



PREPARAÇÃO, MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

Giovanna Picoli Libel (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Eduardo Radovanovic (Orientador), e-mail: eradovanovic@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra / Química

Palavras-chave: Hummers, grafeno, óxido de grafeno, otimização

Resumo

Pesquisas têm focado em diferentes métodos de obtenção de grafeno, material composto apenas por átomos de carbono e hidrogênio em uma estrutura bidimensional hexagonal que lhe garante propriedades incríveis como alta flexibilidade, resistência e ótima condutividade de eletricidade e calor, sugerindo inimagináveis aplicações nas diversas áreas tecnológicas. Um desses métodos utilizado por Hummers consiste em oxidar parcialmente o grafite sintético sendo este utilizado como um precursor do óxido de grafeno em um processo de esfoliação química, e posteriormente reduzir o produto para o material de interesse.

Introdução

Um dos focos de pesquisa relacionada ao grafeno consiste em modificar sua estrutura química após sua síntese com os fins mais variados, analisando e alterando suas propriedades condutoras e estrutura eletrônica, além de verificar a reação e compatibilidade frente a outros materiais. Existem algumas maneiras diferentes de obter óxido de grafeno e os seus derivados. A metodologia estudada refere-se à esfoliação química utilizada por Hummers, que consiste em oxidar o grafite sintético tratando-o com permanganato de potássio e ácido sulfúrico, em uma reação que envolve certo controle de temperatura e agitação constante. O objetivo deste trabalho consiste então na síntese do óxido de grafeno utilizando o Método de Hummers modificado para a sua posterior redução e modificação de sua estrutura através de reações





químicas ordinárias, caracterizando os materiais obtidos e otimizando os processos.

Materiais e métodos

Grafite sintético, permanganato de potássio, ácido sulfúrico concentrado, peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%), ácido clorídrico, cloreto de sódio.

Para a primeira síntese (1A), adicionou-se 2,1g de grafite e 50mL de ácido sulfúrico concentrado a um béquer, levado a agitação magnética e resfriado a 0°C através de banho termostatzado. Durante duas horas, na mesma temperatura, foi adicionado lentamente 6,16g de permanganato de potássio. A solução foi mantida por mais uma hora a 0°C , depois aquecida e mantida por duas horas a temperatura ambiente e mais duas horas entre 35°C a 40°C , ajustando a temperatura do banho. Após esse tempo, lavou-se o material com 250mL de água deionizada e adicionou-se 5mL de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%) para redução do permanganato de potássio remanescente a Mn^{+2} , sob agitação, deixando posteriormente a mistura sofrer precipitação por um dia. Foi retirado o sobrenadante e o material restante foi lavado com uma solução de 250mL de ácido clorídrico, deixando o óxido de grafeno precipitar novamente. Foram feitas cinco sequências de lavagem adicionando 250mL de água deionizada ao óxido de grafeno, deixando precipitar e retirando o sobrenadante em cada etapa. O material foi levado à centrifugação, e posteriormente caracterizado. Para a segunda síntese (2A), foi misturado 1g de pó de grafite com 60g de cloreto de sódio em um béquer. A mistura foi moída em um almofariz até um pó cinza ser formado. Suspendeu-se o pó em um litro de água deionizada, e o NaCl dissociado na água foi retirado por filtração a vácuo. O papel de filtro contendo pó de grafite foi levado à estufa em 90°C . Após, dissolvido em 23mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%) sob agitação magnética durante oito horas. Ainda sob agitação, adicionou-se 3g de permanganato de potássio em banho termostatzado, com temperatura controlada a menos de 20°C . Aumentou-se a temperatura a 40°C , agitando durante trinta minutos, 70°C durante quarenta e cinco minutos. Adicionou-se 3mL de água deionizada, e a mistura foi aquecida a 105°C durante cinco minutos duas vezes. Adicionou-se mais 40mL de água deionizada com temperatura mantida a 100°C durante quinze minutos. A reação foi terminada adicionando 140mL de água deionizada e 10mL de solução de H_2O_2 30%. O produto foi centrifugado, descartando o sobrenadante e lavando o sólido precipitado duas vezes com ácido clorídrico (HCl 5%) e em seguida, três vezes com





água deionizada. O produto final foi redispersado e armazenado em água à temperatura ambiente e levado para caracterização.

Resultados e Discussão

Os materiais obtidos através das sínteses foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de FTIR e RAMAN, obtendo-se os resultados a seguir.

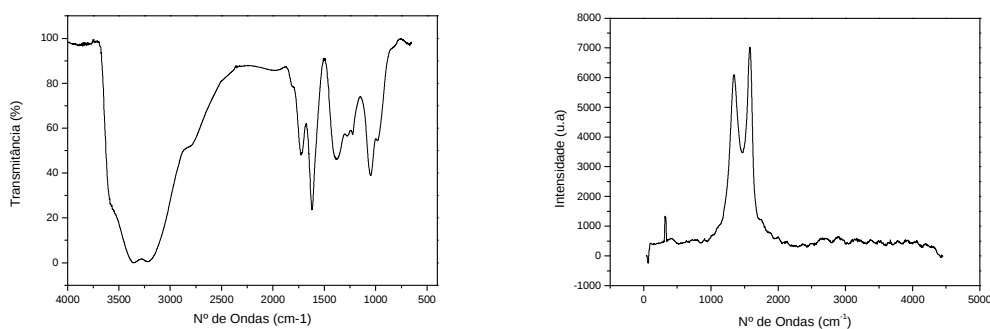


Figura 1 – Resultado de espectros de infravermelho de FTIR e RAMAN da síntese 1A, respectivamente.

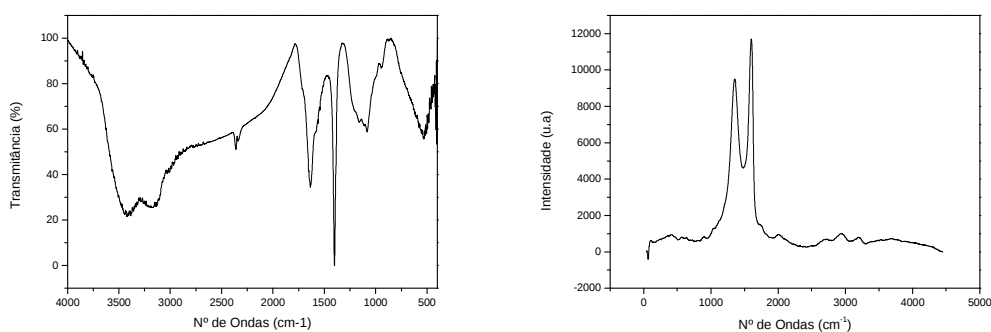


Figura 2 - Resultados de espectros de infravermelho de FTIR e RAMAN da síntese 2A, respectivamente.

As análises realizadas através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) demonstraram que ambos os processos foram efetivos na oxidação do grafite a óxido de grafeno, já que os resultados apresentaram aspectos característicos de grupos oxigenados como O-H, C-O e C=O. Entretanto, as intensidades relativas dos grupos oxigenados são diferentes para as amostras, havendo menores ou maiores intensidades destas bandas,





principalmente as relacionadas com os grupos carboxila, epoxil e C-O-H, evidenciando que as duas amostras apresentaram oxidações diferentes gerando diferenças nas quantidades de grupos oxigenados. A amostra 1A é mais rica em grupos carboxila e a amostra 2A é mais rica em grupos epoxil e C-O. É possível dizer através dos espectros que a síntese 1A gerou um produto com oxidação mais efetiva, por conta do maior alargamento da banda de O-H em torno de 3200 cm^{-1} e a presença da banda de C=O em torno de 1700 cm^{-1} , banda quase não visível no espectro da amostra 2A. Em relação às análises de RAMAN, nas duas sínteses obteve-se a banda D em torno de 1400 cm^{-1} e a banda G em 1600 cm^{-1} , indicando uma desordem da estrutura original do grafite, o material precursor da síntese, por conta da entrada em sua estrutura de grupos oxigenados durante o processo de oxidação e a presença de carbonos sp^2 , característicos do grafeno.

Conclusões

Obteve-se e caracterizou-se por espectroscopia FTIR e RAMAN óxidos de grafeno com diferentes graus de oxidação, sendo que o material obtido da primeira síntese apresentou maior oxidação. Ambos os materiais serão trabalhados em reações de redução ou funcionalização para a modificação do óxido de grafeno.

Agradecimentos

A CAPES/CNPq, ao Laboratório de Química de Materiais e Sensores (LMSen), ao meu orientador pela oportunidade, e a UEM.

Referências

FENG, H., WU, Y., LI, J. Direct Exfoliation of Graphite to Graphene by a Facile Chemical Approach, **Small**, 11, 2233–2238, 2014.

KANG, J. H., KIM, T., CHOI, J., PARK, J., KIM, Y.S., CHANG, M.S., JUNG, H., PARK, K. T., YANG, S. J., PARK, C.R. Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method, **Chemistry of Materials**, 28, 756–764, 2016.

