

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ULTRASSOM NAS DISPERSÕES DE ÓXIDO DE GRAFENO *

Camila Cristine Lopes¹
Géssica Seara Faria²
Andreza Menezes Lima³
Matheus de Miranda⁴
Wesley Oliveira da Silva⁵
Camila Mendes Pontes⁶
Wagner Anacleto Pinheiro⁷

Resumo

Este trabalho teve como objetivo produzir óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers modificado, controlando o tamanho das folhas de GO pelo processo de ultrassom. O processo foi executado utilizando um banho ultrassônico com o tempo determinado de 2 e 6 horas. Para caracterização física e avaliação morfológica das folhas de GO produzidas, foram realizadas análises espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Ultrassom; Centrifugação; Processo.

INFLUENCE OF SONICATION TIME ON THE GRAPHENE OXIDE DISPERSIONS

Abstract

This work aimed to produce graphene oxide (GO) by modified Hummers method, controlling the size of GO sheets by sonication process. This process was performed using an ultrasonic bath at determined times: 2 and 6 hours. For physical characterization and morphological evaluation of GO sheets produced, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) analyzes were performed, respectively.

Keywords: Graphene oxide; Ultrasonic; Centrifugation; Processing.

¹ Engenharia de Materiais, Mestre, Doutoranda, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Mestre, Doutoranda, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Engenharia Mecânica, Mestre, Doutoranda, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Engenharia de Materiais, Graduando, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁵ Tecnologia em Processos Metalúrgicos, Mestre, Doutorando, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁶ Engenharia de Materiais, Graduando, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁷ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta em 2004 por Geim e Novoselov, o desenvolvimento de técnicas e melhorias na produção do grafeno vem despertando o interesse na comunidade científica devido às excepcionais propriedades que este material possui. O grafeno é o nome dado a uma folha plana de átomos de carbono que estão organizados em uma estrutura bidimensional e hexagonal, similar à de uma colmeia [1].

O grafeno apresenta um conjunto único de propriedades, e algumas características superam às obtidas em qualquer outro material já estudado. Dentre elas, destacam-se: elevada área superficial específica ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta mobilidade intrínseca ($200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), elevado módulo de elasticidade ($\sim 1\text{TPa}$), condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e transparência ótica ($\sim 97,7\%$) [2]. A combinação adequada destas propriedades torna este material promissor para a produção de compósitos, catalisadores, revestimentos protetores transparentes, biomateriais, entre outros [3]. Atualmente, a produção de grafeno pode ser realizada de duas maneiras: *top-down* e *bottom-up*. O método *top-down* baseia-se fragmentação do material em escala macro até a escala nanométrica (por exemplo, obtido por clivagem micromecânica, ligação anódica, fotoesfoliação, esfoliação em fase líquida, crescimento em SiC e precipitação em metais); enquanto o processo *bottom-up* consiste na síntese do material (por exemplo, produzido por deposição química à vapor (CVD), crescimento epitaxial em substrato e síntese química) [4; 5; 6].

A técnica amplamente utilizada e capaz de produzir um grafeno em grande quantidade e baixo custo consiste na esfoliação química do grafite em fase líquida. Inicialmente, são promovidas a esfoliação e oxidação do grafite através da introdução de agentes capazes de diminuir a interação entre as camadas de carbono do material, aumentando o espaçamento entre elas. Este método possibilita a produção de dispersões de óxido de grafeno (*graphene oxide* – GO) com alta qualidade [6; 7]. Entretanto, o processo de oxidação e esfoliação do grafite resulta na produção do óxido de grafeno em diversos tamanhos, e o controle preciso do tamanho das folhas de grafeno é de suma importância, sejam elas para aplicações mecânicas, elétricas ou biológicas [8]. Diante disso, sonicação do GO empregada pela técnica por ultrassom tornou-se um método simples e eficaz para a obtenção de pequenas partículas e com tamanho uniforme.

Neste sentido, o trabalho tem como objetivo investigar o processamento de óxido de grafeno (GO – *graphene oxide*) produzido por meio do método de Hummers modificado, e posterior sonicação durante 2 e 6 horas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada para verificar a morfologia e o tamanho dos *flakes* de GO produzidos; enquanto a espectroscopia Raman avalia a presença das bandas D e G, assim como das bandas 2D e D + G referentes ao empilhamento multicamada do grafeno.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Neste trabalho, foram utilizados o grafite Graflake 99550 +50 mesh fornecido pela empresa Nacional de Grafite, com granulometria média > 300 microns (+50 mesh). Para obtenção do GO, as dispersões produzidas seguiram o método Hummers e Offeman (1958) [9] e modificado conforme Rourke et al. (2011) [10], que consiste no processo de intercalação, oxidação e esfoliação/lavagem do material.

A etapa de intercalação inicia-se pela adição do grafite, nitrato de sódio (NaNO_3) e de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em um balão volumétrico de fundo redondo, permanecendo sob agitação por 2 horas. Para início da etapa de oxidação, foram adicionados à mistura o permanganato de potássio (KMnO_4), divididas em 12 partes a cada 10 min para evitar o superaquecimento. Após a última adição de KMnO_4 , o tempo de oxidação é de 7 dias com base no estudo de FARIA et al., (2017) [11].

O início da etapa de esfoliação inicia-se com o gotejamento de uma solução H_2SO_4 diluída a 5% vol. por 1 hora, mantendo a agitação por 3 horas. Na sequência, adiciona-se uma solução contendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30 volumes (corresponde a 9% vol.) para neutralizar a solução. Para remover o excesso de reagentes adicionados durante o processo, iniciou-se a etapa de lavagem/esfoliação utilizando uma solução contendo H_2SO_4 a 0,5% vol. e H_2O_2 a 9% vol., permanecendo por um período de 12 horas sob agitação. Nesta etapa a mistura é encaminhada para centrifugação (centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R), realizada em uma velocidade de 9300 rpm, por 30 min. Foram realizadas centrifugações, inicialmente, com a solução H_2SO_4 a 0,5% vol. e H_2O_2 a 9% vol e, em seguida, com água ultrapura para completa lavagem e eliminação dos reagentes. Ao final desta etapa, o material é encaminhado para filtragem a vácuo das dispersões obtidas e eliminação de particulados de grafite não oxidado.

Posteriormente, as dispersões de GO com uma concentração de 1mg/ml foram encaminhadas para um banho ultrassônico (ultrassom modelo S30H, 2.75L, Elma), durante 2 e 6 horas.

2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica do material investigado foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (Field Emission Gun, MEV-FEG, da marca FEI e modelo QUANTA FEG 250) no Instituto Militar de Engenharia (IME). As amostras foram preparadas sobre o substrato de silício monocristalino, contudo, devido à superfície hidrofóbica do substrato de silício é necessário um ataque de hidrofilização. Sendo assim, uma solução contendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de amônio (NH_4OH) e água ultrapura (H_2O) na proporção 5:1:1 com a temperatura de 80 °C foi preparada e, na qual o substrato foi imergido por um período de 10 min [12]. Com o auxílio do equipamento *spin coating*, as dispersões de GO foram depositadas sobre o substrato de silício em uma velocidade de 3000 rpm por 60 s. Os parâmetros utilizados para a análise morfológica foram: tensão de aceleração de 5 kV, abertura da lente 5, spot size de 4, e distância de trabalho de 5 mm, com o uso do detector de elétrons secundários.

2.1.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste em uma técnica não destrutiva muito importante para a caracterização do grafeno e seus derivados, capaz de identificar a impressão digital do material pela análise das bandas D e G, que estão situadas em torno de 1360 e 1560 cm^{-1} , respectivamente [13]. Além disso, é possível identificar grupos funcionais e modificações químicas durante a produção do grafeno, avaliar a quantidade de camadas, identificar subprodutos indesejados e defeitos estruturais [14].

Para obtenção dos espectros Raman, as análises foram realizadas no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da Pontifícia Universidade

Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), com a utilização de um espectrômetro NT-MDT NTEGRA com comprimento de onda de laser de 473 nm, faixa de varredura entre 500 e 3250 cm^{-1} e tempo de radiação de 100 s.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 1. apresenta a morfologia das folhas de GO obtidas pelo método Hummers modificado com os aumentos de (a) 500x e (b) 5000x. Através das imagens, observa-se o aparecimento de folhas sobrepostas e dobradas, com tamanhos variados, confirmando a eficiência do processo de esfoliação em fase líquida. Estas características estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (Faria et al., 2017) [11].

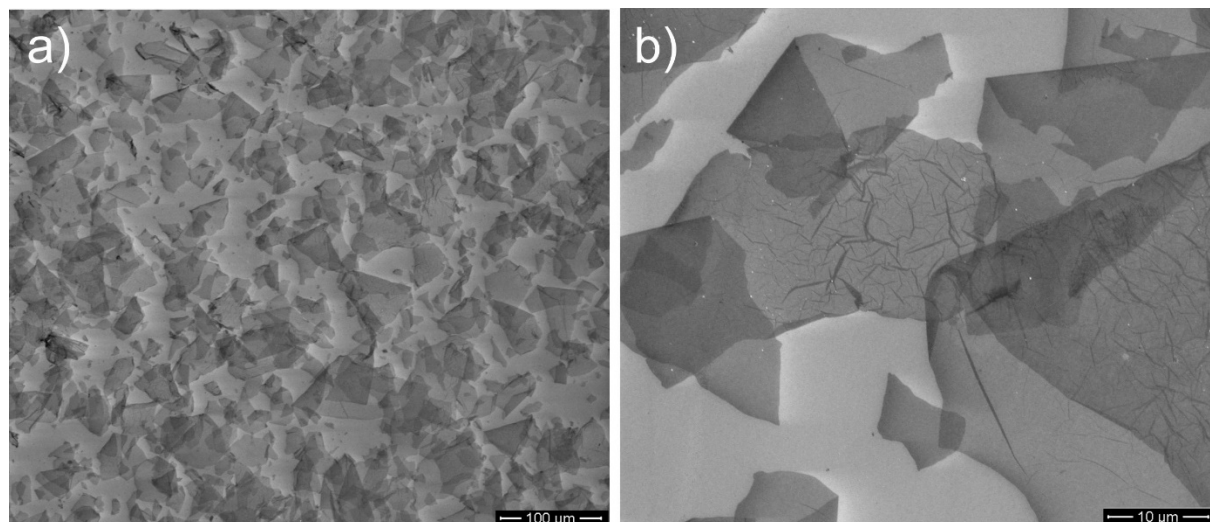


Figura 1 (a) Morfologia das folhas de GO produzidas pelo método Hummers modificado com os aumentos de (a) 500x e (b) 5000x.

Para as amostras de GO sonicadas, a Figura 2. apresenta as imagens obtidas por MEV para avaliação morfológica com tempo de (a) 2 e (b) 6 horas de ultrassom. A Figura 2. (a) apresenta a imagem da amostra de GO com 2 horas de ultrassom, evidenciando a presença de folhas sobrepostas e dobradas e tamanho variados, tanto em escala nanométrica quanto em escala micrométrica, comprovando a eficiência do processo de quebra das folhas de GO pelo processo de ultrassom. A Figura 2. (b) apresenta a morfologia da amostra de GO após 6 horas de ultrassom, mostrando o aparecimento de folhas homogeneamente distribuídas e sobrepostas em escala nanométrica, demonstrando a eficiência do método por ultrassom. Este resultado demonstra a viabilidade do processo de sonicação descrito por Coleman (2012) [15], uma vez que esta técnica resulta na esfoliação e quebra das folhas de GO.

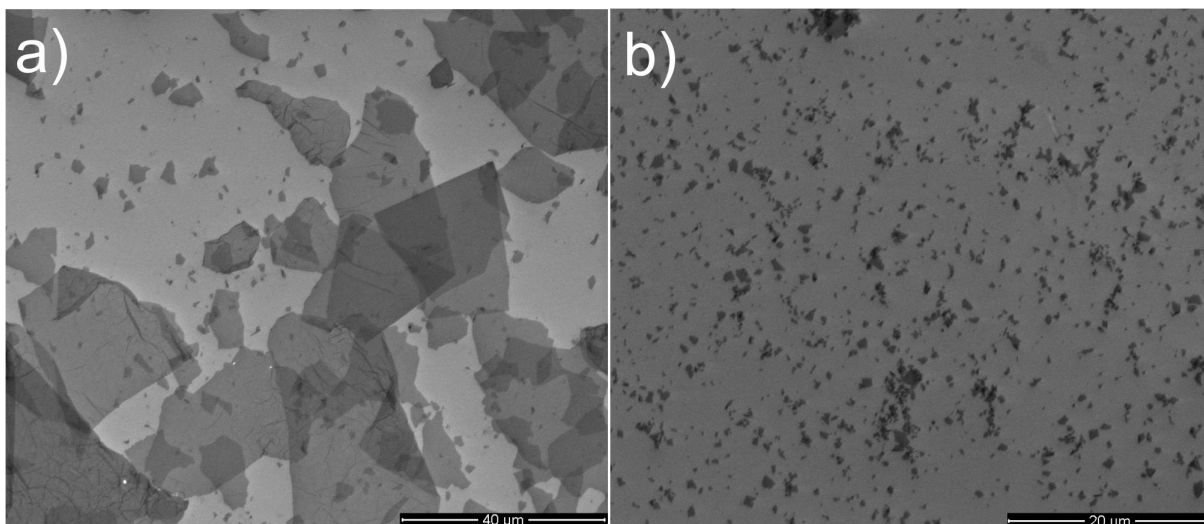


Figura 2. Morfologia das folhas de GO com o aumento de 5000x após 2 (a) e (b) 6 horas de ultrassom.

2.2.1 Espectroscopia Raman

As análises por Raman evidenciam a qualidade do GO produzido (Figura 3.), comprovada pela presença das bandas D e G. Através do espectro Raman, observam-se os valores correspondentes da banda D, em $1486,47 \text{ cm}^{-1}$, e banda G, em $1714,97 \text{ cm}^{-1}$, estando de acordo com a literatura [14]. As bandas 2D e D + G referem-se ao empilhamento multicamada das folhas de grafeno que se inicia, de acordo com Ferrari (2006) [16], em 2700 cm^{-1} . Para o GO produzido as bandas 2D e D + G apresentam os valores de $2836,36$ e $3047,79 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

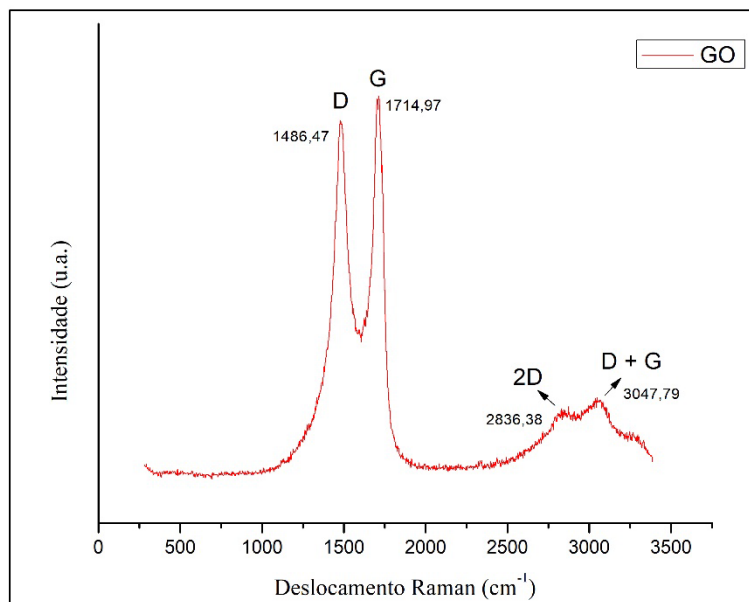


Figura 3. Espectro Raman evidenciando as bandas características do GO.

A Figura 4. apresenta os espectros das amostras de GO após (a) 2 e (b) 6 horas de ultrassom. As bandas D e G, características do GO, foram localizadas respectivamente em $1483,31$ e $1708,78 \text{ cm}^{-1}$ (GO 2 horas) e $1483,31$ e $1711,88 \text{ cm}^{-1}$ (GO 6 horas). Na Tabela 1. estão relacionadas as bandas D e G para o GO, com 2 horas e 6 horas de ultrassom. A banda D para ambas as amostras não sofreu

alteração, contudo, a banda G do espectro apresentou um pequeno deslocamento. Esta característica pode estar relacionada à diferença entre a densidade de defeitos presentes nas amostras. Nota-se que para as amostras sonicadas, o aumento do tempo de ultrassom levou a uma variação nas intensidades das bandas 2D e D + G. Acredita-se que o processo de sonicação resultou na quebra das folhas de GO como também na redução do número de camadas.

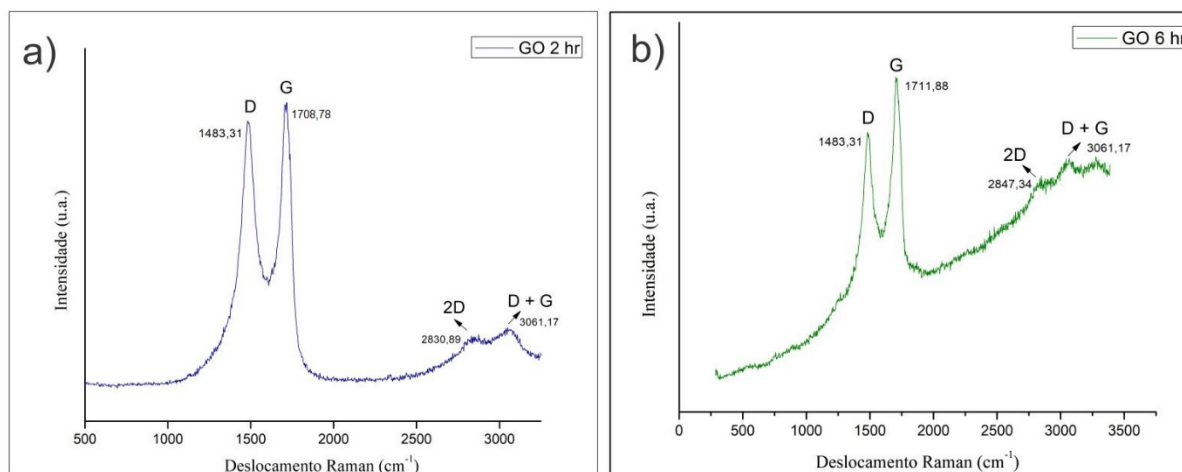


Figura 4. Espectro Raman evidenciando as bandas características do GO após (a) 2 e (b) 6 horas de ultrassom.

Tabela 1. Bandas do espectro Raman das bandas D e G para o GO, GO 2 horas e GO 6 horas de ultrassom.

Amostra	Banda D	Banda G	Banda 2D	Banda D + G
GO	1486,47	1714,97	2836,38	3047,79
GO 2 hr	1483,31	1708,78	2830,89	3061,17
GO 6 hr	1483,31	1711,88	2847,34	3061,17

3 CONCLUSÃO

O processamento por banho ultrassônico mostrou-se um método eficaz para quebra das folhas de GO como também na redução do número de camadas, comprovadas por MEV e Raman. Contudo, para as amostras de GO após 2 horas de sonicação, o aparecimento de folhas em tamanho micrométrico indica uma baixa eficiência do tempo de sonicação. O surgimento de partículas pequenas e com tamanho uniforme, observado após 6 horas de ultrassom, indicou que o aumento do tempo de ultrassom foi eficaz. Além disso, a alta qualidade do GO produzido foi comprovada por Raman pela presença das bandas D e G, características do material. A variação na intensidade das bandas 2D e D + G, para as amostras sonicadas, indica uma tendência de um grafeno com poucas camadas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os ao

IME pela realização das análises por MEV, à PUC-Rio pela realização das análises de Raman, e ao INT pelo auxílio com a centrífuga na produção de GO.

REFERÊNCIAS

- 1 Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature*. 2007; 6(1): 183-191.
- 2 Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015; 7(1); 4598-4810.
- 3 Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*. 2017; 90; 75-127.
- 4 Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490 (1): 192-200.
- 5 Tour JM. Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chem. Mater*. 2014;26(1) 163-171.
- 6 Kumar C, Pattammattel A. *Introduction to Graphene*. 1ª ed. USA: Elsevier; 2017.
- 7 Huang J, Kim J, Kim F. Seeing graphene-based sheets. *Materials Today*. 2010; 13(3): 28-38.
- 8 Özçakır E, Eskizeybek V. A Facile and Effective Method for Size Sorting of Large Flake Graphene Oxide. *Nanotechnology*. 2016;(1): 1-8.
- 9 Hummers W, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. 1958; 80(1) 1339-1339.
- 10 Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, Wilson NR. The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. *Angew. Chem*. 2011;50 (1):3173-3177.
- 11 Faria GS, LIMA AM, Brandão LP, Da Costa AP, Nardecchia S, Ribeiro AA, Pinheiro WA. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Revista Matéria*. 2017; 22(1): 1-9.
- 12 Kern W. RCA Critical Cleaning Process. [acesso em: 13 de março de 2018]. Disponível em: http://www.microtechprocess.com/pdf/MTS_RCA.pdf.
- 13 Ferrari A, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007; 143(1): 47-57.
- 14 Ferrari A, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013; 8 (1): 235-246.
- 15 Coleman JN. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Accounts of Chemical Research*. 2013; 46(1): 14-22.
- 16 Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi M, Lazzeri M, Mauri F. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *The American Physical Society*. 2006; 97(1):1-4.