

## NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO À TEMPERATURA AMBIENTE

FRANCISLEI SANTA ANNA SANTOS<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Msc. em Engenharia Química, UFBA, Salvador-BA, Fone: (71) 99978- 3702, francisleisantos@yahoo.com.br

Apresentado no  
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016  
29 de agosto a 1 de setembro de 2016 – Foz do Iguaçu, Brasil

**RESUMO:** As tecnologias convencionais de obtenção do óxido de grafeno (OG) são de baixo rendimento e baixa reprodutibilidade. O baixo rendimento aumenta o preço do produto final. O grama do OG chega a ser vendido por \$ 150 no mercado internacional. O alto preço do OG restringe as pesquisas aplicadas com esse material a poucos laboratórios especializados em nanotecnologia. O alto preço do óxido de grafeno e as limitações tecnológicas atuais inibem sua aplicação em larga escala pelas indústrias nacionais e estrangeiras. Objetiva-se por este trabalho, apresentar um novo processo de produção de óxido de grafeno (OG) a temperatura ambiente. O novo processo em patente é caracterizado pela oxirredução de uma substância rica em carbono a temperatura ambiente. A nova rota de processo pode ser usada para obtenção do OG nas escalas de laboratório e industrial. O produto obtido pela nova rota de processo de produção de OG foi caracterizado por Espectroscopia Raman, MEV, DRX e Microscopia Óptica. Os resultados mostram a formação de compostos do tipo grafíticos (característicos de OG) e carbono amorfo (aC).

**PALAVRAS-CHAVE:** óxido de grafeno, métodos de produção, carbono amorfo.

### NEW PROCESS FOR PRODUCTION OF GRAPHENE OXIDE AT ROOM TEMPERATURE

**ABSTRACT:** Conventional technologies for obtaining graphene oxide (OG) are low-income and low reproducibility. The low yield increases the price of the final product. Gram's OG comes to be sold for \$ 150 on the international market. The high price of OG restricts the applied research with this material a few specialized laboratories in nanotechnology. The high price of the graphene oxide and the current technology limitations inhibit its large-scale application of national industry and foreign. The objective for this work is to present a new graphene oxide production process (GL) at room temperature. The new process is characterized by the patent redox carbon-rich material at room temperature. The new process route can be used for obtaining GL on laboratory and industrial scale. The product obtained by the new route OG production process was characterized by Raman spectroscopy, SEM, XRD and optical microscopy. Results show the formation of graphitic compounds of the type (characteristic OG) and amorphous carbon (aC).

**KEYWORDS:** graphene oxide, production methods, amorphous carbon.

### INTRODUÇÃO

Atualmente, tem-se utilizado o termo grafeno de forma um pouco mais ampla, abrangendo não só o material original (formado por uma única folha com espessura monoatômica), mas também a uma família de materiais formados por duas, três, quatro folhas de grafeno empilhadas de forma organizada cujas propriedades são diferentes entre si, devido às diferentes interações entre as várias folhas em cada estrutura (Mehl, 2014). O óxido de grafeno reduzido ou simplesmente grafeno, como é mais conhecido atualmente, foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado, com seu longo sistema p conjugado, onde os elétrons estão confinados em duas dimensões, o que confere propriedades excepcionais (Zarbine *et al.*, 2013) tais como condutividade elétrica, resistência mecânica, leveza entre outras peculiaridades que diversificam a sua aplicação.

O grafeno é o alótropo mais novo da família do carbono ao lado do diamante e do carbono amorfo. O grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, através de sucessivas etapas

de PEELING de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva. O trabalho rendeu o prêmio Nobel de física de 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester. (Zarbine *et al.*, 2013). Outro método muito difundido de obtenção do grafeno a partir do grafite se chama ESFOLIAÇÃO QUÍMICA, onde procura enfraquecer as ligações que unem as folhas de grafeno. Existem mais de uma rota de processo estudada por vários pesquisadores, porém a mais conhecida usa o grafite natural como substância rica em carbono. Esse grafite é aquecido em solução ácida, ( $H_2SO_4$ , HCl entre outros) e ainda utilizando-se do recurso de micro-ondas para produzir o óxido de grafite. Este óxido, já com as folhas de grafeno distanciadas umas das outras, é lavado com água deionizada e submetido a um processo de esfoliação (separação das folhas) utilizando-se ultrassom ou a expansão térmica. Formando assim, o óxido de grafeno que pode ser reduzido com hidrazina para obtenção do grafeno ou óxido de grafeno reduzido. Neste método, o grafeno é submetido a um processo agressivo que acaba provocando vários defeitos na estrutura molecular. Os defeitos inviabilizam a produção do grafeno em larga escala além de diminuir a qualidade desejada através da ESFOLIAÇÃO QUÍMICA.

As rotas apresentadas acima são de baixo rendimento e alto impacto ambiental pela extração do grafite natural obtido pelo processo de extração mineral. Outra forma de obter o grafite que é através do processo CVD (*Carbon Vapour Deposition*). O CVD é um método que sintetiza o grafite a partir de gases ricos em carbono, em especial o etileno que é aquecido a 1400 °C em um forno especial. Nesta etapa, o grafeno se forma em filme único sobre um substrato metálico (cobre), porém ainda não se conseguiu produzir grafeno em larga escala com áreas maiores através do método CVD. Fato este que limita a reprodutibilidade do método em questão. Poucos países, por exemplo: EUA, China e Cingapura, produzem o óxido de grafeno em larga escala e comercializam a altos preços que variam de \$50 a \$250/ grama a depender da pureza. Esta realidade restringe as pesquisas aplicadas com esse material a poucos laboratórios no mundo e inibem os investimentos em inovação; apesar do comprovado potencial de impacto nos setores de energia, biomedicina, agricultura, industrial, eletrônicos, energias renováveis, ambiental, aeronáutico, aplicações médicas, têxteis. A importância desse material é proporcional ao alto número de patentes publicadas nos últimos anos.

Zarbin *et al.* (2013) afirma que o principal desafio ainda está no desenvolvimento de métodos massivos de produção de amostras de óxido de grafeno reduzido com qualidade estrutural, e com controle do número de camadas. Afirma Mehl (2014) que há um grande interesse no desenvolvimento de rotas de preparação do grafeno, que sejam viáveis do ponto de vista prático (com alto rendimento e pureza, com e boa qualidade estrutural) e economicamente viável.

Esse trabalho foi resultado do estudo individual sobre eletrólise, nanotecnologia e interação molecular que deram as bases teóricas para a construção do protótipo em funcionamento. O novo método brasileiro, cujo título da patente é “PRODUÇÃO de nanopartículas de carbono a temperatura ambiente” (BR 10 2016012475 1) foi denominado de “ROTA NHK” que neste trabalho foi usado para obtenção de OG. O destaque do novo método está na reprodutibilidade, na baixa emissão de poluentes e controle das etapas de produção. O objetivo desse trabalho é apresentar um novo processo de produção do óxido de grafeno a temperatura ambiente.

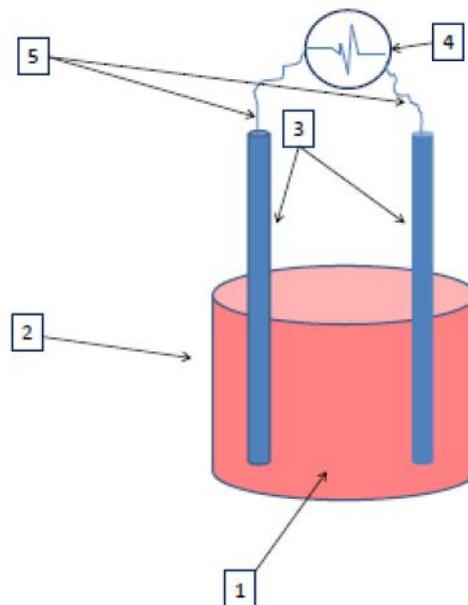
## **MATERIAL E MÉTODOS**

A substância rica em carbono usada neste novo processo de produção de óxido de grafeno foi o carbono natural; e constitui o eletrólito de uma célula eletrolítica onde será submetido aos processos de oxidação e redução. Os testes experimentais foram realizados em instalação adaptada a um laboratório que está, atualmente, localizado na cidade de Alagoinhas-BA. As pesquisas foram financiadas com recursos próprios.

O produto obtido pela “ROTA NHK”, foi analisado por espectroscopia Raman empregando-se um espectrômetro Raman Witec (Alpha 500), acoplado a um detector CCD Witec (modelo DV401A-BV-352) do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio óptico Witec (Carl Zeiss, Serien-Nr 334000409). Foi utilizada linha de excitação na região do infravermelho próximo em 785,0 nm de um laser de diodo (XTRA 00222, Toptica) e na região do visível em 532,0 nm de um laser de argônio (WiTec) e em 633,0 nm de um laser de hélio-neônio (Modelo 30584, Optics Inc.). Os espectros são resultado da média de dez espectros obtidos com tempo de integração de 1 s, utilizando-se rede de difração de 600 linhas/mm; lente de aumento de 100x (número de abertura 0,55, CF Plan).

A Figura 1 a seguir representa o novo método de obtenção de óxido de grafeno a temperatura ambiente. Onde mostra uma fonte rica em carbono natural (1), na concentração de 0,576g/ml que constitui o meio reacional. A carga positiva constitui o anodo (3) de prata onde ocorrerá a etapa de oxidação das partículas de carbono para obtenção do grafito oxidado em suspensão. Em paralelo, o outro eletrodo inerte (ex: Ag, Au) é alimentado com carga negativa e constitui o catodo (3) onde ocorrerá a reação de redução do grafito oxidado a óxido de grafeno reduzido em suspensão. Cada eletrodo é conectado por fios condutores de eletricidade (5) e são imersos no reator (2) de 30ml de capacidade com massa total de 15g aproximadamente. Uma fonte de energia elétrica (4) gera a diferença de potencial (ddp) necessário para o processo de oxirredução. O tempo de reação estimado para esse processo é de 9,0 min/ml de suspensão na CNTP em recipiente fechado, podendo variar em função da concentração. O óxido de grafeno quando exposto à luz excessiva sofre degradação. A Figura 1 representa o sistema da nova rota do processo em narrativa.

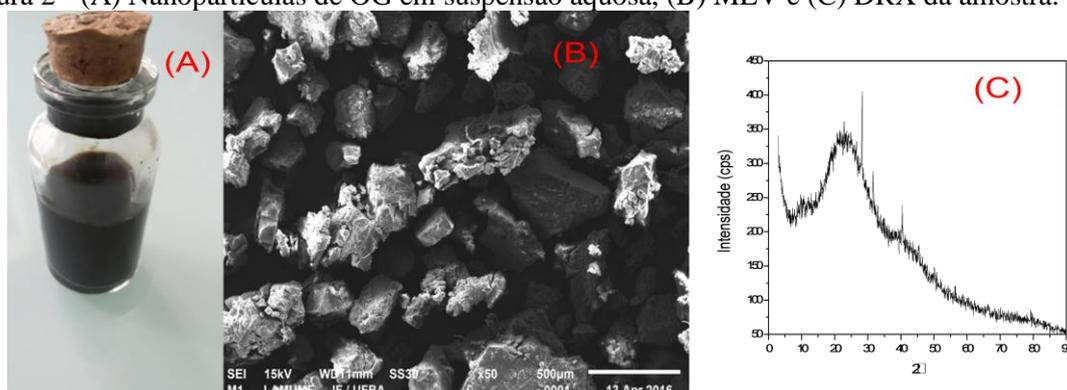
Figura 1 - ROTA NHK de produção de óxido de grafeno a temperatura ambiente.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

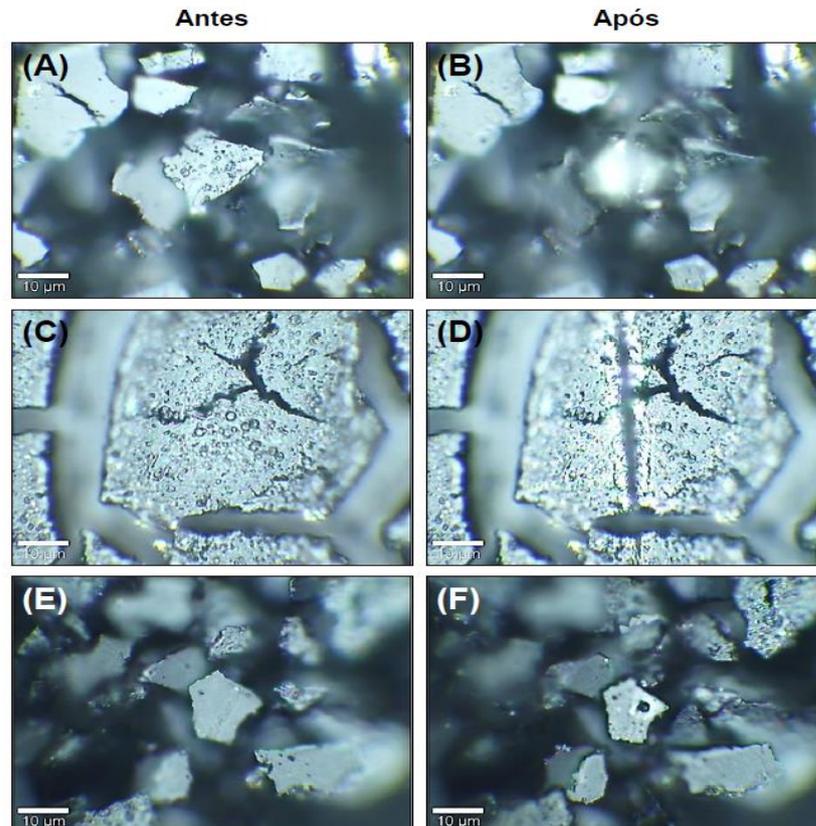
O novo processo de produção de óxido de grafeno é caracterizado pela reação redox na mistura reacional que origina a formação de nano partículas de óxido de grafeno em suspensão no reator que opera a temperatura ambiente. Toda a carga de carbono é convertida em alótropos. As vantagens são a redução do custo energético, redução na geração de resíduos, controle das etapas de produção e reprodutibilidade do processo. A Figura 2 mostra o produto final em suspensão aquosa (A) cuja concentração mássica do produto obtido foi de aproximadamente de 0,600 g/ml em suspensão, as imagens (B) e (C) são o MEV e o DRX do produto obtido pelo novo método.

Figura 2 - (A) Nanopartículas de OG em suspensão aquosa, (B) MEV e (C) DRX da amostra.



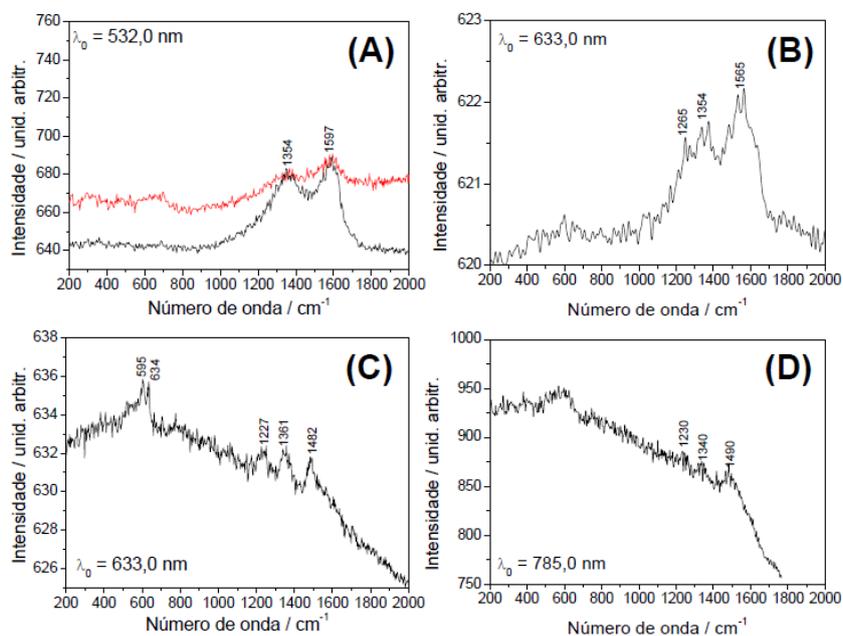
A respeito dos testes para caracterização por espectroscopia Raman da amostra de carbono verificou que amostra apresenta elevada sensibilidade às radiações empregadas, o que resulta em sua degradação durante a irradiação com laser, mesmo em potência mínima (Figura 3) indicando que a amostra é fotossensível e pode formar outros alótropos do carbono a exemplo do carbono amorfo.

Figura 3 - Imagens de microscopia óptica em aumento de 100x da Amostra de OG antes e após irradiação por laser para obtenção do espectro Raman nos comprimentos de onda (A) 532,0 nm, (B) 633,0 nm e (C) 785,0 nm.



Devido à sensibilidade da amostra, espectros Raman foram adquiridos com tempo curto de aquisição (50 ms) e 10 acumulações de maneira a diminuir o tempo de exposição à radiação do laser. Desta maneira, a qualidade dos espectros, razão sinal ruído, é baixa (Figura 4). O padrão espectral na página seguinte, para uma mesma radiação excitante, varia de acordo com o ponto de análise, indicando que a amostra não é homogênea (Figuras 4B e 4C) podendo conter óxido de grafeno e outros alótropos do carbono. Os espectros apresentados nas Figuras 4A e 4B apresentam duas bandas largas em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas podem ser atribuídas às bandas G e D de compostos  $\text{sp}^2$  de carbono como o óxido de grafeno, respectivamente (Dresselhaus *et al.*, 2010). Estas bandas também são observadas nos espectros de carbono amorfo (Marton *et al.*, 2013). Para os espectros nas radiações 532,0 nm e 633,0 nm (Figura 4A e 4B) a banda D ( $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ ) é mais intensa que a banda G ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ). Esta razão de intensidade está de acordo com aquela observada para compostos grafíticos, tais como óxidos de grafeno (Stankovich *et al.*, 2007). A elevada largura das bandas G e D indica a presença de carbono amorfo. Os compostos  $\text{sp}^2$  de carbono (grafite, OG, grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos) apresentam efeito Raman ressonante. No efeito Raman ressonante, a energia do fóton da radiação excitante é comparável ou mesmo coincidente com a energia de transição eletrônica da molécula em estudo (cromóforo). Neste caso, ocorre uma intensificação na ordem de  $10^5$  vezes das bandas associadas aos modos vibracionais do cromóforo. Por conta disso, não é possível afirmar, a partir dos espectros Raman, qual a proporção entre o óxido de grafeno e o carbono amorfo presentes na amostra analisada.

Figura 4 - Espectros Raman em diferentes pontos da Amostra de OG empregando-se as radiações excitantes (A) 532,0 nm (B) e (C) 633,0 nm e (D) 785,0 nm.



A amostra apresenta elevada sensibilidade ao laser empregado para caracterização por espectroscopia Raman. Os espectros Raman nas radiações excitante 532,0 nm e 633,0 nm apresentam bandas largas em aproximadamente 1350  $\text{cm}^{-1}$  e 1580  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a segunda mais intensa que a primeira. Tais resultados indicam que a amostra contém compostos do tipo gráfitico (característico do óxido de grafeno) e carbono amorfo, porém não permite determinar se as estruturas gráficas de óxido de grafeno estão presentes em elevada concentração na amostra devido ao efeito Raman ressonante. Este fato mostra a oportunidade de melhoria nas próximas etapas do nosso trabalho.

## CONCLUSÕES

O novo método produz óxido de grafeno à temperatura ambiente.

## AGRADECIMENTOS

- Deus pelos desafios que a vida impôs.
- Minha Família pelo apoio e confiança depositados neste trabalho.
- IF/UFBA e ao DEQ/UFMG pelas caracterizações do MEV e DRX respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- Dresselhaus, M.S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. Perspectives on carbono nanotubes and graphene Raman Spectroscopy. *Nano letters*, v. 10, p. 751-758, 2010.
- Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yong, D.; Piner, R.; Veldmakanni, A.; Juerg, I.; Tutuk, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S.; *Science*, p.324 e p.1312, 2009.
- Marton, M.; Vojs, M.; Zdravecká, E.; Himmerlich, M.; Haensel, T.; Krishock, S.; Michiniak, P.; Vesely, M.; Redhammer, R. Raman spectroscopy of amorphous carbono prepared by pulsed arc discharge in various gas mixture. *Journal of Spectroscopy*, v. 2013, 6p. 2013.
- Mehl, Hiany. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. *Quím. Nova*, vol.37, n.10, pp.1639-1645. 2014.
- Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Rouff, R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated grafite oxide. *Carbon*, v. 45, p. 1558-1565, 2007.
- Zarbin, Aldo J. G. e Oliveira, Marcela M.. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis?. *Quím. Nova*, vol.36, n.10, pp.1533-1539. 2013.