

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFOLHAS ÓXIDO DE GRAFENO COM GRUPO AMINOAugusto Henrique de Sousa Xavier¹ (IC), Maria Elena Leyva González¹¹Universidade Federal de Itajubá.**Palavras-chave:** óxido de grafeno, exfoliação eletroquímica, purificação eletroquímica**Introdução**

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono em duas dimensões, composta por uma única camada atômica disposta em uma malha cristalina plana com simetria hexagonal. Nessa matriz, cada átomo de carbono estabelece três ligações covalentes com átomos vizinhos por meio de orbitais híbridos do tipo sp^2 , resultando em uma rede contínua e planar. A hibridização sp^2 gera um extenso sistema de conjugação eletrônica, no qual os orbitais p não hibridizados permanecem ortogonais ao plano da estrutura, formando um campo de elétrons π deslocalizados, cuja densidade eletrônica compartilhada em toda a superfície é responsável pelas características químicas e eletrônicas distintas do material (NOVOSELOV, 2004). Há diferentes formas de obtenção. Para obtenção em massa, a mais utilizada é a via química, que consiste em oxidação grafite, esfoliação e redução.

A exfoliação eletroquímica é uma via mais simples, que utiliza reagentes menos agressivos e consiste na utilização de um eletrodo de grafite no anodo, sendo oxidado na presença de ácido. A via eletroquímica permite obter GO com baixo teor de oxidação e exfoliar em nanoplacas. Porém, o GO obtido por esta via apresenta um elevado valor de impureza de grafite no produto final (LIU et al., 2019).

O objetivo do presente trabalho é a síntese e caracterização do GO obtido por via eletroquímica e separação da impureza grafite por via eletroquímica, com a finalidade de otimizar o processo de funcionalização do GO.

Metodologia

Uma célula eletrolítica de anodo de grafite e o catodo de platina, contendo um eletrólito de ácido sulfúrico 0,5 M foi produzida, para a geração de óxido de grafeno foi aplicada uma tensão de 2 V, e a tensão foi elevada gradativamente numa taxa de aproximadamente 1V/min⁻¹, atingindo um valor máximo de 10 V, o qual se manteve por 12 minutos. A corrente do sistema foi regulada para 2,5 A e a temperatura se estabilizou em 54°C, depois de 12 minutos a fonte de tensão foi desligada e foi permitida

a solução esfriar e no dia seguinte a solução foi filtrada e o sólido obtido seco na estufa e em seguida no dessecador.

Para a separação da impureza do grafite do produto óxido grafeno (GO), foram utilizados dois eletrodos de vidro ITO, que foram submersos em uma suspensão de GO (0,01g) em cerca de 50mL de uma solução de poliglicerol (0,1330g) em água. Separação e deposição do GO no vidro foi imediata quando se aplicou uma tensão de 20 V entre os eletrodos.

A caracterização do produto obtido na exfoliação eletroquímica do grafite foi a Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difratometria de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para obter o espectro FTIR foi preparada uma KBr com o pó de GO. O espectro é apresentado na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} e corresponde ao valor médio de 32 varreduras com resolução de 8 cm^{-1} . O DRX foi obtido no difratômetro de raios X, Malvern Panalytical, mod. X'Pert PRO, fonte de radiação, λ (Cu $K\alpha$) = 1,54 Å, operando a 40 Kv, com corrente de 40 mA e monocromador de grafite, foi utilizado para coletar os difratogramas a temperatura ambiente, 25 °C, das amostras em formato de pó e sobre o vidro ITO. O ângulo de varredura (2θ) utilizado foi de 5° a 90° com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2,0 s/passo O MEV foi realizado no microscópio eletrônico Zeiss, mod. Eva MA 15, operando a 20 kV. O MEV foi usado acoplado com um sistema de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), permitindo a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes na sua superfície da amostra. As amostras na forma de pó foram fixadas em fita de carbono dupla face e não foi recoberta com ouro.

Resultados e discussão

A Fig.1 mostra o espectro FTIR do óxido de grafeno. No espectro observamos as vibrações de ligações características do GO, primeiramente a vibração de estiramento da ligação H-O em 3442 cm^{-1} . A vibração de estiramento em 1641 cm^{-1} corresponde à ligação vinílica C=C. A vibração de estiramento em 1566 cm^{-1} é

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

atribuída às ligações C-C conjugadas do anel aromático. A vibração de estiramento em 1074cm^{-1} corresponde à ligação C-OH.

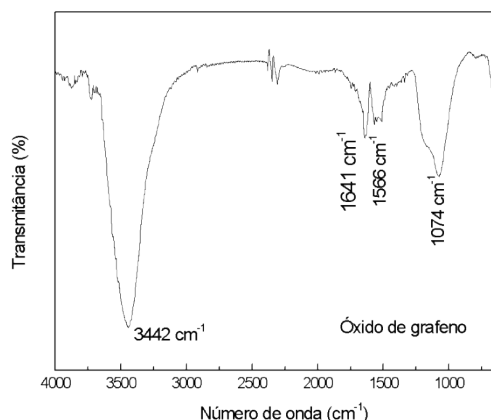


Figura 1 – FTIR GO

A Fig. 2 mostra o padrão DRX da amostra de GO obtida a partir da exfoliação eletroquímica do grafite. O pico de difração de GO em torno de 2θ próximo de 10° , não se observa. Porém se observa uma banda alargada centrada em $2\theta \sim 21,5^\circ$ que é atribuída às folhas empilhadas de óxido de grafeno com baixo teor de oxidação. A $2\theta \sim 26,5^\circ$ se observa um resíduo de grafite. Mostrando que o produto da exfoliação eletroquímica do grafite é óxido de grafeno de baixo grau de oxidação e grafite.

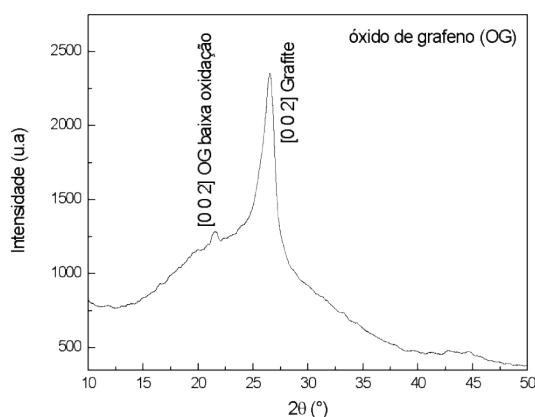


Figura 2 – DRX GO

Para calcular a distância interplanar (d) dos planos cristalinos [0 0 2] do grafite e do GO usamos a lei de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$. Onde $n = 1$ é a ordem de difração, λ

o comprimento da radiação incidente, θ ângulo de difração. A partir da equação de Scherrer $D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$ ($k \sim 0,9$ é uma constante e β é a largura total do pico de difração na metade do seu máximo) calculamos a altura ou espessura do domínio cristalino. A razão entre a espessura (D) e distância interplanar (d) nos fornece o número (n) de nanocamadas de grafeno empilhadas. Os valores calculados, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros da lei de Bragg e equação de Scherrer obtidos dos planos de difração

Pico 2θ (°)	β (rad)	d (nm)	D (nm)	n
21,5	0,14	0,41	0,97	2
26,5	0,03	0,34	4,08	12

A distância interplanar do grafite $0,34\text{nm}$ confirma a estrutura gráfica mantida. A maior distância interplanar no GO confirma a separação das nanofolhas, já o empilhamento de $n=2$ folhas, nos permite assegurar que aconteceu a exfoliação.

A Figura 4 mostra o DRX realizado sobre a lâmina de vidro ITO, do material separado durante a eletrolise do produto da exfoliação eletroquímica. O vidro ITO é constituído por 90% em peso de óxido de índio (III) (In_2O_3) e 10% óxido de estanho (SnO_2) (SOON WEE HO, 2016). Os picos de difração sinalados como * são do vidro ITO. O pico de grafite em $26,5^\circ$, é quase completamente eliminado. O plano de difração do grafeno com baixo teor de oxidação desloca seu centro para $25,6^\circ$, apresentando um valor de $\beta = 0,22$ rad. Portanto, $d = 0,35$ nm e $D = 0,66$ nm, sendo $n = 1,88$.

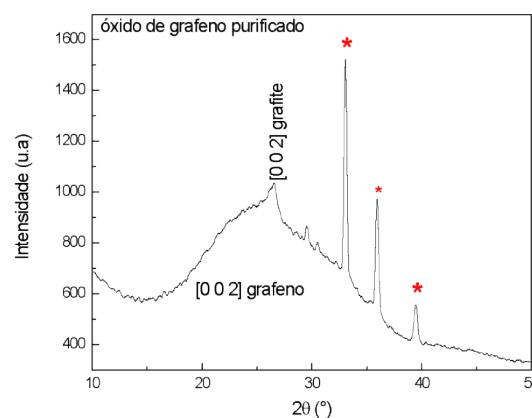


Figura 3 – GO purificado DRX

A Fi.4 mostra a micrografia MEV do produto da

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

exfoliação eletroquímica do grafite. A imagem mostra as folhas de óxido de grafeno empilhadas, a diferença na densidade de empilhamento se dá pelo fato de ter uma mistura de grafite e grafeno. O grafite apresenta um empilhamento >12 folhas e, o GO um empilhamento ~ 2 folhas, como calculado pelos dados de DRX.

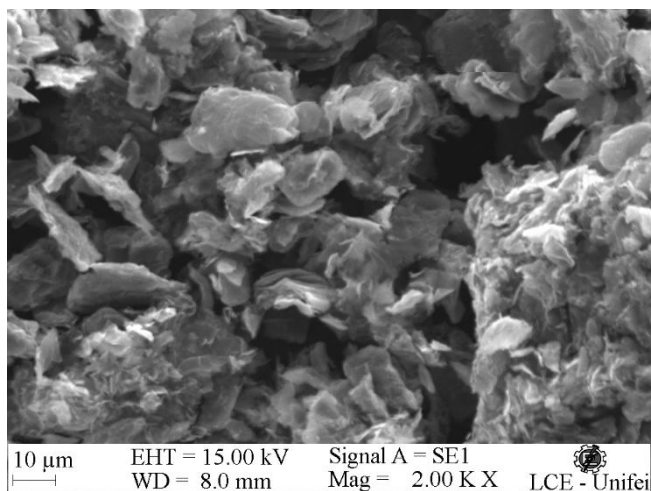


Figura 4 – MEV GO

A Figura 5 mostra a micrografia de MEV das nanofolhas de GO depositadas sobre a superfície de vidro ITO. Na imagem se observa que o óxido de grafeno se apresenta de maneira geral com uma morfologia de camadas superpostas umas sobre outras. As nanofolhas não cobriram toda a superfície do vidro, pois o tempo do experimento foi breve e, o objetivo do mesmo era comprar a separação do óxido de grafeno do grafite.

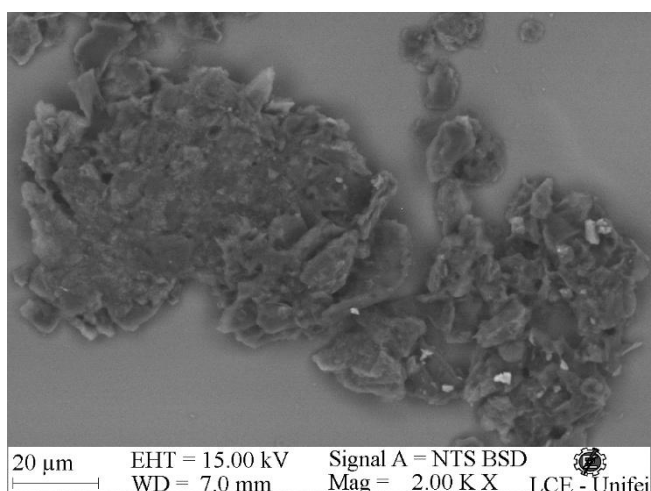


Figura 5 – MEV GO purificado

Conclusões

A exfoliação eletroquímica de grafite mostrou ser uma técnica simples e limpa para a obtenção de óxido de grafeno com baixo teor de oxidação. A eletrolise mostrou ser uma técnica de purificação eficiente. Permitindo a eletrodeposição em meio aquoso do óxido de grafeno, desde uma dispersão de GO e grafite. O produto final de óxido de grafeno, após a purificação, pode ser utilizado para funcionalização com grupos funcionais amino.

Agradecimentos

Agradecimentos à UNIFEI pela oportunidade, ao Laboratório de Alta Tensão (LAT) pela infraestrutura para desenvolver o projeto e ao laboratório de caracterização estrutural (LCE) pelo auxílio na caracterização dos produtos obtidos.

Referências

1. NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.
2. LIU, F. et al. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, v. 1, n. 2, p. 173–199, 17 out. 2019.
3. SOON WEE HO. A Review on Thin Films on Indium Tin Oxide Coated Glass Substrate. v. 28, n. 3, p. 469–472, 1 jan. 2016.