ESTUDO DE METODOLOGIAS PARA REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO PELA ROTA DE ELETRO-ESFOLIAÇÃO

Gustavo Menim Cruz (PIBIC/UEPG), Alex Vieira Pedroso (Co-orientador); Jarem Raul Garcia (Orientador), e-mail: jarem.garcia@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

1.06.00.00-0 Química / 1.06.03.00-0 Físico-Química

Palavras-chave: óxido de grafeno; redução química; micro-ondas.

Resumo

Os estudos sobre o grafeno e óxido de grafeno são de grande importância pois estes materiais apresentam características interessantes que podem ser aplicadas nas mais diversas áreas. Este trabalho tem como objetivo a obtenção do óxido de grafeno por duas rotas distintas: o método convencional de Hummers e a eletro esfoliação, um método alternativo desenvolvido na Universidade Estadual de Ponta Grossa, bem como a posterior redução através da metodologia de irradiação de micro-ondas em uma solução de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 $mg.mL^{-1}$. Foi realizada a caracterização por espectroscopia Raman para averiguar a eficiência do método de obtenção e redução. Os resultados obtidos foram satisfatórios, em que foi possível obter um óxido de grafeno com um bom grau de grafenização, sendo que o óxido de grafeno de Hummers apresentou uma maior quantidade de defeitos. Quanto ao método de redução utilizado, obteve-se uma resposta promissora, em que houve diminuição da quantidade de defeitos para menor concentração de NaOH para ambos os óxidos de grafeno.

Introdução

O grafeno é um material que têm sido recentemente estudado, principalmente quanto suas propriedades e aplicações, ele é a forma alotrópica do carbono derivado do grafite, que possui diversos graus de cristalinidade e pureza, sendo formado pela disposição tridimensional de lamelas de grafeno (EDA et al, 2008), que por sua vez pode ser interpretado como um polímero de carbono possuindo dimensões de comprimento e largura (bidimensional), sendo literalmente uma folha de espessura monoatômica. Devido a sua estrutura lamelar e espessura monoatômica, há um grande interesse em diversas áreas de pesquisa devido à suas propriedades como: grande área específica, elevada condutividade elétrica e térmica e ótimas propriedades mecânicas (GEIM, 2017)

Por conta dessas propriedades, pesquisas para formação de compósitos de grafeno com diversas matrizes, podendo ser poliméricas de diferentes classes, vem adquirindo destaque no desenvolvimento e melhoramento de novos produtos, como materiais estruturais, células solares e outros materiais para aplicações tecnológicas (VALENTINI, 2015). O óxido de grafeno é um material obtido a partir do grafeno, segundo BANHARD et al (2010) sua estrutura possui átomos com grupos funcionais como: hidroxila, epóxi e carbonila, que são conhecidos como ‘defeitos’. Um dos mais importantes processos envolvendo o óxido de grafeno é sua redução, há diversos estudos de rotas químicas, térmicas e eletroquímicas para se obter este material em sua forma reduzida (DREYER et al, 2009).

A rota química, atualmente, utiliza principalmente reagentes como ácido ascórbico para realizar a redução do óxido de grafeno, pois este método pode ser realizado com um número reduzido de reagentes e a condições ambiente podendo resultar em ótimos resultados. Além do método químico que é o mais utilizado, estão também sendo desenvolvidos outros métodos como: o térmico que consiste em reduzir através de uma esfoliação quando o óxido de grafeno é exposto a temperaturas de 1050ºC; e o método de redução através da rota eletroquímica, a qual consiste em eletrodeposição e a seguinte redução do material.
Atualmente, existem diversos produtos e materiais que partem do óxido de grafeno para sua síntese, seja como filmes ou como carga em compósitos. A sua estrutura contendo grupos carbonila auxiliam em sua compatibilidade com alguns materiais.O óxido de grafeno reduzido, por sua vez, tem como principal característica, suas propriedades elétricas e de dispersão em solventes específicos.

Materiais e Métodos

Obtenção do óxido de grafeno a partir do método de Hummers

O óxido de grafeno obtido a partir do método de Hummers seguiu as seguintes etapas: adicionou-se 225mL de H_2SO_4 concentrado a um balão de 1L sob um banho de gelo, posteriormente, adicionou-se 9,7375g de grafite proveniente de pilhas exauridas e 4,48g de $NaNO_3$, sendo a solução mantida sob agitação vigorosa por 2h. Em seguida, sob banho de gelo, adicionou-se lentamente 26,93g de $KMnO_4$ e manteve-se a solução em agitação e ultrassom durante 30 minutos. Posteriormente, a solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 18h. Adicionou-se 413,05mL de água deionizada e adicionou-se lentamente H_2O_2 (30% v/v). Filtrou-se à vácuo a solução a quente e lavou-se o sólido para posterior centrifugação e estabilização do pH em 6. Após essa etapa, secou-se e reservou-se o sólido (óxido de grafeno obtido pelo método de Hummers).

Obtenção do óxido de grafeno a partir do método de eletroquímico

O OG eletroquímico foi obtido a partir de grafite derivado de pilhas exauridas, utilizando uma solução eletrolítica de 5g/L de $MgSO_4$ a uma corrente de 8V.Sendo utilizado cilindros de grafite como eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Seguindo a patente BR 10 2013 019478 6 A2.

Redução do óxido de grafeno através de micro-ondas

A redução utilizando método de micro-ondas foi realizada para ambos os óxidos de grafeno, o obtido a partir de Hummers e a partir do método eletroquímico, utilizando água deionizada como solvente e com adição de hidróxido de sódio. Utilizou-se uma solução de 20 mL com concentração de 5 $mg.mL^{-1}$ de OG em água, em seguida submeteu-se a agitação mecânica durante 30 minutos e ultrassom durante 30min. Após dispersão do OG, adicionou-se NaOH nas concentrações de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 $mg.mL^{-1}$, e submeteu-se a solução à agitação por mais 10 minutos. Utilizou-se o reator micro-ondas da marca START D Microwave Digestion System. A temperatura utilizada na metodologia foi de 100ºC, 900 W de potência durante 10 minutos, com uma taxa de resfriamento de 10min. Após reação de redução em micro-ondas a solução foi posta em estufa para secagem.

Resultados e Discussão

Durante a obtenção do óxido de grafeno pôde-se observar que o método de Hummers apresentou maior complexidade quando comparado ao método eletroquímico. Além disso, dificuldades como: utilização de reagentes fortemente oxidantes, necessidade de várias etapas para sua produção, geração de maior quantidade de resíduos forem constatados. O método de esfoliação eletroquímica apresentou maior simplicidade para obtenção do OG, sem geração de resíduos tóxicos e facilidade para purificação do produto final, baseando-se apenas em filtração e lavagem com água deionizada do material, seguido de secagem.

A caracterização dos óxidos de grafeno obtidos foram realizadas através de espectroscopia Raman, sendo esta a principal técnica de caracterização aplicada a este tipo de material. 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 são: 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 presentes é que a metodologia de Hummers gera um material com maior número de defeitos (mais grupos oxidados), enquanto OG eletroquímico gera uma estrutura mais reduzida. Entre os grupos oxidados presentes na estrutura do óxido de grafeno podem-se ser citados: ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e epóxi.

Durante o procedimento de redução dos óxidos de grafeno, verificou-se que na etapa de dispersão dos mesmos em água, há diferença no grau de homogeneização dos mesmos, sendo que o OG eletroquímico apresentou menor solubilidade quando comparado ao OG de Hummers. Este fato corrobora com os resultados obtidos por espectroscopia Raman, no qual o OG de Hummers apresenta maior quantidade de grupos oxidados, o que facilita sua interação com a água, proporcionando maior dispersão.

Antes da discussão sobre os resultados obtidos, é importante destacar que houve dificuldades no tratamento dos dados, uma vez que o equipamento utilizado para a espectroscopia Raman é utilizado para os mais diversos tipos de amostra, logo não é calibrado especificamente para compostos de carbono. Isso gerou espectros com uma grande quantidade de ruídos, que por sua vez foram tratados utilizando o software Origin 6.0, para a confecção de baseline, deconvolução das bandas e o cálculo de suas respectivas áreas. Os valores obtidos para os cálculos das relações das bandas D/G após reações de redução em micro-ondas para os óxidos de grafeno produzidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de I_D/I_G para as concentrações utilizadas.

Concentração NaOH (mg/ml)	Eletroquímico	Hummers
[0,4]	0,94	0,66
[0,8]	0,85	0,99
[1,2]	1,12	1,00
[1,6]	1,25	1,07
[2,0]	1,38	0,81

Quando comparado ao OG antes de reações de redução, houve uma grande diminuição dos grupos oxidados em ambos os óxidos, que eram de I_D/I_G=1,60 para o óxido de Hummers e I_D/I_G=1,55 para eletroquímico, caindo respectivamente para

I_D/I_G=0,66 e I_D/I_G=0,94. Esses valores evidenciam que houve de fato redução do óxido de grafeno, sendo de 0,94 de variação na relação para o OG de Hummers e de 0,61 a variação da relação D/G para o OG eletroquímico. Logo, observa-se que houve maior redução do OG de Hummers, sendo isto devido ao fato do mesmo apresentar inicialmente maior quantidade de grupos oxidados.
Constatou-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, fazendo com que os grupos oxidados presentes no interior do bulk das partículas sejam expostos.
Através dos resultados obtidos e das relações estabelecidas, é possível afirmar que o método de redução de óxido através de micro-ondas utilizando hidróxido de sódio apresentou bons resultados, pois propõem uma alternativa aos métodos atuais.

Conclusões

Através da metodologia utilizada, foi possível obter o óxido de grafeno a partir de duas diferentes rotas (método de Hummers e esfoliação eletroquímica) e verificar a eficácia do método de redução do óxido de grafeno por meio de irradiação de micro-ondas, juntamente com NaOH como agente redutor. A utilização de micro-ondas como meio redutor é uma alternativa aos métodos atualmente utilizados, que fazem uso de hidrazina, um composto tóxico e perigoso; ou ácido ascórbico, o qual necessita de grandes quantidades do mesmo para obter um baixo grau de redução.

Agradecimentos

Agradecimentos à UEPG pela oportunidade. Ao CNPQ pela oportunidade e bolsa.
Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários. Ao Grupo de Geração, Armazenamento de Energia e Tratamento de Superfícies.

Referências

Florian Banhart, Jani Kotakoski, Arkady V. Krasheninnikov. **Structural Defects in Graphene**. ACS nano, 2010

Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff.. **The chemistry of graphene oxide**. Received 7th October 2009. First published as an Advance Article on the web 3rd November 2009

G. Eda , G. Fanchini , M. Chhowalla. **Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material**, Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 270 .

AK Geim, KS Novoselov. **The rise of graphene**. Nature materials, 2007

L. Valentini. **Bio-inspired materials and graphene for electronic applications**. Materials Letters, 2015

Wan, Yan-Jun, et al. **Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties**. Carbon, 2014