



## Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

AVILA, E. S.<sup>1</sup>; MELO, C. C. N.<sup>2</sup>; SAMPAIO, T. P.<sup>3</sup>; MACHADO, F. M.<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – Centro de Desenvolvimento Tecnológico/CDTec – Pelotas/RS, Graduanda em Engenharia de Materiais – elizetesouzadeavila@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – Centro de Desenvolvimento Tecnológico/CDTec – Pelotas/RS, Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais – caio12cnm@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – Centro de Desenvolvimento Tecnológico/CDTec – Pelotas/RS, Graduanda em Engenharia de Materiais – tanyse.sampaio@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – Centro de Desenvolvimento Tecnológico/CDTec – Pelotas/RS, Docente do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/PPGCEM – fernando.machado.machado80@gmail.com

**Palavras-chave:** método Hummers modificado, grafite precursor, esfoliação, redução química.

### Resumo

O presente trabalho apresenta a síntese via método Hummers de óxido de grafeno a partir de duas formas de grafites, em pó e em flakes. Ainda, é apresentada a redução química do óxido de grafeno produzido com a forma de grafite mais eficiente. Os grafites precursores, assim como os óxidos de grafeno e óxido de grafeno reduzido produzidos foram caracterizados através das técnicas de difração raios X e espectroscopia Raman. A rota de síntese utilizada se apresentou bastante eficiente, obtendo-se nanomateriais com alto grau de oxidação e esfoliação. No que diz respeito a forma do grafite precursor, o grafite em pó se mostrou mais indicado para a síntese de óxido de grafeno. Isso se deve, provavelmente, a maior facilidade nas etapas de oxidação e esfoliação do material. A partir das caracterizações, é possível verificar que o óxido de grafeno sintetizado com o pó de grafite possui boa qualidade. Ainda, a partir do óxido de grafeno oriundo do pó de grafite, foi possível obter óxido de grafeno reduzido utilizando borohidreto de sódio como redutor. Vale ressaltar que os nanomateriais aqui produzidos possuem grande potencial para aplicações como adsorventes no tratamento de efluentes contaminados com contaminantes emergentes.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

**Keywords:** modified Hummers method, precursor graphite, exfoliation, chemical reduction.

### Abstract

The present work presents the synthesis by Hummers method of graphene oxide from two forms of graphite: powder and flakes. In addition, the authors presented the chemical reduction of the graphene oxide produced with the most efficient graphite form. The precursor graphite, as well as the graphene oxide and reduced graphene oxide produced were characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques. The route of synthesis used was efficient, obtaining nanomaterials with a high degree of oxidation and exfoliation. With respect to the form of the precursor graphite, the powder showed to be the most suitable for graphene oxide synthesis. This is probably due to greater ease in the oxidation and exfoliation stages of the material. From the characterizations, it is possible to verify that the graphene oxide synthesized with the graphite powder has good quality. Also, from the graphene oxide obtained from graphite powder, it was possible to obtain reduce graphene oxide using sodium borohydride as a reductant. It is noteworthy that the nanomaterials produced here have great

potential for applications as adsorbents in the treatment of effluents contaminated with emerging contaminants.

## INTRODUÇÃO

Uma das principais ameaças à sobrevivência da humanidade nas próximas décadas é a possível falta de água potável. A falta de informação e o descaso com o tratamento de resíduos aliados com o descarte inadequado de contaminantes emergentes (CE) pode acarretar em danos irreversíveis ao meio ambiente e conseqüentemente, aos seres humanos (SUI et al., 2011). Efluentes aquosos contaminados com CE podem ser tratados por diversas formas como, por exemplo, através dos processos de filtração, osmose, processos oxidativos avançados, decantação, sedimentação e adsorção (MACHADO, et al., 2011; MACHADO, et al., 2016). Nos últimos anos o processo de adsorção tem recebido grande atenção, visto que possui vantagens quando comparada a outros métodos (KEMP, 2013). Essa técnica barata, eficiente e de fácil implementação é utilizada para a remoção de uma gama de adsorvatos, tais como de compostos orgânicos (MACHADO et al., 2011) e metais pesados (PETRIE et al., 2015; ERSAN et al., 2016).

Dentre diversos materiais propostos como promissores adsorventes, destacam-se o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) (JAURIS et al., 2016). Esses são alótropos do carbono que tem atraído grande atenção por possuírem interessantes propriedades de textura e ótima estabilidade química, o que faz desses nanomateriais potenciais adsorventes para remoção de CE em água (BERGMANN & MACHADO, 2015; JAURIS et al., 2016; ROSTAMIAN & BEHNEJAD, et al. 2016).

Para que o GO e o rGO possam vir a serem utilizados de forma competitiva ou, até mesmo, substituir os materiais habitualmente empregados no tratamento de efluentes contendo CE, é necessário o aprimoramento das suas rotas de obtenção para que a viabilidade econômica seja alcançada. Sendo assim, o objetivo desse trabalho consiste na síntese e caracterização de GO via método Hummers modificado, bem como a avaliação da melhor forma do grafite precursor para obtenção de GO, ou seja, se a forma em pó grafite ou os flakes de grafite. Ainda, será

demonstrada a obtenção de rGO através de redução química para futura aplicação como adsorvente de CE de efluentes aquosos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Obtenção do óxido de grafeno

Para obtenção do GO empregou-se o método Hummers modificado (JAURIS et al., 2016), utilizando grafite na forma de flakes (com granulometria de 75% em massa retida em peneira #100) e na forma de pó (com granulometria de 12% em massa retida em peneira #100) como materiais precursores. Primeiramente, o grafite é oxidado para produção do óxido de grafite. Nessa etapa, misturou-se 1 g de flakes de grafite (Graflake, Sigma-Aldrich) e 0,5 g de nitrato de sódio (VETEC) em 23 mL de ácido sulfúrico (DINÂMICA). Tal mistura foi submetida a vigorosa agitação magnética em banho de água. Em seguida, ainda em agitação, adicionou-se lentamente a solução 3 g de permanganato de potássio (LABSYNTH), permanecendo por mais 60 min sob agitação. Posteriormente, foram adicionados 46 mL de água destilada e a solução permaneceu sob agitação por mais 15 min. Por fim, adicionou-se 140 mL de água destilada juntamente com 10 mL de peróxido de hidrogênio (LABSYNTH). Em seguida, a mistura foi mantida em repouso durante 24 h. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se como precursor o grafite em pó (LABSYNTH).

Após, a solução foi centrifugada em uma centrífuga YKA modelo YK G1 a 5000 rpm por 5 min e lavou-se primeiramente com uma solução de HCl 10% e posteriormente com água destilada por diversas vezes (até obter pH próximo a 5).

Na etapa de obtenção do GO a partir da esfoliação do óxido de grafite, adicionou-se 0,2 g de óxido de grafite em 200 mL de água destilada e essa solução foi sonicada por 20 min em um ultrassom de ponta. Após a etapa de sonicação, o material foi lavado com água destilada e centrifugado. Os sobrenadantes das soluções centrifugadas, obtidos a partir dos diferentes precursores de carbono, foram então secos à 60 °C em estufa.

### Obtenção do óxido de grafeno reduzido

Para a obtenção de rGO, utilizou-se uma rota química que utiliza borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , Sigma-Aldrich) como redutor. Para tanto, em uma solução de 100 mL contendo o GO disperso, produzido com a forma de grafite mais eficiente, adicionou-se 40 mg de  $\text{NaBH}_4$ . Essa solução permaneceu sob agitação magnética e refluxo à  $100^\circ\text{C}$  durante 3 h. O sólido obtido, o rGO, foi separado por filtração e lavado diversas vezes com água destilada até a obtenção de pH neutro. Após esse processo o mesmo foi seco durante 24h em estufa à  $50^\circ\text{C}$ .

### Caracterização dos Precursores, GO e rGO

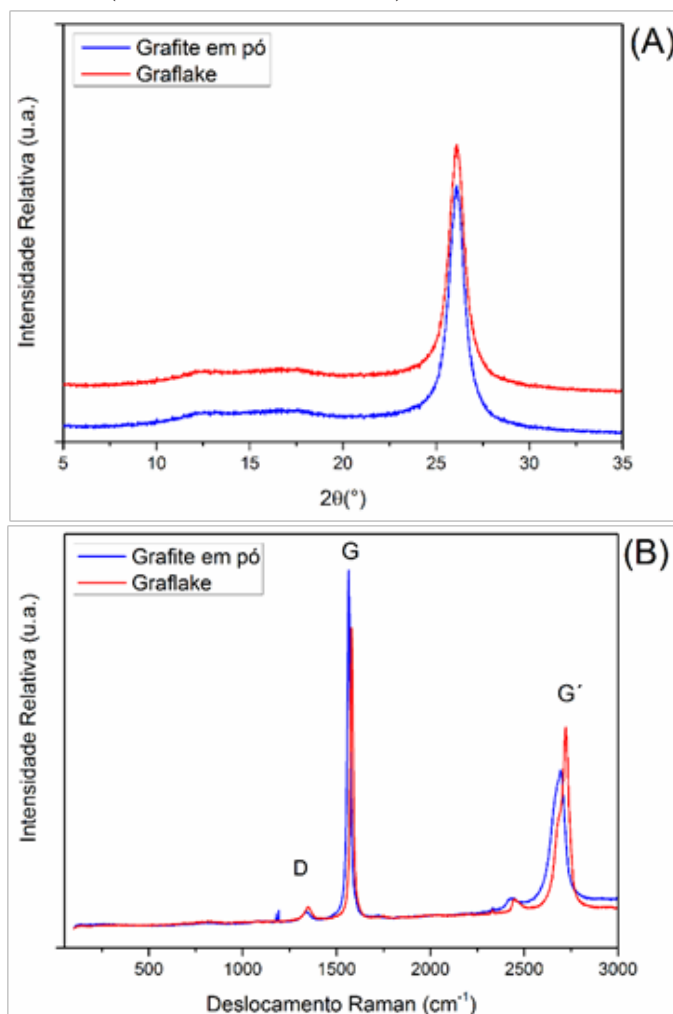
A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para investigar as propriedades estruturais dos grafites precursores, GO e rGO sintetizados. Para tanto, utilizou-se um difratômetro Philips, modelo X'pert MPD, equipado com tubo de cobre (radiação com  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 40 mA com os seguintes parâmetros de ensaio: intervalo angular  $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ , com passos de  $0,05^\circ$  por um tempo de 1s para cada passo. Os materiais precursores, bem como os GO e rGO obtidos também foram caracterizados através da técnica de espectroscopia Raman, em um equipamento Renishaw modelo InVia, utilizando uma linha de excitação de Ar ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta, respectivamente, os difratogramas de raios X (Figura 1A) e os espectros Raman (Figura 1B) das amostras de grafite na forma de flakes (ou Graflake) e na forma de pó. Na Figura 1A é possível verificar o padrão de difração em aproximadamente  $26,5^\circ$ , referente ao conjunto de planos (002) do grafite (JCPDS 00-008-0415), em ambas amostras de grafites precursores. A partir dos espectros Raman dessas amostras de grafite (Figura 1B) é possível visualizar as impressões digitais dos alótropos de carbono, como a presença das bandas D (Disorder), G (Graphite) e  $G'$  (modos de segunda ordem da banda D) aproximadamente em  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (MACHADO et al., 2012). Ainda pode-se observar a presença de

uma banda pouco intensa em aproximadamente  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , característica da combinação da ressonância entre a banda D e bandas de defeitos quando medidas sob luz visível (FERRARI; BASKO, 2013).

A banda G, surge devido à vibração dos átomos de carbono  $\text{sp}^2$  no plano, e corresponde ao modo de vibração duplamente degenerado ( $E_{2g}$ ) dos fônons no centro da zona de Brillouin (PIMENTA et al, 2007). A banda D é característica da presença de carbono hibridizado  $\text{sp}^3$  e defeitos na estruturado material (KUDIN et al., 2008). A alta cristalinidade dos grafites precursores justifica a baixa intensidade de tal banda. A banda  $G'$  é o sobretom da banda D, que diferentemente dessa, independe da presença de defeitos (PIMENTA et al, 2007).

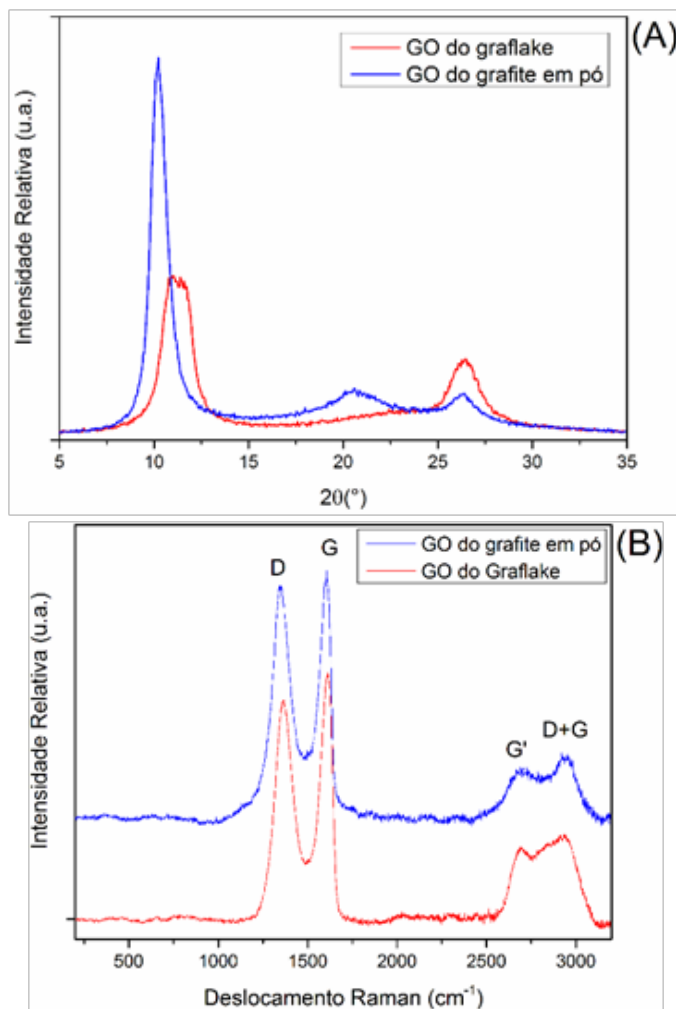


**Figura 1:** (A) Difratogramas de raios X e (B) espectros Raman do grafite na forma de flakes e na forma de pó.

A Figura 2A apresenta os difratogramas das amostras de GOs obtidos a partir das diferentes formas de grafite. Após o processo de oxidação e esfoliação dos diferentes precursores, é possível observar o aparecimento de um padrão de difração em  $2\theta \approx 11^\circ$ ,

atribuído ao conjunto de planos (001) do óxido de grafeno (BLANTON& MAJUMDAR, 2012), que está relacionado à expansão das folhas do grafite devido à inserção de grupos funcionais a base de oxigênio (LI et al., 2014; JAURIS et al., 2016). Ainda, é possível observar a presença de um máximo de difração em aproximadamente  $25,6^\circ$ , que está relacionado com a presença de grafite, demonstrando que as amostras não foram completamente oxidadas (LI et al., 2014).

Comparando os difratogramas dos GOs alcançados através das diferentes fontes de grafite (Figura 2A), conclui-se que o grafite na forma de pó é o mais indicado para a produção de GO quando comparado aos flakes de grafite. Isso pode ser atribuído a menor granulometria do material em pó, o que facilita a etapas de oxidação e esfoliação.



**Figura 2:** (A) Difratogramas de raios X e (B) espectros Raman das amostras de GOs obtidos a partir de flakes de grafite e grafite em pó.

A partir dos espectros Raman da Figura 2B é possível visualizar a presença das bandas D e G em aproximadamente  $1345$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

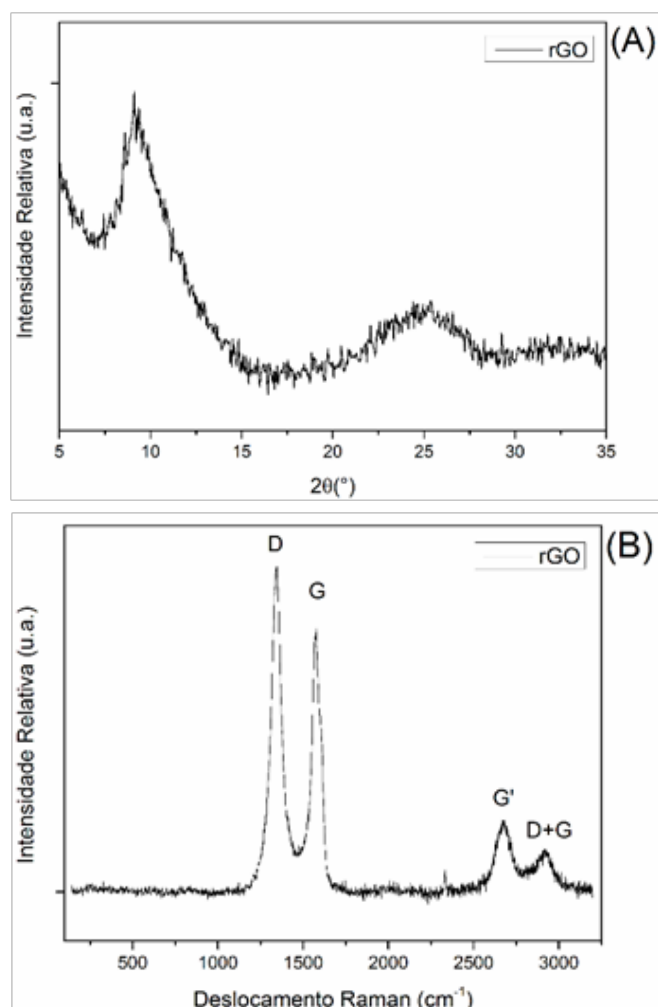
Comparando os espectros Raman dos GOs (Figura 2B) com aqueles dos grafites precursores (Figura 1B), é possível observar o deslocamento da banda G para maiores comprimentos de onda e também a formação da banda D+G (em aproximadamente  $2930\text{ cm}^{-1}$ ), banda essa característica de óxido de grafeno (JAURIS et al., 2016). Ainda, é possível visualizar o aumento da intensidade da banda D nos espectros dos GOs. Tal fenômeno é justificado devido a maior quantidade de átomos de carbono com hibridização do tipo  $sp^3$  (relacionada com defeitos e separação das lamelas), que aumentam com a efetividade do processo oxidação - esfoliação (KUDIN et al., 2008). A relação da intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) é geralmente utilizada para fins de comparação entre o grau de grafitação de estruturas carbonosas e sua densidade de defeitos (KWON & LEE, 2015). Os valores obtidos para as razões  $I_D/I_G$  do GO obtido do grafite em pó e do GO produzido com o flake foram 0,95 e 0,88, respectivamente. Isto implica que a extensão da oxidação obtida com o grafite em pó foi mais rigorosa do que aquela obtida com o flake. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por difração de raios X (ver Figura 2A).

Tendo em vista o melhor desempenho do grafite na forma de pó na produção de GO via o método Hummers modificado, esse material foi reduzido quimicamente (AMBROSI et al., 2012; CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, 2014) com o auxílio de  $\text{NaBH}_4$  (KWON & LEE, 2015; JAURIS et al., 2016). A Figura 3 mostra o difratograma de raio X e espectro Raman do rGO obtido a partir da redução química do GO do grafite em pó. Após a redução, é possível observar o surgimento de uma banda larga entre  $23^\circ < 2\theta < 27^\circ$  no difratograma da Figura 3A, que pode ser associada com um espaçamento entre as camadas do rGO de  $0,36\text{ nm}$ , que indica que as folhas do rGO são fracamente empilhadas (SOIN et al., 2011). Também é possível visualizar que a redução química não foi completa, pois o difratograma apresenta o padrão de difração em  $2\theta \approx 11^\circ$ , característico do GO.

No espectro Raman do rGO (Figura 3B), observa-se um aumento da intensidade relativa da banda D promovendo, consequentemente, um aumento na razão  $I_D/I_G$ , que foi de 1,26. Tal mudança está



associada ao efeito de borda produzido pelo aumento global no número de planos de borda em função do elevado número de camadas únicas de rGO e também, pelo aumento dos defeitos do tipo *stonewales* presentes no retículo (GEIM & NOVOSELOV, 2007).



**Figura 3:** (A) Difratoograma de raios X e (B) espectros Raman do rGO obtido a partir da redução química do GO do grafite em pó.

## CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que é possível obter óxido de grafeno via método de Hummers modificado, utilizando tanto grafite na forma de pó, quanto na forma de flakes. No entanto, quando comparados os precursores de grafite, a forma de pó é a mais indicada. Isso se deve, provavelmente a maior facilidade nas etapas de oxidação e esfoliação do material. A partir das caracterizações via difração de raios X e espectroscopia Raman, é possível verificar que o óxido de grafeno sintetizado com o pó de grafite possui boa qualidade. Ainda, foi possível obter óxido de grafeno reduzido utilizando

óxido de grafeno obtido a partir do pó de grafite e borohidreto de sódio como redutor. Vale ressaltar que tanto o óxido de grafeno quanto o óxido de grafeno reduzido possuem grande potencial para aplicações com adsorventes no tratamento de efluentes contaminados com contaminantes emergentes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e também, ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER-UFRGS) pelas caracterizações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBROSI, A.; CHUA, C.K.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Lithiumaluminumhydride as reducing agent for chemically reduced graphene oxides. **Chemistry of Materials**, v.24, p.2292-2298, 2012.
- BERGMANN, C.P.; MACHADO, F.M. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. New York City: Springer International Publishing, 2015.
- BLANTON, T.N.; MAJUMDAR, D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. **Powder Diffraction**, v. 27, p. 104-107, 2012.
- CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nano-adsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.204, p.35-56, 2014.
- ERSAN, G.; KAYA, Y.; APUL, O. G.; KARANFIL, T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 811-817, 2016.
- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nat Nanotechnol**, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.
- JOURIS, I.M.; MATOS, C.F.; SAUCIER, C.; et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.18, p.1526-1536, 2016.
- KEMP, K.C.; SEEMA, H.; SALEH, M.; et al. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption. **Nanoscale**, v.5, p.3149-3171, 2013.
- KWON, J.; LEE, B. Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 519-529, 2015.
- KUDIN, K. N.; OZBAS, B.; SCHNIEPP, H. C.; et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 36-41, 2008.
- LI, W.; YANG, Y. J. J. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.18,

p.1621-1626, 2014.

MACHADO, F.M.; BERGMANN, C.P.; FERNANDES, T.H.M.; et al. Adsorption of reactive red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p.1122-1131, 2011.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; LIMA, E. C.; et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 11139-11153, 2012.

MACHADO, F. M.; CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C.; et al. Adsorption of Alizarin Red S Dye by Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 18296-18306, 2016.

SUI, Z.; MENG, Q.; ZHANG, X.; et al. Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, p.8867-8771, 2012.

PETRIE B., BARDEN R, KASPRZYK-HORDERN B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2015.

PIMENTA M.; DRESSELHAUS, G; DRESSELHAUS, M.; et al. Study disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physical**, v. 9, p. 1276-1290, 2007.

ROSTAMIAN, R.; BEHNEJAD, H. Comparative adsorption study of sulfamethoxazole onto graphene and graphene oxide nanosheets through equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 20-29, 2016.

SOIN, N; ROY, S; O'KANE, C.; et al. Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction. **CrystEngComm**, v. 13, p. 312-318, 2011.