

ESTUDO DA POLICONDENSAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADASMateus Felipe de Brito Silva ¹ (IC), Maria Elena Leyva González¹¹Universidade Federal de Itajubá.**Palavras-chave:** óxido de grafeno, óxido de grafeno funcionalizado, grupos carbamato, policondensação.**Introdução**

O grafeno é uma substância alotrópica do carbono, caracterizada por ser uma monocamada atômica bidimensional. Sua estrutura consiste em átomos de carbono dispostos em uma rede cristalina hexagonal, formando uma folha de espessura de apenas um átomo.

Para sua obtenção, existem diferentes métodos. Para obtenção em massa, o mais utilizado é o método químico: primeiramente, o grafite é oxidado a fim de separar suas camadas, resultando em óxido de grafite. Tal produto, então, é esfoliado (geralmente por ultrassom ou agitação), separando suas camadas e formando óxido de grafeno (OG) ¹.

A esfoliação eletroquímica é uma via mais simples e limpa para a produção de óxido de grafeno ². Diferentemente de métodos químicos que usam reagentes agressivos, essa técnica é mais segura para o ambiente. O processo ocorre ao se usar um eletrodo de grafite como ânodo em uma solução ácida, onde a corrente elétrica causa a oxidação e separação das camadas do grafite. O resultado são nanoplaquetas de óxido de grafeno de alta qualidade, que possuem um baixo nível de oxidação, o que preserva mais as propriedades eletrônicas do material, tornando-o ideal para diversas aplicações tecnológicas.

A funcionalização de OG é de grande importância, levando em consideração o aumento na eficiência de sua aplicação ³. Uma das possibilidades, é a funcionalização com grupos amino, expandindo o potencial do grafeno para diversas áreas, principalmente aquelas que exigem interações específicas ou melhor dispersibilidade.

O objetivo do presente trabalho é o estudo da funcionalização do grafeno com grupos amino, de sua caracterização e de sua possível aplicação como comonomero na reação de policondensação com nanofolhas de óxido de grafeno.

Metodologia

Primeiramente, foi preparado uma dispersão homogênea de óxido de grafeno (OG) em dimetilsulfóxido (DMSO). A dispersão 29,22 mg/mL de OG em DMSO foi mantida em ultrassom por 1,5h para garantir a completa esfoliação e dispersão das nanofolhas. Em seguida, foi adicionada ureia em uma razão uréia/DMSO de 64,85 mg/mL. A dispersão GO/uréia/DMSO foi mantida sob ultrassom até a completa dissolução da ureia. Finalmente a reação foi mantida por duas horas sob agitação magnética e temperatura de 140°C. Para finalizar, o material funcionalizado foi separado por filtração, e purificado pela lavagem sucessiva com etanol para remover todo o solvente e a ureia que não reagiu.

Para caracterizar o produto obtido da reação de funcionalização usamos as seguintes técnicas. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção dos espectros FTIR as amostras foram preparadas em pastilha de KBr. Os espectros apresentados na faixa de 650 a 4000 cm⁻¹ correspondem ao valor médio de 32 varreduras com resolução de 8 cm⁻¹. O DRX foi feito no difratômetro de raios X, Malvern Panalytical, mod. X'Pert PRO, fonte de radiação, λ (Cu K α) = 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. O ângulo de varredura (2θ) utilizado foi de 5° a 90° com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2,0 s/passos. 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 foram recobertas com ouro.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos na caracterização, alinhados à constatação de liberação de amônia durante o aquecimento da mistura, confirmaram o produto funcionalizado obtido. A ureia se descompõe em amônia (NH_3) e ácido isocianico ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$)⁴. O ácido isocianico em equilíbrio com o ácido cianico ($\text{N}=\text{C}=\text{OH}$) reagem com o grupo hidroxila ($-\text{OH}$) do óxido de grafeno, formando o grupo carbamato ($\sim\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$) no plano basal do óxido de grafeno.

A Figura 1 mostra o espectro FTIR do óxido de grafeno funcionalizado f-OG, a banda de estiramento N-H se superpõe com a banda de estiramento O-H. Portanto, a banda em 3439 cm^{-1} não nos permite confirmar a presença dos grupos NH_2 . Porém, a banda de vibração de estiramento C-O(H) no óxido de grafeno aparece em torno de 1074 cm^{-1} . No espectro da Figura 1, se observa uma banda de estiramento em 1043 cm^{-1} , que corresponde à vibração éter $-\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ do grupo carbamato, confirmando a funcionalização dos grupos $-\text{OH}$ do OG.

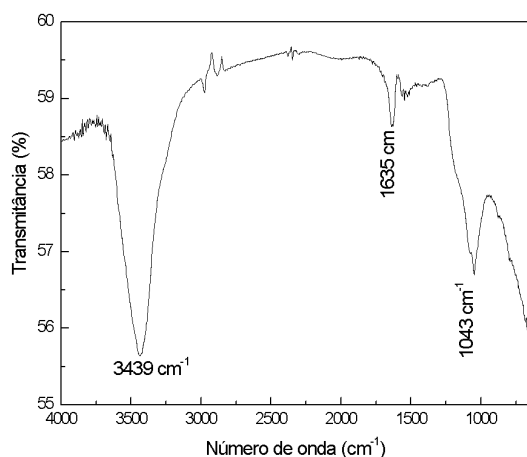


Figura 1. FTIR f-OG

A Figura 2 mostra o espectro DRX do f-OG no qual os picos de difração em 2θ igual a 26° e 54° correspondem ao grafite e, 2θ igual $42,4^\circ$ e $44,4^\circ$ são atribuídos a difração do grafeno. A partir da lei de Bragg $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, onde n é a ordem de difração (geralmente $n=1$), λ o comprimento da radiação incidente, θ ângulo de difração, podemos calcular a distância interplanar (d) dos planos cristalinos $[hkl]$ do grafite $[0\ 0\ 2]$ e grafeno $[1\ 0]$. Usando a equação de Scherrer $D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$, onde k é a constante de Scherrer, λ é o comprimento da

radiação, β é a largura total do pico de difração na metade do seu máximo e θ é o ângulo de Bragg, calculamos a espessura dos domínios cristalinos⁵. Na equação de Scherrer para a determinar a altura usamos $k=0,9$.

Para o plano cristalino $[0\ 0\ 2]$ foi encontrado o valor de $\beta=1,8$ rad, portanto $d=3,4$ nm; $D=5,4$ nm, e, conseqüentemente, o número de camadas empilhadas é igual a $D/d=13$. Geralmente o grafite apresenta um empilhamento maior que o observado, o que confirma que a reação de GO com a uréia promoveu a esfoliação. Porém, não podemos dizer que estes cristais correspondem a grafeno, considerando que para isso, o número de camadas empilhadas deve ser menor que 10. Para os cristais bidimensionais no plano cristalino $[1\ 0]$, calculamos pela equação de Scherrer usando $k=1,84$ (constante de Warren) e $\beta=0,047$ rad, o tamanho das nanoplacas de grafeno sendo igual a $3,15$ nm.

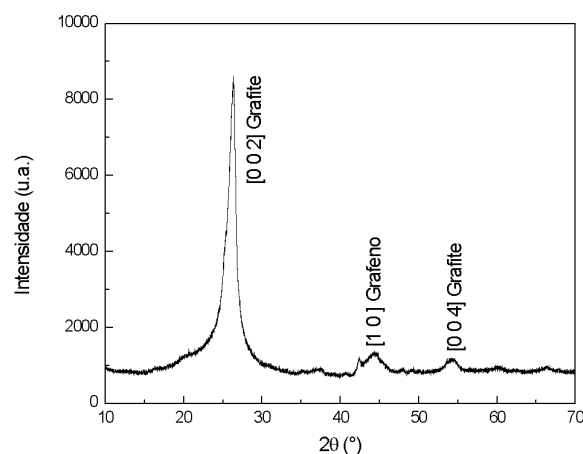


Figura 2. DRX f-OG

A Figura 3 representa a micrografia MEV da amostra de f-OG. A micrografia mostra uma superfície heterogênea de monólitos e folhas de f-OG. Portanto, a imagem corresponde com o espectro de DRX, onde foram observados dois domínios cristalinos. Acreditamos que a morfologia semelhante a monólitos seja relativa a blocos constituídos de camadas empilhadas, e, as folhas de f-OG correspondem ao material esfoliado.

Para a análise de EDS usamos uma região da micrografia 4, amplificada 5000X e escolhemos 3 regiões de diferente morfologia. A Região 1 corresponde a folhas de f-GO e a região 2 e 3 corresponde a blocos empilhados. A Tabela 1 mostra o mapeamento dos

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

átomos de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) na superfície da amostra nas regiões escolhidas. O EDS confirma a funcionalização, aparecendo nitrogênio nas três regiões. Também se observa que a região de maior teor de oxigênio foi a região de maior funcionalização, o que é esperado, sendo que o ácido isociânico se liga ao oxigênio do grupo -OH, para formar o grupo carbamato.

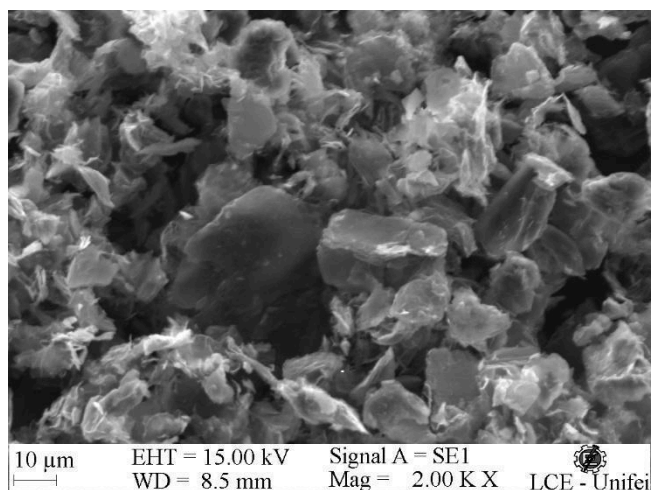


Figura 3. MEV f-GO

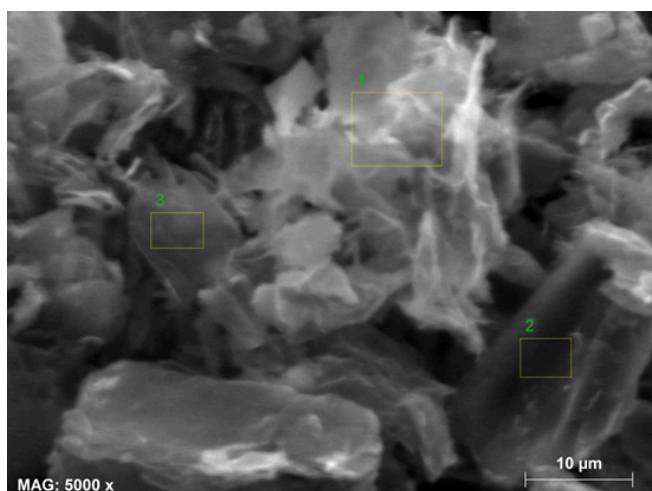


Figura 4. MEV-EDS

Tabela 1. Composição elementar (% em peso).

R	% em peso ± erro		
	C	O	N
1	74,79 ± 10,20	19,18 ± 4,30	6,03 ± 2,84
2	82,16 ± 10,73	11,06 ± 2,51	6,04 ± 2,50
3	67,05 ± 10,73	25,06 ± 6,53	7,88 ± 4,48

Conclusões

A funcionalização do produto obtido com grupos carbamato foi confirmada por FTIR, pela banda éter em 1043 cm^{-1} . O DRX mostrou que o grafite foi esfoliado durante a funcionalização, mantendo um empilhamento de 13 folhas. Dessa forma, conclui-se que, mudando as condições da síntese, poderia se aumentar o grau de esfoliação, e, conseqüentemente, o grau de funcionalização.

Além disso, a funcionalização foi confirmada pela análise de MEV-EDS. Os grupos funcionais carbamato inseridos nas nanofolhas de óxido de grafeno podem ser incorporadas, por meio de reação de policondensação em uma matriz polimérica.

Agradecimentos

Agradecimentos à UNIFEI pela oportunidade, ao Laboratório de Alta Tensão (LAT) pelo laboratório utilizado e, ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pelo auxílio na caracterização do produto obtido.

Referências

- SUN, Ling; FUGETSU, Bunshi. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, v. 109, p. 207-210, 2013.
- SHI, P. C. et al. Large-scale production of high-quality graphene sheets by a non-electrified electrochemical exfoliation method. *Carbon*, v. 126, p. 507-513, 2018.
- DAI, Liming. Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage. *Accounts of chemical research*, v. 46, n. 1, p. 31-42, 2013.
- TISCHER, Steffen et al. Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 30, p. 16785-16797, 2019.

⁵ PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.