MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO POR DIFERENTES GRUPOS REACIONAIS

Elvis Luan Alves (BIC/Fundação Araucária/UEPG), Alex Vieira Pedroso (Co-orientador), Gustavo Marciniuk (Co-orientador), Rodolfo Thiago Ferreira (Co-orientador), Jarem Raul Garcia (Orientador), e-mail: elvis_luan13@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química
Físico-Química – Eletroquímica

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, redução, modificação superficial.

Resumo
O óxido de grafeno (OG) é um material que varia suas capacidades luminescentes, condutoras e sua área superficial de acordo com a forma que é produzido. Portanto, este trabalho tem como objetivo a produção de óxido de grafeno através de rota química e eletroquímica, bem como a caracterização dos grupos funcionais presentes em sua estrutura e posterior redução dos grupos oxidados, de forma a obter o óxido de grafeno reduzido. Para este projeto utilizou-se grafite derivado de pilhas residuais, sendo estas exauridas e o material aplicado na produção de óxido de grafeno por via química e por esfoliação eletroquímica.
Verificou-se que as duas rotas de síntese utilizadas foram eficientes para a produção de óxido de grafeno, sendo que os mesmos foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e avaliados através de titulações potenciométricas. Realizou-se estudos de redução dos OG's produzidos através da utilização de reações em meio básico e aplicação de irradiação de micro-ondas, onde contatou-se efetiva redução tanto para o OG elétroquimico quanto OG químico.

Introdução

O grafeno tem ganho destaque nos últimos anos em diversas áreas de pesquisa devido ao fato de apresentar propriedades como: grande área específica, elevada condutividade elétrica e térmica, além de ótimas propriedades mecânicas e luminescentes [1].
O método de Hummers, um dos mais utilizados para obtenção do grafeno, utiliza agentes oxidantes fortes, produzindo o óxido de grafeno (OG), sendo este submetido à redução por diferentes rotas. Outro método que tem sido estudado é a obtenção do grafeno por esfoliação eletroquímica, onde o óxido de grafeno também é o produto obtido e necessita de posterior etapa de redução [2].
Em ambos os processos o OG obtido apresenta diferentes funções orgânicas em sua estrutura, como: álcoois, ácidos carboxílicos, epóxi, aldeídos, cetonas e aminas. Devido à presença desses grupos funcionais, o OG não apresenta as mesmas propriedades do grafeno reduzido, sendo, portanto, de grande interesse o desenvolvimento de métodos que possibilitem a restituição das ligações duplas na estrutura do grafeno e retirada dos grupos oxidados do mesmo.

Devido ao mecanismo de oxidação eletroquímica, a abundância dos grupos funcionais álcool e ácido carboxílico tem maior peso relativo a outros grupos funcionais [3].
De forma a minimizar a ampla variação de grupos funcionais presentes no óxido de grafeno, a metodologia utilizada é a redução do mesmo através de diferentes metodlogias, como: química, térmica e eletroquímica; sendo a rota química utilizando agentes redutores como ácido ascórbico e hidrazina, a mais utilizada.
Sendo assim, este trabalho tem por objetivo o estudo comparativo da obtenção do oxido de grafeno por rota química e eletroquímica, bem como identificação dos grupos funcionais oxidantes presentes e a realização da posterior redução dos materiais sintetizados, através da utilização de irradiação de micro-ondas em meio básico.

Materiais e Métodos

Para obtenção do OG pelo método de Hummers utilizou-se uma solução de H_2SO_4, $NaNO_3$, $KMnO_4$, H_2O_2 (30%) em água deionizada, com agitação por 2 horas, a temperatura ambiente. Para o OG obtido por esfoliação eletroquímica utilizou-se como eletrodo de trabalho e contra eletrodo cilindros de grafite, uma solução de 5g/L de $MgSO_4$ e corrente de 8V. Em ambos os métodos utilizou cilindros de grafite oriundos de pilhas exauridas como fonte de grafite. A redução do OG foi realizada em reator micro-ondas da marca START D Microwave Digestion System, sob temperatura de 100ºC, 900 W de potência e tempo de 10 minutos Utilizou-se o NaOH como agente redutor nas seguintes concentrações, 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 mg/mL. Os produtos foram caracterizados por meio de espectroscopia Raman realizadas no equipamento Senterra Bruker; laser: 532nm e por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) no equipamento Espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21, em pastilhas de KBr, na faixa de 400 a 4000cm^{-1}.

Resultados e Discussão

Verificou-se a possibilidade de obtenção de óxido de grafeno a partir de grafite de pilhas residuais exauridas, sendo isto possível tanto pelo método químico, utilizando metodologia de Hummers, quanto pelo método de esfoliação eletroquímica. A caracterização dos óxidos de grafeno obtidos foram realizadas através de espectroscopia Raman, onde as bandas de maior importância são: D (1200 à 1400 cm^{-1}), G (1500 à 1600 cm^{-1}), 2D (~2700 cm^{-1}) sendo que a relação de área das bandas D/G representam a organização e defeitos presente na estrutura, enquanto que a relação das bandas 2D/G referem-se ao nível de grafenização do material.
Com base nos cálculos de área dos espectros Raman, pode-se verificar as relações entre as bandas dos materiais, sendo que para o óxido de grafeno obtido pelo método eletroquímico obteve-se os seguintes resultados: I_D/I_G=1,55 e I_{2D}/I_G=0,29, utilizando a metodologia de Hummers para o OG, os valores das relações das bandas foram: I_D/I_G=1,60 e I_{2D}/I_G=0,16. Esses dados representam que há a conversão de grafite em óxido de grafeno, sendo que a diferença entre os óxidos obtidos pela metodologia de Hummers gera um material com maior número de defeitos (mais grupos oxidados), enquanto OG eletroquímico gera uma estrutura mais reduzida.
Por meio de espectros FTIR observou-se a presença de bandas na região 1210 e 1.320 cm^{-1} que está relacionada a ácidos carboxílicos, bem como verificou-se a presença de banda na região de 1228 cm^{-1} correspondente a ácido carboxílico. As

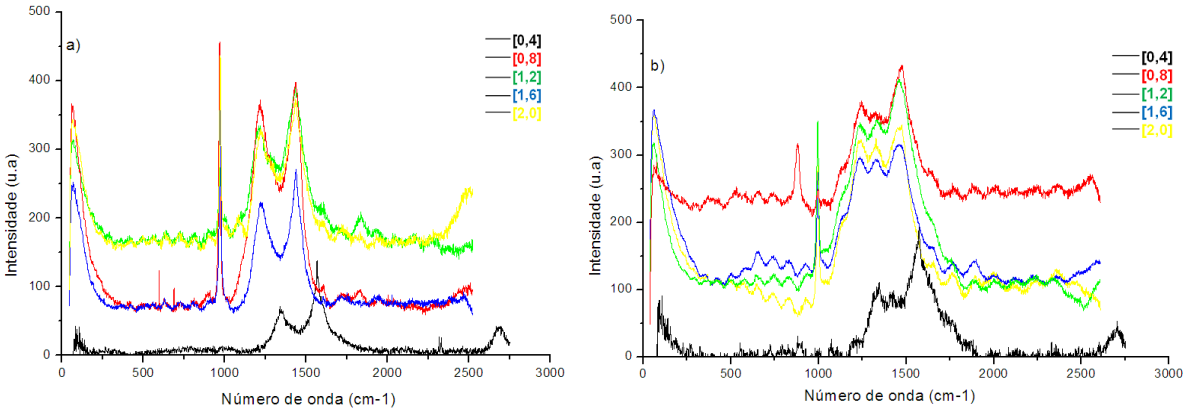
bandas localizadas na região de 1.000 e 1.280 cm^{-1} estão relacionadas a grupos álcoois presentes na estrutura; as bandas entre 3.200 e 3.500 cm^{-1} podem ser descritas como grupos fenóis.

Verificou-se também que o espectro FTIR do óxido de grafeno eletroquímico apresenta menos bandas características quando comparado ao OG de hummers, fato que está relacionado a presença de menos grupos funcionais oxidados quando comparado ao produto obtido por rota química, corroborando com os resultados de Raman.

Por meio da metodologia utilizada de redução do óxido de grafeno sob irradiação de micro-ondas em meio básico verificou-se que a dispersão do óxido de grafeno obtido pelo método de Hummers foi facilitada em relação ao OG eletroquímico, o qual apresentou alta hidrofobicidade. As interações do solvente (água) utilizado para a dispersão do OG são do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, realizadas pelos grupos funcionais presentes, desta forma quanto maior a presença de grupos funcionais oxidados, maior é a interação entre o OG e o solvente. Tal verificação corrobora com os resultados espectroscópicos expostos anteriormente, nos quais verificou-se maior nível de oxidação do OG de Hummers.

Após submeter os óxidos de grafeno de Hummers e eletroquímico às reações de redução em micro-ondas realizou-se a caracterização espectroscópica dos mesmos com o intuito de verificar se houve redução dos mesmos com a metodologia empregada. Com base nos espectros Raman da Figura 1, pode-se calcular as relações das bandas D/G e através dessas determinar o nível de oxidação dos produtos.

Figura 1 – Espectros Raman dos produtos de redução do OG de Hummers (a) e OG eletroquímico (b)



Comparado-se ao OG antes de reações de redução, houve uma grande diminuição dos grupos oxidados em ambos os óxidos, tendo-se I_D/I_G=1,60 para o óxido de Hummers e I_D/I_G=1,55 para eletroquímico, variando para I_D/I_G=0,66 e I_D/I_G=0,94, respectivamente e assim confirmando a redução dos compostos. É possível observar uma maior redução do OG-Hummers, pois o óxido possuía elevada quantidade de grupos oxidados quando comparado ao eletroquímico. Com o aumento da concentração de hidróxido de sódio, verificou-se uma correlação com os defeitos na folha de OG e da relação D/G, sendo contrário ao esperado. Verificou-se que a utilização de soluções mais diluídas de NaOH favorecem a redução do óxido de grafeno juntamente com a aplicação de micro-ondas. Um fenômeno que pode estar relacionado a este resultado é o fato da alta concentração de NaOH favorecer

a maior dispersão do OG em água devido a formação de cargas pela desprotonação de grupos ácidos, como ácidos carboxílicos e álcoois, além disso, resultante da melhor dispersão em meio altamente básico os grupos oxidados presentes no interior do *bulk* das partículas são expostos, gerando um maior nível de oxidação.

Conclusões

Por meio dos resultados obtidos verificou-se que as metodologias de síntese de óxido de grafeno por via química (método de Hummers) e via eletroquímica foram eficientes. Contudo, observou-se que há dependência do nível de oxidação dos produtos conforme varia-se o método de obtenção, sendo que o OG obtido por via química apresentou maior nível de oxidação que o OG eletroquímico.

Por meio de análises espectroscópicas pode-se caracterizar os grupos funcionais presentes nos óxidos de grafeno obtidos, sendo estes: grupos ácido carboxílico, álcoois e fenóis. Verificou-se que o método de redução por micro-ondas em meio básico foi eficiente tanto com o óxido de grafeno de Hummers quanto OG eletroquímico, sendo a concentração ideal de NaOH de 0,4mg/ml. Logo esse método traz vantagens aos meios químicos utilizados atualmente, que aplicam reagentes tóxicos como hidrazina.

Com base nos resultados obtidos, verifica-se que a utilização de metodologia eletroquímica para obtenção de OG possui vantagens em relação ao método químico, gerando produtos com menor nível de oxidação e sem geração de resíduos de reação como no método químico. Além disso, verificou-se que a aplicação de irradiação micro-ondas é eficiente para redução do OG, o que gera menor geração de resíduos nesta etapa de produção, o que do ponto de vista industrial e ambiental é extremamente favorável.

.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UEPG, à Fundação Araucária, ao C-LabMU, ao GGAETS e ao EAIC.

Referências

[1] SUNGJIN; P.; RUOFF, R. S.; Chemical Methods for the Production of graphenes, **Nature Nanotechnology**, p. 1-8, mar. 2009

[2] STENGL, V.; *et al*; Blue and green luminescence of reduced grapheneoxide quantum dots, Carbon, p. 537-546, 2013.

[3] KANTH, J.V.B; PERIASAMY, M. Selective reduction of carboxylic acids into alcohols using sodium borohydride and iodine, ***J. Org. Chem*****,** *56*, p. 5964–5965, 1991.

[4]JIALI ZHANG , HAIJU YANG , GUANGXIA SHEN,PING, JINGYAN ZHANG AND SHOUWU GUO. Reduction of graphene oxide viaL-ascorbic acid. **Research Institute of Micro/Nano Science and Technology, Shanghai Jiao Tong University**, Shanghai 2002 40, P.R. China