAZEMINEZHAD, I. Effect of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers' method. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, 2017.

SOHAIL, M.; SALEEM, M.; ULLAH, S.; SAEED, N.; AFRIDI, A.; KHAN, M. Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications. **Modern Electronic Materials**, 2017.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, AL.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

TOH, S. Y.; LOH, K. S.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. **Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization** **Chemical Engineering Journal**. Elsevier. 1 set. 2014.

WANG, J.; MA, F.; LIANG, W.; SUN, M. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. **MaterialsTodayPhysics**, v. 2, n. Supplement C, p. 6–34, 2017.

WANG, J.; WANG, C.; LIU, Y.; CHENG, L.; LI, W.; ZHANG, Q.; YANG, X. Microstructure and chemical bond evolution of diamond-like carbon films machined by femtosecond laser. **Applied Surface Science**, v. 340, n. Supplement C, p. 49–55, 2015.

WANG, Z.; LI, P.; CHEN, Y.; HE, J.; ZHANG, W.; SCHMIDT, O. G. Pure thiophene-sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties. **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7281–7287, 2014.

USBERCO, J.; SALVADOR, E. Química 3 – **Química orgânica** – 6ª ed – São Paulo: Saraiva, 2002.

YUAN, R.; YUAN, J.; WU, Y.; CHEN, L.; ZHOU, H.; CHEN, J. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Applied Surface Science**, v. 416, n. Supplement C, p. 868–877, 2017.

ZAABA, N I.; FOO, K L.; HASHIM, U.; TAN, S J.; LIU, WEI-WEN.; VOON, C H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, n. Supplement C, p. 469–477, 2017.

ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. Graphene: Fundamental research and potential applications. **FlatChem**, v. 4, n. Supplement C, p. 20–32, 2017.