

COMPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR DRX, MEV E ESPECTROSCOPIA RAMAN*

Anthony Garotinho Barros Assed Matheus de Oliveirar¹

Andreza Menezes Lima²

Wagner Anacleto Pinheiro³

Resumo

Óxido de grafeno foi sintetizado e posteriormente reduzido pelo uso de vitamina C. Para comparação entre o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman (ER). Na etapa da síntese do óxido de grafeno por DRX confirmou-se a efetiva oxidação do grafite precursor, enquanto por MEV observou-se a esfoliação dos flocos de grafite em folhas de GO. Após a redução, por meio de DRX e ER analisou-se a remoção dos grupos funcionais, enquanto por MEV a morfologia das folhas do material.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Ácido ascórbico; Difração de raios X; Microscopia eletrônica de varredura.

COMPARISON BETWEEN GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE USING XRD, SEM AND RAMAN SPECTROSCOPY

Abstract

Graphene oxide was synthesized and later reduced using vitamin C. For comparison between graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), X-ray diffraction (XRD) techniques, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy (RS) were used. In the step of the synthesis of the graphene oxide, by XRD the effective oxidation of the graphite precursor was confirmed, whereas by SEM the exfoliation of the graphite flakes to GO flakes was observed. After the reduction, by XRD and RS, the removal of the functional groups was analyzed, while by SEM the morphology of the flakes.

Keywords: Graphene oxide; Ascorbic acid; X-ray diffraction; Scanning electron microscopy.

¹ Engenheiro Mecânico, Engenheiro Ambiental, mestrando em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

² Engenheira Mecânica, doutoranda em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

³ Engenheiro Metalúrgico, doutor em Ciências dos Materiais, professor do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O grafeno puro consiste em uma folha de átomos de carbono arranjados de forma hexagonal. Esse material foi produzido pela primeira vez em 2004 por Geim e Novoselov de maneira acidental [1]. Desde então o grafeno e seus derivados vêm ganhando muito destaque devido ao seu potencial de aplicação nas mais diversas áreas do conhecimento, como em membranas de dessalinização [2], células solares [3], medicina regenerativa [4], reforço em materiais de construção [5], captura e conversão de carbono [6], biosensores [7], entre outras.

Apesar de o nome grafeno inicialmente consistir nesta monocamada de carbono, é bem aceito que o ele possa ter até dez camadas. Com o tempo o termo grafeno passou a se referir a uma família de materiais, havendo nomenclatura própria para diversos membros da mesma [8]. As promessas desse novo grupo de materiais são tão grandes que recentemente a Europa destinou 1 bilhão de euros para pesquisas relacionadas com grafeno [9].

Apesar do incrível potencial do grafeno, a produção do mesmo em larga escala se mostra um desafio a ser vencido. Até agora o método mais eficiente para tal é a produção não do grafeno puro diretamente, mas de um derivado deste, que pode ser produzido mais facilmente em grandes quantidades, o óxido de grafeno (*GO-graphene oxide*). Este derivado consiste em grafeno funcionalizado, principalmente por grupos epóxi e hidroxila [10]. Este material é, em geral, sintetizado pelo método de Hummers, ou uma variação deste [11]. Os grupos funcionais fazem com que este novo material possua características distintas do grafeno puro [8]. Tais grupamentos podem ainda ser retirados através de diversos processos térmicos, químicos e vários outros [12]. Com a retirada dos grupamentos funcionais busca-se o retorno das características próprias do grafeno puro. A literatura, todavia, recomenda que o material produzido desta maneira receba a nomenclatura de óxido de grafeno reduzido (*rGO-reduced graphene oxide*) [8].

A rota de redução química se mostra atrativa devido a sua simplicidade de produção e baixo custo dos equipamentos [12]. O produto mais eficiente para tal rota é a hidrazina. Entretanto tal produto é altamente tóxico ao meio ambiente e prejudicial para a saúde humana; tais características dificultam sua utilização em escala industrial e impede diversas aplicações, como seu uso em fármacos [13].

Tornou-se imperativo a busca por reduções químicas mais “verdes”, o uso do ácido ascórbico (AA), vitamina C, como agente redutor tem se mostrado altamente promissor. Esse material foi proposto como agente de redução em 2010 por grupos independentes [14-16]. Além da alta eficiência em redução, o AA é ecológico e não causa nenhum mal ao ser humano. Por ter sua estrutura química formada apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio, o AA não acarreta risco de inserção de um heteroátomo no rGO [13].

Este trabalho tem como objetivo comparar o GO e o rGO produzidos por meio de diferentes técnicas: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman, as quais são complementares, como aqui mostrado. A primeira análise revela sua distância interplanar, sendo o valor de tal distância diretamente ligado ao seu nível de oxidação e, portanto, útil para analisar o surgimento ou perda dos grupos funcionais [17]. A segunda fornece dados sobre a morfologia do material, sendo assim útil para analisar a separação das camadas bem como a eficiência da etapa de lavagem. A terceira análise fornece uma relação entre as bandas de absorção pertencentes ao carbono sp^2 e sp^3 , sendo

respectivamente chamadas de G e D; assim, espera-se que após a redução haja um incremento relativo da banda G [18].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dispersão de GO foi produzida baseando-se na modificação do método de Hummers usada por Rourke [19]. Brevemente, ao grafite em flocos Graflake 99550, fornecido pela empresa Nacional de Grafite, foram adicionados ácido sulfúrico concentrado e nitrato de potássio (etapa de intercalação), sendo misturados com o auxílio de um agitador magnético. Posteriormente foi adicionado permanganato de potássio para dar início a etapa de oxidação, que perdurou sete dias.

Com o objetivo de se iniciar a esfoliação, foi adicionado ácido sulfúrico diluído a 5%. A adição deste ácido foi feita de maneira paulatina, levando cerca de uma hora, com auxílio de um funil de separação. A mistura foi então agitada por três horas.

Continuando a etapa de esfoliação, foram utilizados peróxido de hidrogênio e água ultrapura para, respectivamente, parar as reações residuais e esfoliar definitivamente o material.

Finalizada a etapa de esfoliação, ainda foi necessária uma etapa de lavagem da solução para retirada do excesso de reagentes. Tal etapa foi realizada por meio de centrifugações a 9500 rpm, sendo realizadas 12 lavagens do material junto a uma solução de ácido sulfúrico diluído e peróxido de hidrogênio e 4 lavagens com água ultrapura.

Para redução do óxido de grafeno, este foi diluído para uma concentração de aproximadamente 1,8 mg/ml, sendo então misturado com poliestireno sulfonado (PSS), cuja função é atuar como dispersante para evitar agregação do GO após a redução, em uma proporção de massa PSS:GO = 10:1, seguido por 15 minutos de agitação magnética. AA foi acrescido à mistura em proporção de massa AA:GO=7:1, seguido de mais 15 minutos de agitação magnética. Para auxiliar na redução convém aumentar o valor do pH para aproximadamente 10 [13]; tal ação foi feita ao se gotejar amônia na mistura enquanto o valor do pH era monitorado. A solução foi então selada e levada ao forno com temperatura de 80°C por 72 horas. Por fim foram realizadas 9 lavagens a 20.000 rpm para retirar o excesso dos reagentes e do polímero dispersante.

Os difratogramas foram gerados no Laboratório de Difração de Raios X do CPRM, utilizando um tubo com fonte de CuK α ($\lambda = 0,154$ nm). A partir dos difratogramas é possível obter a distância interplanar por meio da lei de Bragg (Equação 1).

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (1)$$

As análises por MEV foram realizadas no IME através de um equipamento com fonte de emissão de campo (Field Emission Gun, MEV-FEG, da marca FEI e modelo QUANTA FEG 250). A ER foi feita na PUC utilizando um laser de comprimento de onda 473 nm; ao se integrar a área abaixo das curvas D e G é possível inferir sobre a quantidade relativa de carbono sp³; quanto maior a relação entre elas maior será tal quantidade

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da DRX da amostra de GO, Figura 1, observa-se que o pico relativo a (002), pico característico do material [17], surge com altura máxima na posição 2 θ igual a 7,3755°, o que, pela lei de Bragg, irá corresponder a uma distância interplanar de 1,199 nm.

O grafeno e o grafite possuem distâncias interplanares de aproximadamente 0,34 nm, já o GO ou grafite oxidado possui uma distância interplanar de 0,7 nm ou superior, dependendo do nível de oxidação. Assim o difratograma do GO mostra que a oxidação, que é devida principalmente ao permanganato de potássio utilizado na variação do método de Hummers [20], foi realizada com sucesso.

Após a redução foi realizada uma nova análise de DRX do material; tal análise possui dificuldades observacionais pois a redução, em geral, resulta em material ainda mais esfoliado, em sua maioria monocamadas, dificultando a difração. Assim a intensidade dos picos cai e tende a se confundir com o ruído; contudo, pode-se perceber no difratograma do rGO o pico referente ao plano (002). Tal pico, que encontra-se na posição 2θ igual a $7,375^\circ$ no GO, foi deslocado para $17,813^\circ$ no rGO, indicando uma diminuição da distância entre camadas, sendo a nova distância de 0,497 nm, conforme a lei de Bragg, e é atribuída a retirada dos grupos funcionais, o que demonstra que efetivamente houve redução.

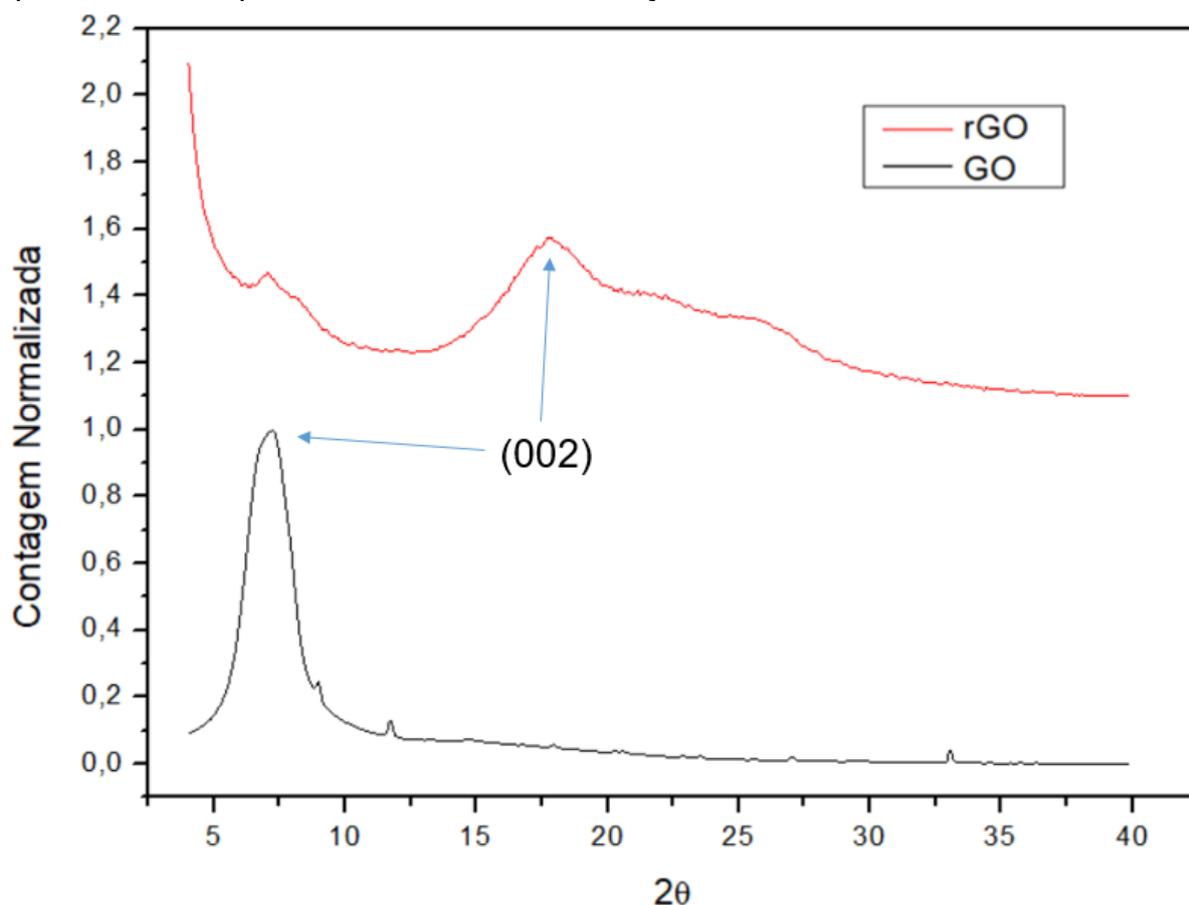


Figura 1. Difratograma normalizado do GO e rGO.

Apesar de a DRX do GO mostrar a eficiência da oxidação, o mesmo não traz um resultado direto sobre a etapa de esfoliação, ou seja, o difratograma poderia representar tanto GO quanto óxido de grafite. Para que tal dúvida seja esclarecida recorre-se ao MEV.

As imagens do GO, conforme Figura 2, geradas por MEV, mostram as folhas muito bem definidas e de alta transparência, deixando nítida a eficiência da esfoliação. O fato de haver folhas dobradas significa que existem camadas flexíveis, características do GO. Após a etapa de redução o material resultante passou por 9 lavagens, a fim de retirar o excesso de PSS, sendo que o dispersante não é observado na imagem por MEV.

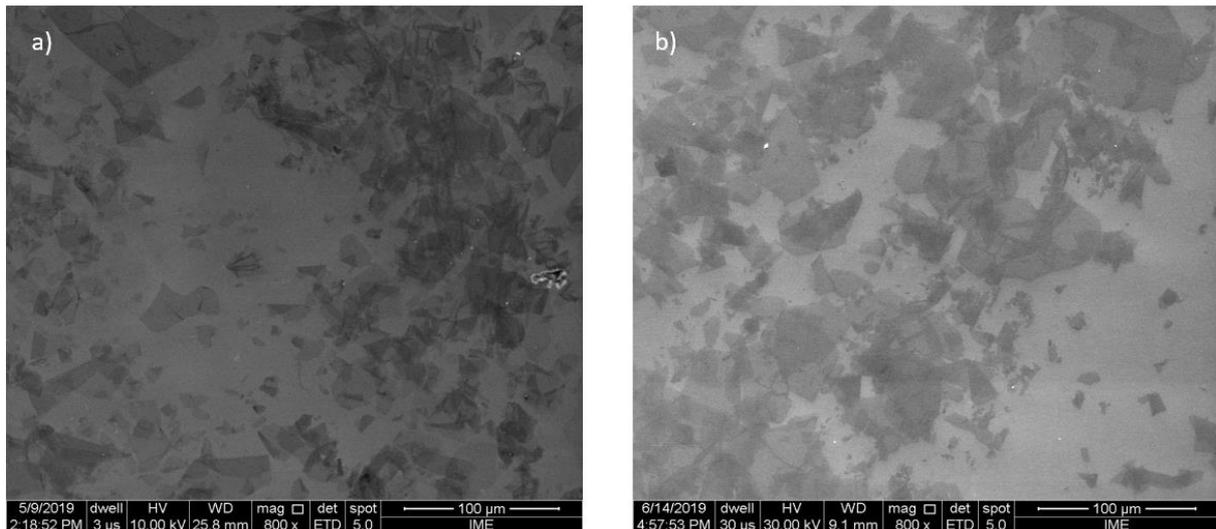


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura: (a) GO e (b) rGO.

A espectroscopia Raman do GO e do rGO mostram claramente as bandas D e G características destes materiais, conforme indicado na Figura 3.

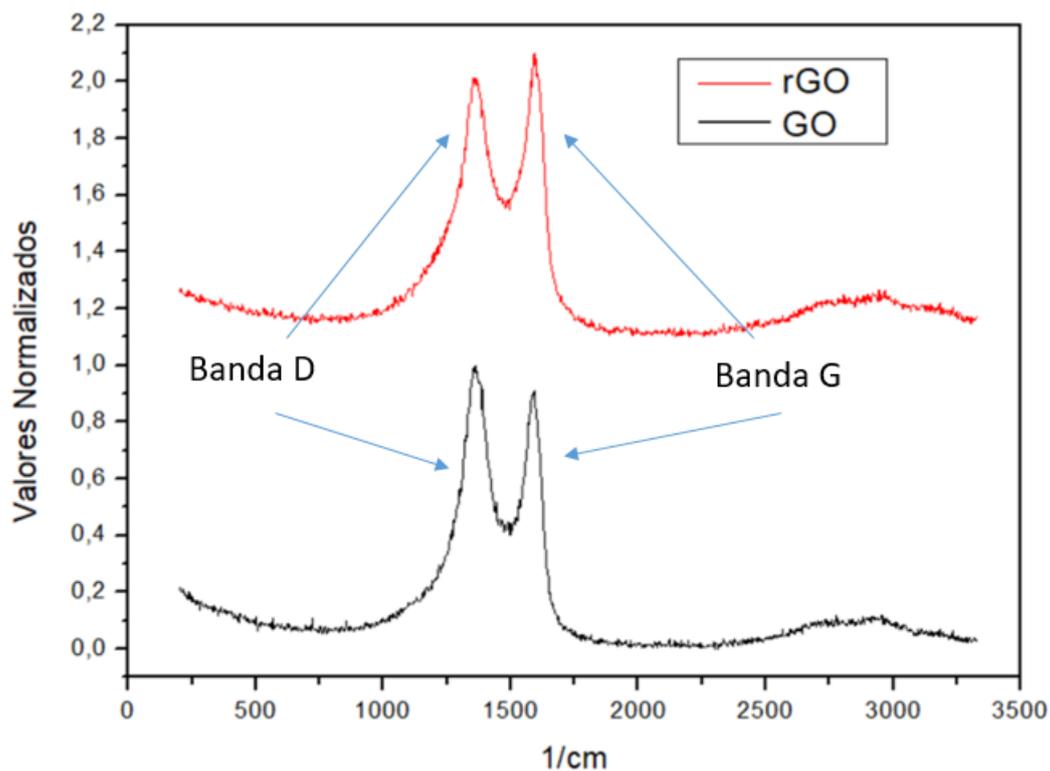


Figura 3. Espectro Raman normalizado do GO e rGO

Os espectrogramas foram individualmente analisados por meio da deconvolução das bandas e o cálculo de suas áreas, conforme Figura 4, para então obter-se a relação I_D/I_G , sendo de 1,76 para o GO e 1,62 para o rGO. A redução da relação das bandas indica redução relativa no número de átomos de carbono com hibridização sp^3 .

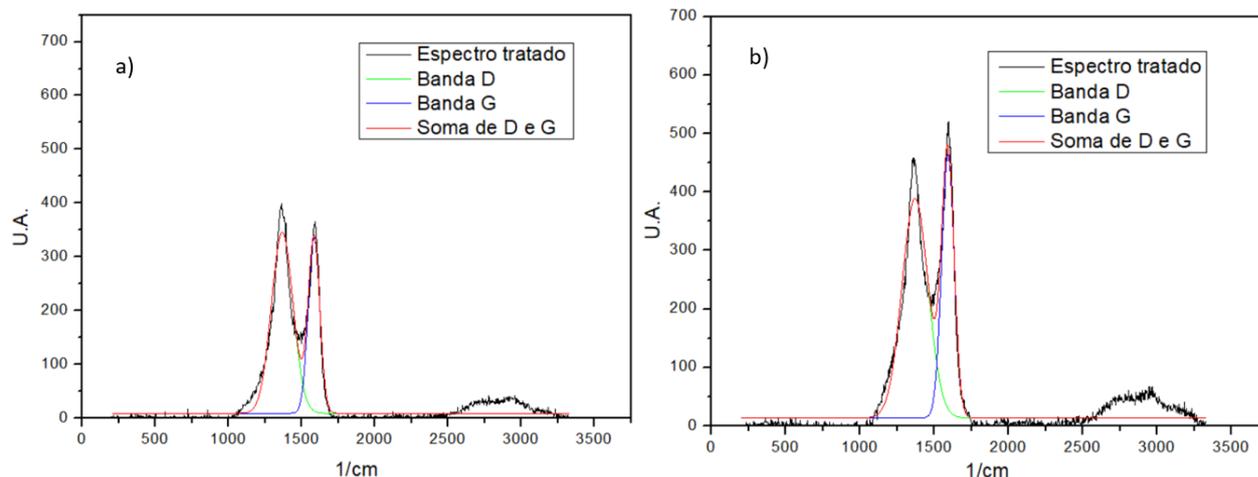


Figura 4. Deconvolução das bandas D e G para cálculo de área das bandas D e G.

A tabela 1 resume os resultados obtidos por DRX e ER, que confirmam a redução do GO.

Tabela 1. Comparação do GO e rGO a partir das análises por DRX e ER.

| | GO | rGO |
|------------------------------------|-------|-------|
| d (nm) | 1,199 | 0,497 |
| I_D/I_G | 1,76 | 1,62 |

4 Conclusões

Com base nas análises por DRX e MEV do GO pode-se constatar que a oxidação e esfoliação foram eficientes. Ao se comparar as mesmas análises com os resultados do rGO, observa-se a redução de distância interplanar.

A comparação das ERs do GO e do rGO mostram uma grafitação do segundo em relação ao primeiro, corroborando assim com os resultados do DRX, e confirmando a restauração da hibridização sp^2 .

Por fim, conclui-se que as técnicas de DRX, MEV e ER são complementares entre si na análise de GO e rGO.

Agradecimentos

Os autores são gratos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro, à empresa Nacional de Grafite pelo fornecimento do grafite, ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), ao Núcleo Multidisciplinar de Pesquisas em Biologia (NUMPEX-BIO), à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) pelo apoio experimental.

REFERÊNCIAS

- 1 Geim, A.; Novoselov, K. The rise of graphene. *Nature*. 2007; v (6): 183-191.

- 2 Liu, G. et al. Graphene-based membranes. *Chemical Society Reviews*. 2015; v (44) : 5016-5030.
- 3 Song, Yi. et al. Visibly-Transparent Organic Solar Cells on Flexible Substrates with All-Graphene Electrodes. *Advanced Energy Materials*. 2016; v (6): 1-8
- 4 Kenry. et al. When Stem Cells Meet Graphene: Opportunities and Challenges in Regenerative Medicine. *Biomaterials*. 2017.
- 5 Shamsaei, E. et al. Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review. *Construction and Building Materials*. 2018; v (183); 642-660.
- 6 Najafabadi, A. T. Emerging applications of graphene and its derivatives in carbon Capture and conversion: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015; v (9410); 1515-1545.
- 7 Peña-Bahamonde, J.; et al. Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences. *Journal of Nanobiotechnology*. 2018; v (16); 75-91.
- 8 Bianco, A.; et al. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*. 2013;
- 9 European Commission. Graphene and Human Brain Project win largest research excellence award in history, as battle for sustained science funding continues. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-54_en.htm
Acessado em 20/06/2019
- 10 Dreyer, D. R.; et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. 2009; v (39); 228-240.
- 11 Muzyka, R.; et al. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods, 2017; v. (32) ; 15-20.
- 12 Pei, S.; Cheng, H. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012; v (50); 3210-3228.
- 13 Desilva, K. K. H. et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*. 2017; v (119); 190-199.
- 14 Fernandez-Merino, M. J.; et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010; v (114) ; 6426-6432.
- 15 Gao, J.; et al. Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chemistry of Materials*. 2010; v (22); 2213-2218.
- 16 Zhang, J.; et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*. 2010; v (46); 1112-1114.
- 17 Stobinski, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014; v (195) ; 145-154.
- 18 Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013; v. (8); 235-246.
- 19 Rourke J. P.; et al. The Real Graphene Oxide Revealed - Stripping the Oxidative Debris from the Graphene like Sheets. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011, v. (50); 3173 –3177.
- 20 Dimiev, A. M.; Tour, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. 2014; v (8); 3060-3068.