

## ANALISE MORFOLÓGICA-ESTRUTURAL DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PRODUZIDO POR MÉTODO TÉRMICO E QUÍMICO

C.B. Souza<sup>1\*</sup>; L. R. Vargas<sup>1</sup>; A. G. D. Impere<sup>2</sup>; M. R. Baldan<sup>3</sup>; A. M. Gama<sup>2</sup>;  
E. S. Gonçalves<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico da Aeronáutica, <sup>2</sup>Instituto de Aeronáutica e Espaço.

<sup>3</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

\*cabsouza@gmail.com

### Resumo

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um material derivado do grafeno e possui interessantes propriedades, que permitem diversas aplicações, como supercapacitores, sensores, filtros, entre outros. Assim, a presente pesquisa tem como objetivo a obtenção e o estudo morfológico e estrutural do óxido de grafeno reduzido obtido por tratamento térmico e químico. Realizou-se síntese de óxido de grafite (GO) pelo método de Hummers, com posterior redução. Os materiais obtidos foram submetidos a caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) usando técnica de transmissão através de pastilhas de KBr. Com os resultados obtidos do rGO termicamente reduzido, verificou-se que tanto o tratamento térmico de 400 °C quanto a redução química com ácido ascórbico geraram materiais reduzidos e esfoliados, contudo o rGO 400°C apresentou uma maior retirada de grupos oxigenados que o rGO-AA, mostrando-se, portanto, mais eficaz que o tratamento químico.

**Palavras-chave:** grafeno, óxido de grafeno reduzido, redução térmica, redução química

### Abstract

Reduced graphene oxide (rGO) is a material derived from graphene and has interesting properties, which allow various applications, such as supercapacitors, sensors, filters, among others. Thus, the present research has the objective of obtaining and the morphological and structural study of reduced graphene oxide obtained by thermal and chemical treatment. Graphite oxide (GO) was synthesized by the Hummers method, with subsequent reduction. The obtained materials were submitted to characterization of Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) using transmission

technique through KBr inserts. With the results obtained from the thermally reduced rGO, it was verified that both the thermal treatment of 400 °C and the chemical reduction with ascorbic acid generated reduced and exfoliated materials, however the rGO 400 °C showed a greater withdrawal of oxygen groups than rGO-AA, thus proving to be more effective than chemical treatment.

**Keywords:** graphene, reduced graphene oxide, thermal reduction, chemical reduction

### 1. Introdução

O grafeno - último alótropo de carbono a ser descoberto - possui carbonos dispostos em uma monocamada de anéis hexagonais, formando uma configuração atômica que gera robustas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e térmicas<sup>[1,2]</sup>. Atualmente, têm se utilizado o óxido de grafeno (GO) e o óxido do grafeno reduzido (rGO) - derivados do grafeno - como materiais alternativos ao grafeno, uma vez que esse material é difícil de ser obtido em grande escala e com as propriedades adequadas para as aplicações tecnológicas atuais<sup>[3]</sup>.

O óxido de grafeno reduzido (rGO), é obtido ao se retirar os grupos oxigenados presentes no óxido de grafite (GrO) ou no óxido de grafeno (GO), por meio de alguns métodos, sendo os processos térmicos e químicos mais atrativos, devido a simplicidade e baixo custo<sup>[4]</sup>. A redução térmica consiste em aplicar um tratamento térmico ao GrO em uma atmosfera inerte, visando com isso a retirada de grupos

oxigenados, gerando um desproporcionamento químico, em que os átomos de carbono se subdividem em formas sólidas reduzidas e subprodutos gasosos oxidados (CO, CO<sub>2</sub>)<sup>[5]</sup>. Já a redução química consiste em um tratamento do GO com agentes redutores<sup>[6]</sup>. Cada método forma materiais com propriedades singulares, devido a característica específica que cada processo gera, como por exemplo, materiais com espécies heteroatômicas, defeitos no plano basal do material, entre outros<sup>[7,8]</sup>. Dessa maneira, o estudo realizado pretende caracterizar a redução térmica e química do óxido de grafeno, visando realizar um estudo morfológico e estrutural desses materiais.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

- Ácido Fosfórico, Ácido Sulfúrico, Permanganato de Potássio, Peróxido de Hidrogênio, Ácido Ascórbico

### 2.2. Metodologia

#### 2.1 Síntese de Óxido de Grafite (GrO)

Utilizou-se o método de Hummers. O óxido de grafite foi levado para secagem em estufa a vácuo a 40 °C

#### 2.2 Reduções

A redução térmica ocorreu em forno Spemby cilíndrico a 10 °C/min até 400 °C, com patamar de 15 min, obtendo-se após esse processo um pó escuro.

Já para a redução química, utilizou-se uma suspensão de GO de 0,5 mg/ml, sonificado por 2 horas. Adicionou-se ácido L(+)-ascórbico na solução de GO, sob agitação por 24 horas. Verificou-se decantação de um sólido preto, o qual foi filtrado e seco em estufa a 80 °C por 10 horas.

#### 2.3 Caracterizações do óxido de grafeno reduzido

Realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Zeiss LEO 440) e

difração de raios-x (DRX) (Panalytical XPert PRO, sob feixe emitido por cobre a 0,154nm e  $0 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) e espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer SpectrumOne, por modo de transmissão através de pastilhas de KBr).

## 3. Resultados e Discussões

As micrografias das reduções químicas estão representadas na Figura 1, sendo que a figura (A) representa o óxido de grafite (GrO), o (B) representa GO reduzido com ácido ascórbico (rGO-AA), e o (C) o GO reduzido por tratamento térmico a 400 °C. Observa-se no GrO um material formado por placas que estão interligadas e que apresentam rugosidade em sua superfície. Após o tratamento químico o material passou a apresentar uma superfície contínua, coberta com pequenas partículas, que aparentemente são resíduos da redução. Para o tratamento térmico, verificou-se formação de um material particulado. Percebe-se, portanto, que a redução química mantém íntegro o plano grafênico, enquanto na redução térmica há fragmentação do mesmo.

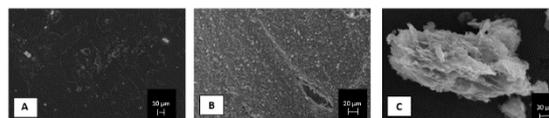


Fig. 1(A) GrO (B) rGO-AA (C)rGO 400

Ao analisar os difratogramas (Figura 2), observa-se que o Óxido de Grafite puro apresentou picos, que sugerem eficácia no processo de oxidação do grafite<sup>[9,10]</sup> em  $2\theta = 13,5^\circ$  - responsável por confirmar mudanças na estrutura cristalina ocorridas após oxidação, evidencia também o aumento da distância interplanar nos óxidos, devido aos grupos oxigenados e intercalação de moléculas de água - e um pico menos intenso em  $2\theta = 23^\circ$  - deslocamento do pico característico do grafite ( $2\theta = 26,7^\circ$ ), -, o que está de acordo com a Literatura<sup>[9]</sup>. Já os difratogramas do rGO-AA e do rGO a 400 °C mostram indícios de que foi obtido óxido de grafeno

reduzido sob ambos tratamentos, visto que não há presença do pico característico do GrO, mostrando desintercalação de água, remoção de grupos oxigenados, e também restauração de carbonos com hibridização  $sp^2$ . Além disso, ambos apresentam seus picos característicos em valores próximos aos encontrados na Literatura<sup>[11, 12]</sup> - rGO-AA ( $2\theta = 23,9^\circ$ ), e o rGO 400 °C ( $2\theta = 24,8^\circ$ ). Para rGO's é importante bandas verificadas entre  $20^\circ$  -  $30^\circ$ , que devem se aproximar o máximo possível de  $26^\circ$  e serem o mais largas possível, indicando que se obteve uma a estrutura lamelar pura e de poucas camadas, e portanto com uma estrutura bem diferente do grafite puro<sup>[13]</sup>. Deve-se acrescentar ainda que para o rGO-AA observou-se picos em  $35^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  e  $80^\circ$ , os quais não são característicos do grafeno e seus derivados, mostrando a presença de outros materiais na amostra analisada. Comparando-se o difratograma dos ácido ascórbico presente na Literatur<sup>[14]</sup> percebe-se que esses picos - são característicos desse agente redutor, mostrando que houve impregnação do redutor no material.

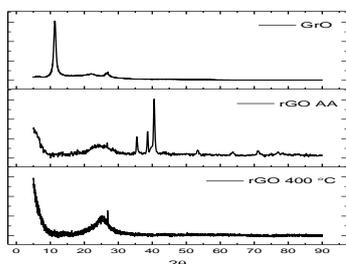


Fig. 2. Difratograma de GrO, rGO-AA e rGO 400°C

A Figura 3 apresenta graus de semelhança entre os espectros do material oxidado e os materiais reduzidos, notando-se apenas mudanças nas intensidades das bandas, e surgimento de algumas outras, referentes a impurezas. Ao analisar a banda em  $3430\text{ cm}^{-1}$ , referente a hidroxilas ( $-\text{OH}$ )<sup>[15]</sup>, verifica-se que houve uma pequena queda da mesma nos espectros do rGO quando comparado com o GrO, o que indica que houve perda desses grupos oxigenados, porém não em sua totalidade, além disso deve-se acrescentar que essa banda não está associada somente a

hidroxilas presentes na estrutura do plano grafênico, mas também a hidroxilas de água que se encontra intercalada entre os planos. Naturalmente, essa perda foi maior para o rGO 400°C. Houve aumentadas bandas  $2925\text{ cm}^{-1}$  (assimétricas  $-\text{C-H}$ ) e  $2853\text{ cm}^{-1}$  (simétricas do  $-\text{C-H}$ ) para o rGO-AA, e uma diminuição para o rGO 400°C<sup>[15]</sup>. Esse grupo aparece devido a remanescência de estruturas não aromáticas ligadas aos planos grafênicos ainda provenientes do processo de oxidação do grafite. Embora o tratamento térmico tenha proporcionado mais intensa ruptura de planos grafênicos, conforme a Figura 1(C), esse efeito foi acompanhado da queda de incidência de carbono na forma  $sp^3$ . Esses grupos estão também relacionados diretamente a defeitos na estrutura. A Figura 3 evidencia a presença de espécies hidroxiladas para o rGO-AA ( $1380$  a  $1430\text{ cm}^{-1}$ ), porém as mesmas podem ser provenientes dos ácidos orgânicos em fase sólida remanescentes do material. Para o rGO obtido a  $400^\circ\text{C}$ , de oxigênio gera um aumento na quantidade de defeitos do tipo  $sp^3$  no material.

Verificou-se um aumento da banda de  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C=O}$ ) e aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C-O-C-}$ ), o que mostra que os tratamentos só foram suficientes para transformar as espécies menos estáveis (sobretudo hidroxílicas) do GrO em espécies oxigenadas metaestáveis (carbonilas e alcóxilas), que provavelmente só desapareceriam em tratamento térmico ou químico mais agressivo<sup>[15, 16]</sup>. Para o rGO-AA tem-se ainda que essa banda é influenciada pela presença de resíduos - ácido dehidroascórbico, ou ainda uma conversão desse para ácido oxálico ou glucônico<sup>[17, 18]</sup>. Notam-se bandas em  $1632\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C=C-}$ ) típica de anel aromático, indicando preservação do plano basalem carbono de hibridização  $sp^2$ . Percebe-se uma diminuição da banda de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e um aumento na de  $1632\text{ cm}^{-1}$  para ambos os rGO's, ocorrendo mais intensamente para o rGO térmico<sup>[15]</sup>. A

retirada parcial de átomos oxigênio ligados ao carbono aumenta a estabilidade das ligações no plano basal, fazendo com que os átomos de carbono da estrutura passem a vibrar com uma frequência maior. As intensidades das bandas de 1450 e de 1385  $\text{cm}^{-1}$  (C-OH) sofreram diminuição, sendo mais intensa para o rGO 400°C. A primeira banda trata somente de hidroxilas ligadas a cadeias alifáticas, enquanto a segunda banda está associada tanto a hidroxilas ligadas a cadeias aromáticas, ou seja, hidroxilas ligadas ao plano grafênico (em borda), quanto a alifáticas alifáticas.

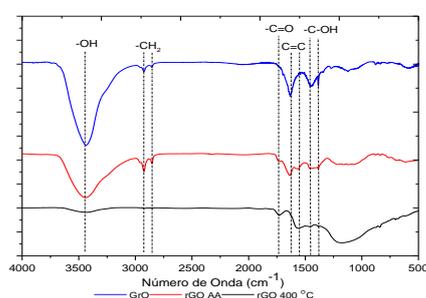


Fig. 3. Espectro de GrO, RGO-AA e RGO 400°C

#### 4. Conclusões

Notou-se uma mudança morfológica significativa no óxido de grafite após o tratamento térmico e químico, sendo que o rGO-AA se mostrou um material contínuo com pequenas partículas na superfície, possivelmente de contaminantes, enquanto para o rGO 400°C verificou-se a formação de um material particulado, com muito provável ruptura dos planos basais.

Além disso, pelo DRX foi possível verificar que houve tanto formação de GrO quanto de rGO, uma vez que se notou os picos característicos desses materiais. O ensaio sugeriu ainda que o rGO térmico foi esfoliado de maneira mais eficaz, uma vez que o centro de seu pico se aproximava mais do pico característico do grafite. Essa evidência foi comprovada pelo FT-IR, pelo que se verificou processo de redução mais significativa para o rGO 400°C. Deve-se acrescentar que outra vantagem do tratamento térmico é a de não produzir resíduos tóxicos, dispensando uma etapa eficiente de purificação.

#### Agradecimentos

Ao CNPQ (137019/2016-5) e à FAPESP (2016/11462-3) pelo apoio financeiro.

#### Referências

- [1] MEHL, H.; Matos, C. F.; Nelva, E. G. C. EFEITO DA VARIACÃO DE PARÂMETROS REACIONAIS NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO VIA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO GRAFITE *Quim. Nova*, 37(10) :1639-1645, 2014
- [2] KUMAR, R.; Singh R. K.; Singh D. P. Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbono based nanomaterials: Graphene and CNTs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58: 976-1006. 2016.
- [3] YU, J.; Ng Y. H.; Wong R. J. et al Reduced Graphene Oxide: Control of Water Miscibility, Conductivity, and Defects by Photocatalysis. *Chem. Cat. Chem.* (5): 3060–3067, 2013.
- [4] GANGULY, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P. et al Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies
- [5] QIU, Y.; Guo, F.; Hurt, R. et al Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications *Carbon* (72):215-223, 2014.
- [6] CHUA C. K., Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* (43) 291-312. 2014.
- [7] DREYER, D. R/ Ruoff, R. S. / Bielawski, C. W. From Conception to Realization: An Historical Account of graphene and some perspectives for its future. *Angew. Chem. Int.* 49:9336 – 9345, 2010.
- [8] RAY, S. C. Application e uses of graphene oxide and reduced oxide graphene
- [9] DOLBIN A. V.; Khlistyuck M. V.; Esel'son V. B; et al The effect of the temal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. *Applied Surface Science* (361) 213-220, 2016 .
- [10] COSTA, C. B.; Silva, D. P.; Senna, L. F et al Síntese e Caracterizaçãodo óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014.
- [11] HUY, S. H. Thermal Reduction of Graphene Oxide
- [12] ABULIZI, A.; Okitsu, K.; Zhu, J. Ultrasound assisted reduction of graphene oxide to graphene in L-ascorbic acid aqueous solutions: Kinetics and effects of various factors on the rate of graphene fomation. *Ultrasonics Sonochemistry* 21: 1174–1181, 2014
- [13] WANG, Y.; Sun, L.; Fugetsu, B. Thiourea Dioxide as a Green Reductant for the Mass Production of Solution-Based Graphene *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85(12): 1339-1344 2012.
- [14] SOUZA, C. A. G.; Siqueira, S. M. C; Amorim, A. F. V. Encapsulação do ácido L-ascórbico no biopolímero natural galactomanana por *spray-drying*: preparação, caracterização e atividade antioxidante. *Quim. Nova* 38 (7): 877-883, 2015.
- [15] DREWNIK, S.; Muzyka, R.; Stolarczyk, A. et al Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors* 16 (103). 2016
- [16] Zhou, S., Bongiorno, A. Origin of the chemical and kinetic stability of grapheme oxide. *Sci. Rep.*, n.3, p.2484, 2013.
- [17] ZHANG, J.; Yang, H.; Shen, G. et al Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. Commun.* (46): 1112-1114. 2010.
- [18] BUNACIU A. A.; Bacalum, E.; Aboul-Enein, H. et al FT-IR Spectrophotometric Analysis of Ascorbic Acid and Biotin and their Pharmaceutical Formulations. *Analytical Letters*, 42: 1321–1327, 2009.