Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

A CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF GRAPHEN OXIDE PREPARED BY MODIFIED HUMMERS METHODS

Gabriel da Cruz Dias[1,4]
Thelma S.P. Cellet[2]
Mirian C. Santos[3]
Cláudio Luiz Carvalho[4]
Luiz F. Malmonge[4]

Resumo: O desenvolvimento de metodologias para obtenção do oxido de grafeno a partir do grafite tem movimentando ainda boa parte das pesquisas., justamente pelos materiais em nanoescala possuírem grande potencial para aplicações como adsorventes no tratamento de efluentescontaminados com contaminantes emergentes, sendo está uma preocupação atual. Neste trabalho apresenta-se a síntese modificada via método Hummers de óxido de grafenoapartir do grafite em pó obtido comercialmente. A caracterização morfológica do material preparado ocorreu por meio da Difração de Raios X, FTIR e Espectrometria RAMAN, além de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão. Os resultados evidenciam a formação de um nanomaterial com alto grau de oxidação e esfoliação, validando a rota de síntese utilizada evidenciando característica morfológicas do material como esperado na literatura.

Palavras-chaves:Síntese, Hummers Modificado,Óxido de Grafeno, CaracterizaçãoMorfológica.

Abstract: *The development of methodologies to obtain graphene oxide from graphite is still moving much of the research, precisely because nanoscale materials have great potential for applications as adsorbents in the treatment of effluents contaminated with emerging contaminants, being a current concern. This work presents the modified synthesis via Hummers method of graphene oxide from commercially obtained graphite powder. The morphological characterization of the prepared material occurred through X-ray Diffraction, FTIR and RAMAN Spectrometry, in addition to Scanning and Transmission Electron Microscopy. The results show the formation of a nanomaterial with a high degree of oxidation and exfoliation, validating the synthesis route used showing the morphological characteristics of the material as expected in the literature.*

Keywords: *Synthesis, Modified Hummers, Graphene Oxide, Morphological Characterization.*

[1]*Universidade Estadual de Maringá (UEM-CRG), Departamento de Ciências, Goioerê, PR, Brasil, email:gcdias2@uem.br*
[2]*Universidade Estadual de Maringá (UEM), Departamento de Química, Maringá, PR, Brasil, email:thelmaspc@hotmail.com*
[3]*Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, SP, Brasil, email:mirian.cristina@unesp.br*
[4]*Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, SP, Brasil, email:claudio.carvalho@unesp.br; luiz.malmonge@unesp.br*

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

1 Introdução

Desde sua descoberta em 2004, que rendeu o prêmio Nobel em 2010 ao grupo de pesquisadores ingleses, o material inicialmente proposto de forma teórica, tornou-se um dos materiais mais estudados, nas mais diversas áreas da pesquisa, o grafeno (BANNOV, A.G., MANAKHOV,A., SHIBAEV A.A., UKHINA A.V, POLČÁK,J., MAKSIMOVSKII, E.A. 2018).

Grafeno é a nomenclatura dada a uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, hibridizados em sp^2, formando uma rede bidimensional. Por ser definido nesta estrutura, o material apresenta excelentes propriedades mecânicas, condutibilidade térmica e condutividade elétrica, que estão fortemente relacionadas as excelentes propriedades ópticas do material. O grafeno ainda é atóxico, sendo ideal para utilização em aplicações biológicas, eletroanalíticas, tais como biossensores, supercapacitores, membranas de adsorção, entre outras.(BANNOV, A.G., MANAKHOV,A., SHIBAEV A.A., UKHINA A.V, POLČÁK, J., MAKSIMOVSKII, E.A. 2018); (GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. 2007); (XU, C., XU, B., GU, Y., XIONG, Z., SUN, J., ZHAO, X. S. 2013); (CHEN, D., TANG, L., LI, J. 2010); (CHEN, J-H., JANG, C. XIAO S., ISHIGAMI, M., FUHRER, M. S, , 2008); (HOU, J., SHAO, Y., ELLIS, M. W., MOORE, R. B., YI, B. G. 2011); (VIEIRA SEGUNDO, J. E. D, VILAR E. O, 2016); (KRISHNA, R., FERNANDES, D. M., VENKATARAMANA, E., DIAS, C., VENTURA, J., TITUS, E. 2015); (SUN, Y., WU, Q., SHI, G., 2011.); (WANG, Z., ZHOU, X., ZHANG, J., BOEY, F., ZHANG, H. 2009.); (ZHOU, S., WEI, D., SHI, H., FENG, X., XUE, K., ZHANG, F., SONG, W. 2013.); (MALLESHA, M., MANJUNATHA, R., NETHRAVATHI, C., SURESH, G. S., RAJAMATHI, M., MELO, J. S., VENKATESHA, T. V. 2011.); (GE, S., YAN, M., LU, J., ZHANG, M., YU, F., YU, J., SONG, X., YU, S. 2012); (ZHOU, M., ZHAI, Y., DONG, S. 2009.); (ZHANG, L. L., ZHOU, R., ZHAO, X. S., 2010); (SUN, Y., WU, Q., SHI, G. 2011); (LIU, F. WU, Z, WANG, D, YU, J, JIANG, X., CHEN, X. 2016); (MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L., RAJENDRAKUMAR, R.T., 2017); (ZHANG, D., DAI, F., ZHANG, P., An, Z., ZHAO, Y., CHEN, L. 2019).

Das diferentes rotas de síntese e métodos para a obtenção do grafeno, uma alternativa para a produção em larga escala (PARVEZ, K., WU, Z.S., LI, R., LIU, X., GRAF, R., FENG, X., MULLEN, K. 2014): (EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. 2013); (CHUA, C. K.; PUMERA, M., 2014); (STRUDWICK, A. J. WEBER, N.E., SCWAB, M.G., KETTNER, M., WEITZ R.T., WUNSCH, J.R., MULLEN, K. SACHDEV, H. 2015), de baixo custo e alta qualidade pode ser a rota de oxidação do grafite para posterior obtenção de óxido de grafeno. Esta metodologia vem sendo amplamente utilizada devido a possibilidade de utilizar diferentes grafites de partida, que mesmo apresentando defeitos estruturais no produto final, possui uma gama de aplicações (MALLESHA, M., MANJUNATHA, R., NETHRAVATHI, C., SURESH, G. S., RAJAMATHI, M., MELO, J. S., VENKATESHA, T. V. 2011); (GE, S., YAN, M., LU, J., ZHANG, M., YU, F., YU, J., SONG, X., YU, S. 2012); (ZHOU, M., ZHAI, Y., DONG, S. 2009)

A esfoliação do grafite para obtenção do grafeno a partir do óxido de grafite tem sido investigada devido a produção de monocamadas com dimensões únicas e ainda possibilidade de utilização de solventes comuns como a água (GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S.2007); (GOMES, M.L.M, 2015). Diferentes rotas de oxidação, que

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

vem sendo intensivamente investigada nos últimos anos (até produzido comercialmente), e o número de variáveis envolvidas no processo permitem a avaliação de diferentes condições destes processos, o que aumenta a variedade de materiais baseados no grafeno obtido. (BOTAS, C. ÁLVAREZ, P., BLANCO. C., SANTAMARÍ, R., GRANDA, M., ARES, P., REINOSO, F. R., MENENDEZ, R. 2012); (BOTAS, C. ÁLVAREZ, P., BLANCO. C., SANTAMARÍ, R., GRANDA, M., ARES, P., REINOSO, F. R., MENENDEZ, R. 2013); (JIN, M., JEONG, H. K., KIM, T. H., SO, K. P., CUI, Y., Yu, W. J., RA, E. J., Lee, Y. H.2010); (POH L.H. ŠANĚK, F., AMBROSI, A., ZHAO, G., SOFER, Z., PUMERA, M., 2012); (HE, H., LERF, A., FORSTERS, M., RIEDL, T., KLINOWSKI, J. 1996); (BRODIE, B.C. 1859); (STAUDENMAIER, L. 1898) ; (HUMMERS, W.S., OFFEMAN, R.1958); (SHAO, G., LU, Y., WU, F., YANG, C., ZENG, F., WU, Q. 2012); (JEONG, H.K., JIN, M.H., SO, K.P., LIM, S.C., LEE, Y.H. 2009); (MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D., BERLIN, V., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L.B., LU, W., TOUR, J.M. 2010).

Em 1958, Hummers relatou o método mais comum utilizado atualmente. Neste procedimento, o grafite é oxidado pelo tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio na presença de ácido sulfúrico concentrado. Resumidamente, o procedimento levou a redução dos perigos associados a síntese de Staudenmaier, relacionada a utilização do clorato de potássio ($KClO_3$) e a produção do gás dióxido de cloro (ClO_2), além de evitar a produção de gases tóxicos, tais como dióxido de nitrogênio (NO_2) e tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4). (FIM. F. C. 2012).

Inicialmente, as quantidades de cada reagente utilizadas por Hummers eram muito altas, e ao longo do tempo novas técnicas surgiram, sendo denominadas de métodos de Hummers modificados (VIEIRA SEGUNDO, J. E. D, VILAR E.,2016). Estes não só modificam a estequiometria da reação, mas também a temperatura e parâmetros de tempo de oxidação (MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D., BERLIN, V., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L.B., LU, W., TOUR, J.M, 2010); (MCALLISTER, M. J., LI, J. L., ADAMSON, D. H., SCHNIEPP, H. C., ABDALA A. A., LIU, J., ALONSO, M. H., MILIUS, D. L., CAR, R., PRUD'HOMME,R. K., AKSAY I., A 2007).

Ainda há grande interesse na área de engenharia e ciências dos materiais em aplicar diferentes sínteses para obtenção de grafeno, devido ao grande número de trabalhos que vem sendo publicados, com rotas sintéticas cada vez mais eficientes.

Neste trabalho é apresentada uma alternativa a síntese de óxido de grafeno a partir de uma modificação do método Hummers.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Grafite em pó, GRAFIMAX CG12, foi gentilmente cedido pela empresa Nacional Grafite®. Permanganato de Potássio (KMnO4) em pó, foi adquirido via Sigma-Aldrich, Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) P.A, 98% e a solução de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), 30% foram adquiridos da LabSynth Ltda. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

2.2 Obtenção do Óxido de Grafeno

Para a obtenção do Óxido de Grafeno – GO, o grafite na forma de pó foi passado em uma peneira de 100 mesh, afim de eliminar partículas maiores, garantindo assim um material com maior área superficial e mais homogêneo.

Em um béquer foram colocados 60 mL de ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4) e este foi levado em banho de gelo, por aproximadamente 10 min, a fim de atingir uma temperatura entre 0-2°C, uma vez que a reação é muito exotérmica. Em seguida foi adicionado lentamente 1g do grafite peneirado.

Ainda em banho de gelo, a solução foi submetida por vigorosa agitação magnética durante 15 minutos e posteriormente foram adicionados lentamente 3,5 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$). A mistura foi retirada do banho de gelo e permaneceu sob agitação magnética durante 120 min. Após esse intervalo, ainda em agitação, foram adicionados 120 mL de água destilada e para redução do excesso de permanganato de potássio, foi adicionado 3mL de peróxido de hidrogênio 30%. A mistura foi mantida em repouso durante 48h a temperatura ambiente

Após as 48h, a solução foi filtrada e lavada com água destilada. A fim de obter-se um material com pH neutro, após a filtração, o pó obtido foi centrifugado em água, a 1000 rpm, com ciclos de 10 minutos várias vezes até atingir pH 7.0.

O material obtido da centrifugação foi depositado em uma placa de petri e seco a temperatura ambiente. A Figura 1 ilustra um diagrama esquemático do processo de obtenção do óxido de grafite.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

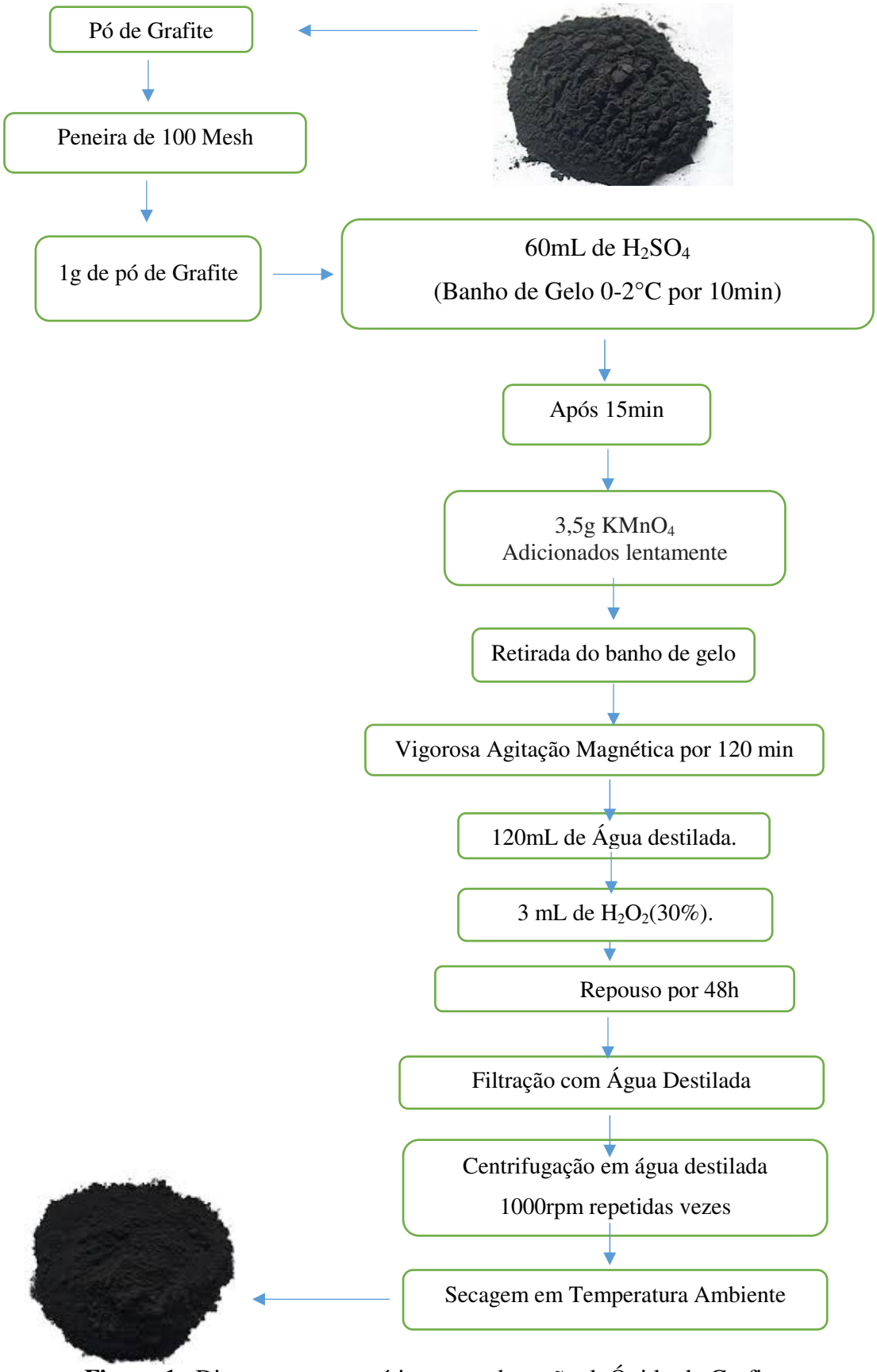


Figura 1. Diagrama esquemático para obtenção doÓxido de Grafite.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

2.3 Caracterizações

Medidas de difração de raios-X, DRX, foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser, com filtro de Cu (30Kv e 10mA). Os parâmetros de varredura utilizados foram de 2θ variando de 5º até 80º, com velocidade de 0,5º min^{-1}.

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos no espectrofotômetro da marca BRUKER, modelo VERTEX-70 V. As amostras foramanalisadas utilizando a técnica de reflectância total atenuada, comum total de 128 acumulações e resolução de 4 cm^{-1}, operando na região de 4000 a 650 cm^{-1}. O espectro Raman e SERS foram obtidos em um espectrógrafo micro-RamanRenishaw modelo *inVia,* equipado com uma dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês charge-coupled device) esfriada eletricamente e linhas laser em 532 nm, 633 nm e 785 nm, além de redes de difração com 1800 l /mm e 1200 l/mm.

A morfologia do pó foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura, da marca FEI Company, modelo QUANTA 250, operando com voltagem de 20,00 kV. Sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro utilizando um sputtering (model HF-50 ION COATER, Shimadzu).

A Microscopia eletrônica de transmissão, MET, foi realizada aplicando uma tensão de aceleração de 120 kV, em um equipamento da marca JEOL, modelo JEM 1400. As amostras foram dispersadas em acetona e depositadas em grides (carbono-Formvar-coated copper-400 mesh).

As propriedades das superfícies estratificadas foram avaliadas por variações de ângulo de contato estático utilizando um medidor de ângulo de contato (Tantec, ModelCam-Micro).

3 Resultados e discussões

A Figura 2 apresenta o DRX para Óxido de Grafeno. Verifica-se um amplo pico de difração em 2θ = 11,6 ° com o espaçamento entre o plano (d) de 7,5 Å. Isso ocorre devido à presença de grupos funcionais de oxigênio e moléculas de água na estrutura da camada de carbono, obtido através da oxidação do grafite, o que acarreta o aumento da distância entre as camadas de carbono no óxido de grafeno. Ainda é observado em 2θ = 42,6° o pico correspondente a linha de difração no plano originada de reflexões (100) e (101), isto está relacionado a rápida oxidação, o que também sugere um melhor ordenamento das camadas de OG a longo alcance (SIBURIAN, R., SIHOTANG, H., RAJA, S. L., SUPENO M., SIMANJUNTAK, C. 2018).

Estes picos são característicos do óxido grafeno/grafite e corroboram com os dados obtidos para o material sintetizado pelo método de Hummers e suas variações (BANNOV, A.G., MANAKHOV,A., SHIBAEV A.A., UKHINA A.V, POLČÁK, J., MAKSIMOVSKII, E.A , 2018); SIBURIAN, R., SIHOTANG, H., RAJA, S. L., SUPENO M., SIMANJUNTAK, C. 2018); (JANKOVSKÝ, O. M. NOVÁČEK, J. LUXA, D. SEDMIDUBSKÝ, M. BOHÁČOVÁ, M. PUMERA, Z. SOFER 2017).

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

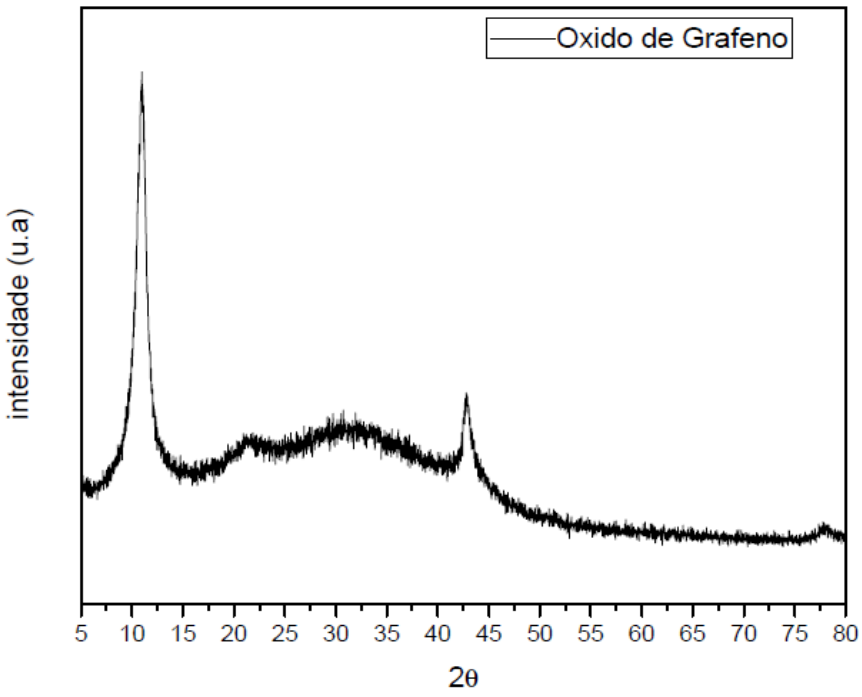


Figura 2. Difratometria de raios-X do Óxido de Grafeno.

Quando o grafite é oxidado, muitos grupos funcionais de oxigênio são introduzidos na estrutura, isto pode ser comprovado pelos espectros de FTIR, Figura 3a. Observa-se as bandas características do processo de oxidação, na ampla banda em aproximadamente 3425 cm^{-1}, representando vibrações de alongamento de (-OH) resultantes da água adsorvida, bem como um pico em aproximadamente 1720 cm^{-1} e uma banda na região de 2363 cm^{-1} referentes ao estiramento C=O, característico do grupo carboxílico (JANKOVSKÝ, O. M. NOVÁČEK, J. LUXA, D. SEDMIDUBSKÝ, M. BOHÁČOVÁ, M. PUMERA, Z. SOFER, 2017); (TAN, M., YANG, G., WANG, T., VITIDSANT, T., JIE LI, L., WEIQ., AI, P., WU, M., ZHENG, J., TSUBAKI, N. 2016); (MOOSA, A. A., NOORI., J., J. 2017) ; (MOKHTAR, M.M., ABO EL ENEIN S.A., HASSAAN, M.Y., MORSY, M.S., KHALIL, M.H. 2017).

Nota-se também a presença da banda na região de 1378 cm^{-1} referente a OH presente na deformação da ligação C-OHeasbandasem1218 cm^{-1} e em 1050 cm^{-1}queestãorelacionadascom o estiramento da ligação C-O. Ainda, a banda na região de
592 cm^{-1}é de grupos epóxi que estão situados nas extremidades das folhas de óxido de grafeno (MCALLISTER, M. J., LI, J. L., ADAMSON, D. H., SCHNIEPP, H. C., ABDALA A. A., LIU, J., ALONSO, M. H., MILIUS, D. L., CAR, R., PRUD'HOMME,R. K., AKSAY I., 2007); (JANKOVSKÝ, O., NOVÁČEK, M., LUXA,J., SEDMIDUBSKÝ, D., BOHÁČOVÁ, M, PUMERA, M., SOFER, Z. 2017); (MOKHTAR, M.M., ABO EL ENEIN S.A., HASSAAN, M.Y., MORSY, M.S., KHALIL, M.H., 2017).

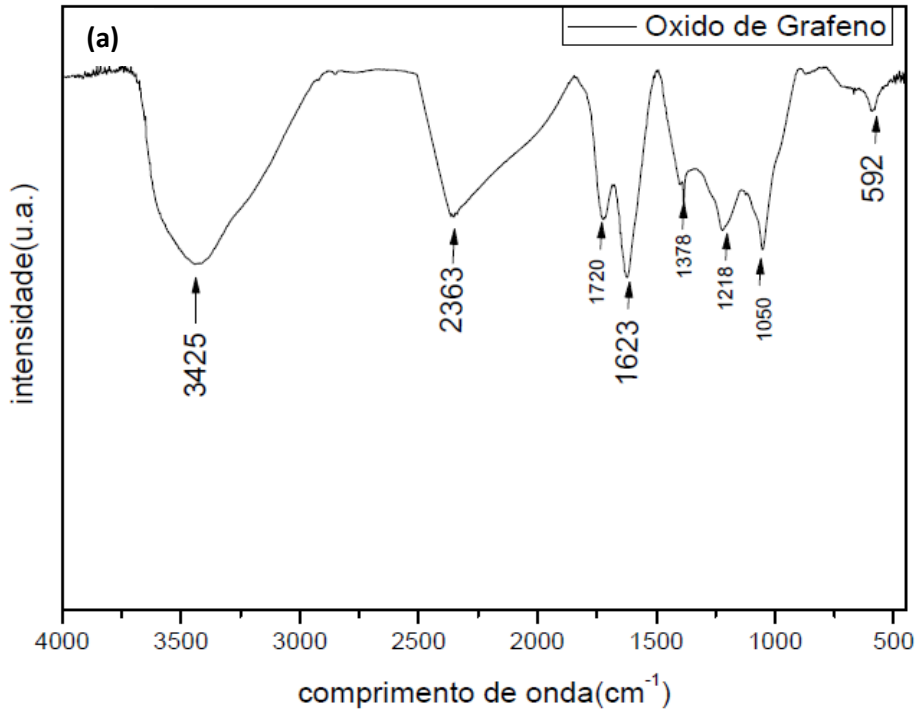
Para obtenção de informações sobre propriedades químicas e estruturais do material sintetizado, foramutilizadosespetros Raman, tanto para o grafite como para

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

OG, uma vez que para materiais de carbono, a espectroscopia Raman é reconhecida como uma sonda sensível para detectar defeitos e desordens na estrutura do material(FIM. F. C, 2012); (WANGY., ALSMEYERD. C., MCCREERY,R. L , 1990).

Na Figura 3b, duas bandas principais correspondendo à banda D em 1350 cm^{-1} e a banda G em 1605 cm^{-1} foram encontradas no espectro do OG. A presença da banda D é atribuída aos defeitos ou imperfeições de óxido de grafite, que são principalmente associados ao aumento de átomos de carbono hibridizados sp^3na camada de grafeno, sugerindo também a presença de grupos funcionais ligados à folha de grafeno (Y. WANG, D. C. ALSMEYER, R. L. MCCREERY, 1990) ; (AVILA, E. S., MELO, C. C. N., SAMPAIO, T. P., MACHADO, F. M., 2017)

A banda G, está relacionada a carbonos hibridizados emsp^2na camada de grafeno sem defeitos. Ainda a banda e a banda G´ em 2700 cm^{-1}, (ou formação da banda D+G), banda essa característica de óxido de grafeno, considerada como sendo da ordem da banda D, ou seja, ocorrem dois eventos consecutivos de espalhamento. A observação destas bandas características confirma a formação de defeitos ocasionados pelos processos de oxidação(MACHADO, D.T. 2017); (AVILA, E. S., MELO, C. C. N., SAMPAIO, T. P., MACHADO, F. M., 2017) ; (JAURIS, I. M. MATOS, C. F. SAUCIER, C., LIMA E. C., ZARBIN, A. J. G., FAGAN, S. B. MACHADO, F. M., ZANELLA, I.2016).



Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

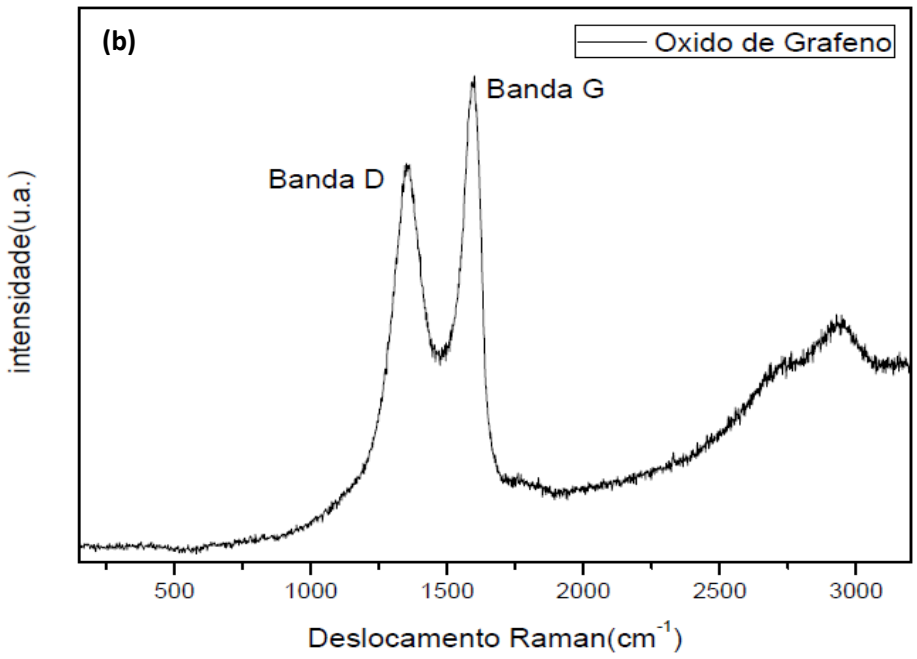


Figura 3. (a)Espectros de FTIR do Óxido de Grafeno (b) Deslocamento Raman do Óxido de Grafeno.

Na Figura 4 são apresentadas algumas micrografias feitas utilizando MEV. Nenhuma diferença significativa pode ser visualizada nas imagens. O material apresenta estruturasenrugadas visível ao longo de todo o material, sendo desta forma homogêneo.

As imagens ainda sugerem a formação de algumas pilhas ou camadas do óxido de grafeno o que evidenciam a esfoliação química do grafite. No processo de oxidação, os átomos de oxigênio são inseridos através de diversos grupos funcionais, grupos estes que são ligados às extremidades do plano basal da estrutura do grafite. (KIM, H. ABDALA, A. A., MACOSKO, C. W. 2010); (A. LERF, A., PIEPER, J. 2006); (SILVA D. D., 2013).

Em algumas regiões é possível observar a presença de finasescamas, o que sugere que o material é formado por finas camadas, muito similar à própria estrutura do grafeno(FIM. F. C. 2012).

O óxido O óxido de grafeno é similar quimicamente ao óxido de grafite, mas estruturalmente são diferentes. Enquanto o óxido de grafite é formado por lâminas empilhadas, o óxido de grafeno é obtido por esfoliação do oxido de grafite, gerando monolâminas, ou poucas camadas de lâminas (JIN, M., JEONG, H. K., KIM, T. H., SO, K. P., CUI, Y., Yu, W. J., RA, E. J., Lee, Y .H. 2010); (FIM. F. C. 2012); (SENGUPTA, R. BHATTACHARYA, M., BANDYOPADHYAY, S., BHOWMICK, A.K. 2011).

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

Evidentemente, apesar da confirmação morfológica observada anteriormente, as imagens em MEV não fornecem imagens detalhadas das lâminas de grafeno formada, para isso foram realizadas Microscopia Eletrônica de Transmissão apresentadas nas Figuras 5 e Figura 6.

As oxidações rompem a estrutura eletrônica deslocalizada do grafite e fornecem uma variedade de funcionalidades químicas, formando grafite quimicamente modificado, (EDITORIAL CARBON, 2013). Dependendo das condições de síntese durante a oxidação e separação do material obtido, o óxido de grafite pode apresentar quantidades variáveis de oxigênio e consequentemente na relação carbono/oxigênio (FIM. F. C. 2012).

As micrografias de MET comprovam a formação de OG, caracterizado por folhas transparentes contendo bordas enroladas ou dobradas, evidenciadas pela diferença de brilho nas imagens (regiões mais escuras).

A aparência de rugas das folhas de OG, cujo essa estrutura inibe o reempacotamento das folhas de grafeno juntas, é sugerida pela alta taxa de proporção, ou seja, devido a presença de várias centenas de nanômetros de comprimento em comparação com apenas alguns nanômetros de espessura e ainda caracteriza a deformação esperada devido o processo de oxidação, comprovando a síntese de OG.(BRODIE, B.C., 1859)

Também pode-se concluir o efeito do tempo de oxidação da síntese na morfologia e estrutura do grafeno. A formação de plaquetas de grafeno de poucas camadas para uma única camada muito similar ao encontrado na literatura para as folhas de grafeno reduzido pode ser caraterizado pelo tempo de exposição ao ácido, portanto, GO foi bem esfoliado e apresentando quase uma única camada e rompemos a estrutura da folha de grafeno. (BRODIE, B.C., 1859); (GASCHO J.L. S., COSTA S. F., RECCO, A. A. C., PEZZIN S. H. 2019).

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

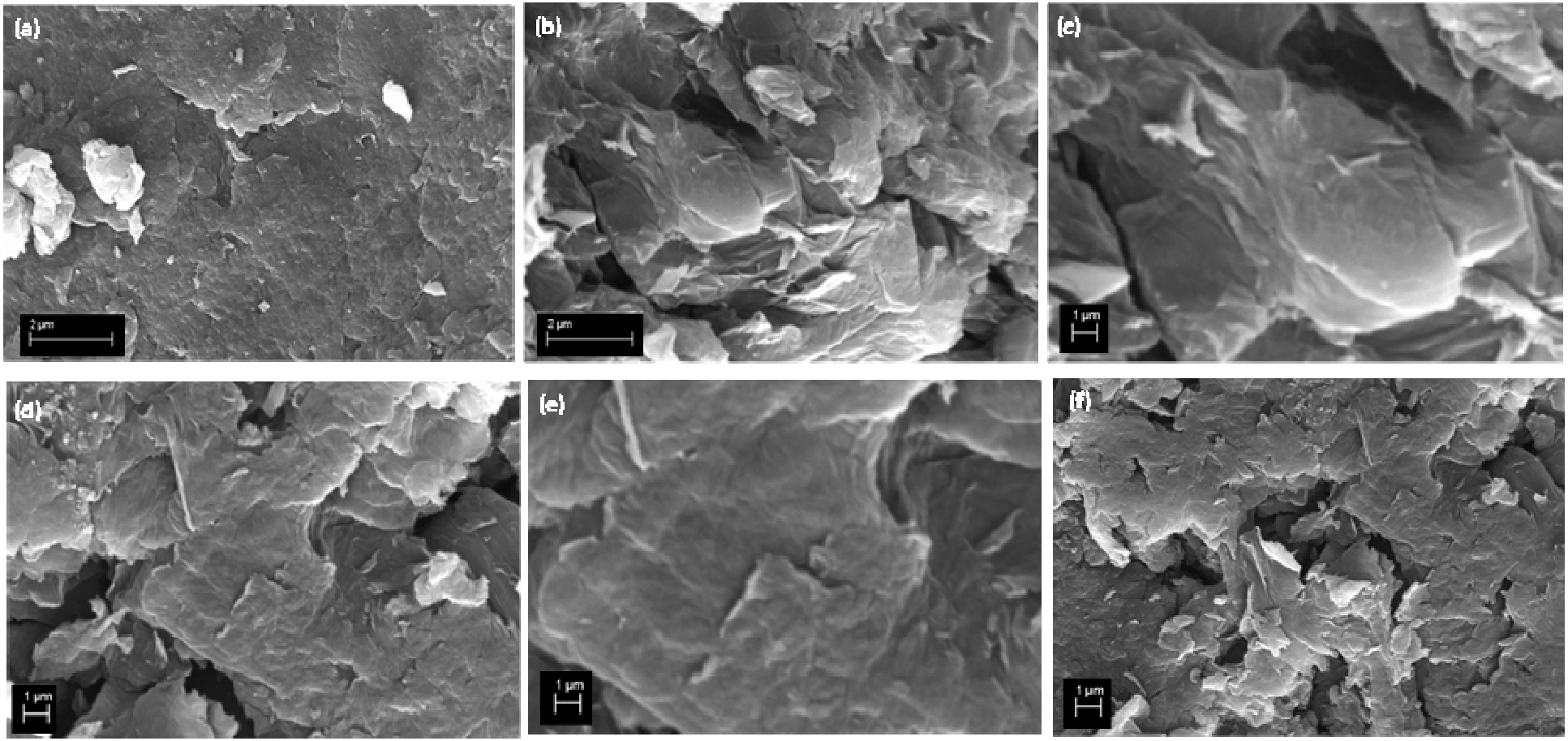
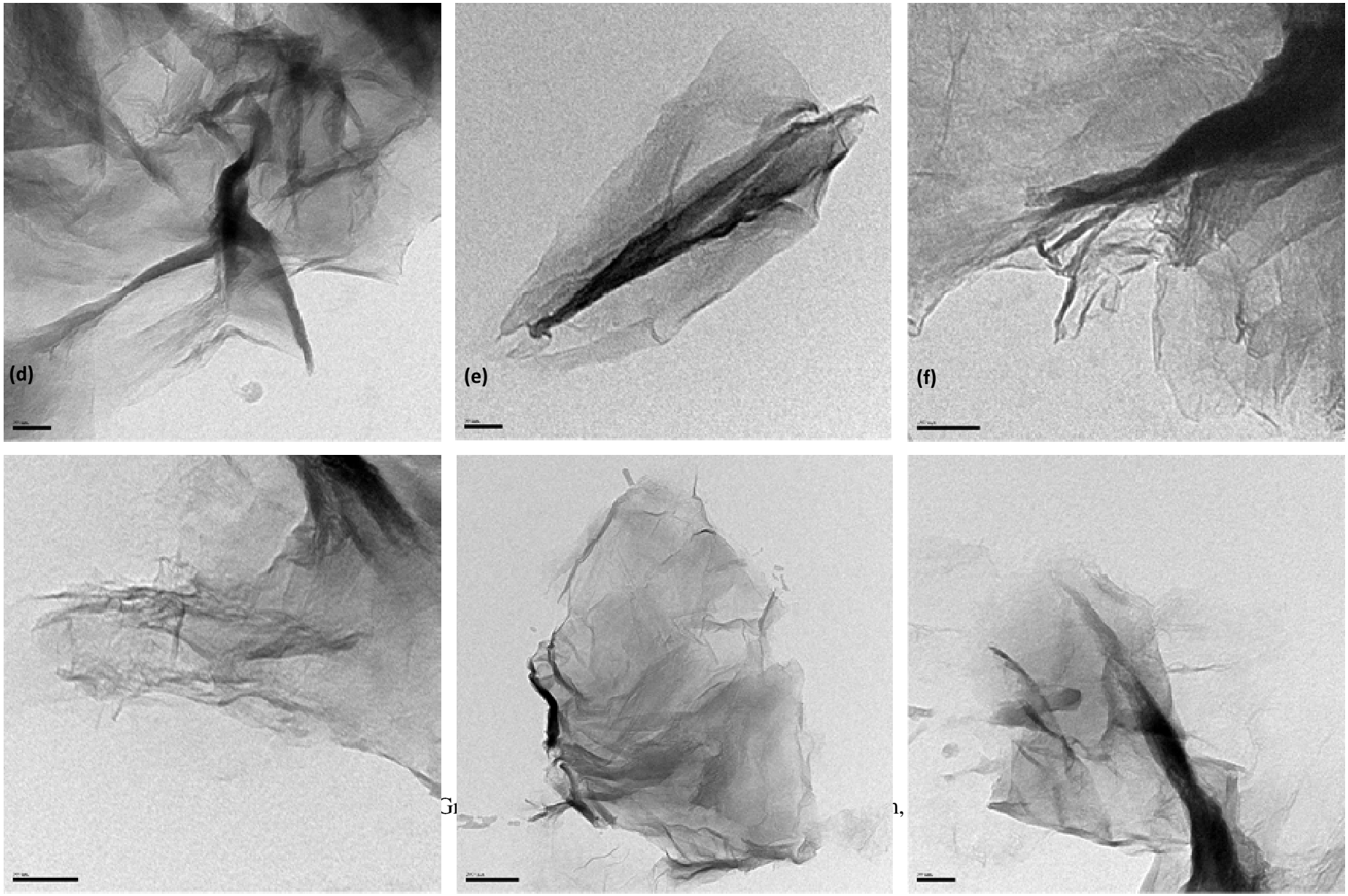


Figura 4. Micrografias da superfície do Óxido de Grafeno em diferentes regiões com um aumento de (a)10000x, (b)20000X (c)40000x, (d)2000x, (e) 40000x e em (f)10000x.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

(a) (b) (c)



Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

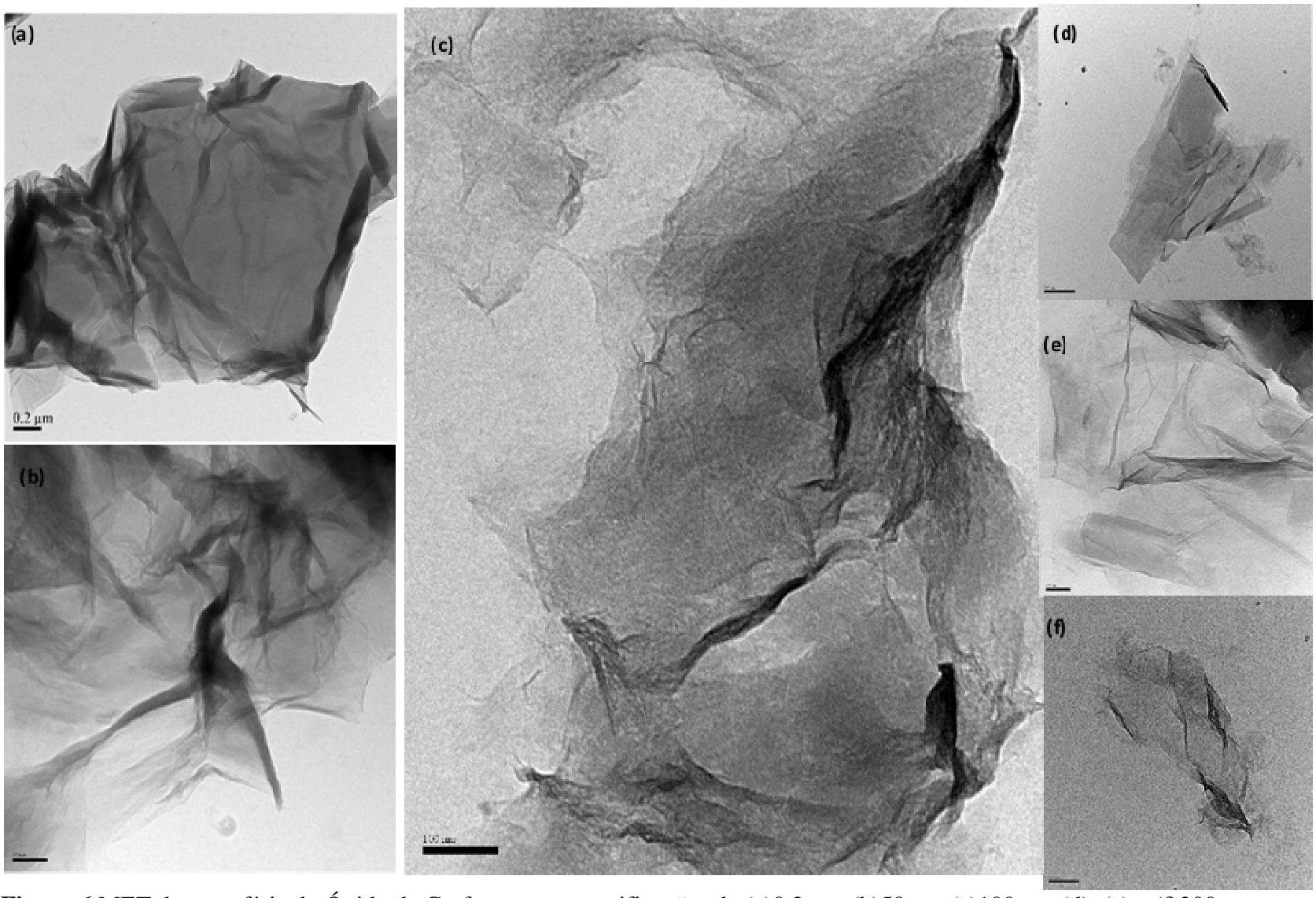


Figura 6.MET da superfície do Óxido de Grafeno com magnificações de (a)0,2µm, (b)50nm, (c)100nm, (d), (e) e (f)200nm.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

4 Conclusões

A partir do grafite puro foi possível obter folhas de óxido de grafeno finas, como apresentadas nas caracterizações e mais bem evidenciadas nas micrografias de transmissão.

Devido às excelentes características mencionadas anteriormente, ao passar dos anos houve um grande interesse no desenvolvimento de rotas práticas, economicamente viáveis, com alto rendimento para a obtenção do grafeno, como a utilizada neste trabalho.

Pesquisas atuais mostram sínteses com alto rendimento e baixo custo, uma abordagem *top-down*, por meio da conversão química do grafite para seu óxido, seguido por redução, sendo uma das principais vantagens da utilização de grafite, como precursor do óxido

Assim, uma vez que precursor grafite é o alótropo mais comum do carbono e mais abundante no Brasil, sendo o terceiro maior produtor mundial, a utilização deste para a síntese de OG é extremamente vantajoso. Ainda, as propriedades únicas do grafeno o tornam um bom candidato para inúmeras aplicações, na síntese de novos materiais e compósitos a partir de sua incorporação.

Agradecimentos

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro à pesquisa e aos colegas e parceiros membros do trabalho no Campus da UNESP em Ilha Solteira e aos parceiros da Universidade Estadual de Maringá.

Referências

AVILA, E. S., MELO, C. C. N., SAMPAIO, T. P., MACHADO, F. M. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno Reduzido. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v.3, n.1, p.19-24, 2017

BANNOV, A.G., MANAKHOV,A., SHIBAEV A.A., UKHINA A.V, POLČÁK, J., MAKSIMOVSKII, E.A. Synthesis dynamics ofgraphite oxide **Thermochimica Acta** n.663 p.65–175. 2018

BOTAS, C. ÁLVAREZ, P., BLANCO. C., SANTAMARÍ, R., GRANDA, M., ARES, P., REINOSO, F. R., MENENDEZ, R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 275–282, 2012.

BOTAS, C. ÁLVAREZ, P., BLANCO. C., SANTAMARÍ, R., GRANDA, M., ARES, P., REINOSO, F. R., MENENDEZ, R. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013

BRODIE, B.C. On theAtomicWeightofGraphite. **PhilosophicalTransactionsofthe Royal Society of London,** 149, p.249-259, 1859

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

BUCHSTEINER, A. LERF, A., PIEPER, J. Water Dynamics in Graphite Oxide InvestigatedwithNeutronScattering. **JounalPhysicsChemincalB.**v110, n.45, p..22328-22338, 2006

CHEN, D., TANG, L., LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v.39, 3157-3180, 2010.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

EDITORIAL. All in the graphene family – A recommendednomenclature for two-dimensional carbonmaterials. **Carbon**. n.65, p.01-06, 2013.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

FIM. F. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre,105f. 2012.

GASCHO J.L. S., COSTA S. F., RECCO, A. A. C., PEZZIN S. H..Graphene Oxide FilmsObtainedbyVacuumFiltration: X-Ray DiffractionEvidenceofCrystallineReorganization. **Journalof Nanomaterials**.v1, p. 1-12, 2019

GE, S., YAN, M., LU, J., ZHANG, M., YU, F., YU, J., SONG, X., YU, S. Electrochemical biosensor based on graphene oxide-Au nanoclusters composites for L-cysteine analysis. **Biosensors and Bioelectronics,**. v.31, p.49-54, 2012.

GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Naturematerials**, 6, 183-191, 2007.

GOMES, M.L.M. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química do grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos.** Relatório final de iniciaçãocientífica (pibic/cnpq/inpe). 2015

HE, H., LERF, A., FORSTERS, M., RIEDL, T., KLINOWSKI, J. Solid-state NMR studies of the structure of graphite Oxide. **Journal Physics Chemical**. v. 100, n.51, p.19954-19958. 1996.

HOU, J., SHAO, Y., ELLIS, M. W., MOORE, R. B., YI, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. **PhysicalChemistryChemicalPhysics**, v.13, p.15384-15402, 2011

HUMMERS, W.S., OFFEMAN, R. Preparation of graphitic oxide. **Journal of American Chemical Society**, v.80, n. 6, p. 1339. 1958

JAURIS, I. M. MATOS, C. F. SAUCIER, C., LIMA E. C., ZARBIN, A. J. G., FAGAN, S. B. MACHADO, F. M., ZANELLA, I. Adsorptionofsodiumdiclofenacon graphene: a

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

combined experimental andtheoreticalstudy. **PhysicalChemistryChemicalPhysics.** V. 18, p.1526-1536. 2016

JEONG, H.K., JIN, M.H., SO, K.P., LIM, S.C., LEE, Y.H. Tailoring the characteristics of graphite oxide by different oxidation times**. J. Phys. D: Appl. Phys**. v.42, p. 1-6. 2009

J-H. CHEN; C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI, M. S. FUHRER, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2. **NatureNanotechnology**. v. 3, p. 206 – 209, 2008.

JIN, M., JEONG, H. K., KIM, T. H., SO, K. P., CUI, Y., Yu, W. J., RA, E. J., Lee, Y .H. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. **JournalofPhysics D: AppliedPhysics**, v. 43, n. 27, p. 275402-275410, 2010.

KIM, H. ABDALA, A. A., MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v.43, n.16, p.6515-6530, 2010

KRISHNA, R., FERNANDES, D. M., VENKATARAMANA, E., DIAS, C., VENTURA, J., TITUS, E. Improved Reduction of Graphene Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 423–430, 2015

LIU, F. WU, Z, WANG, D, YU, J, JIANG, X., CHEN, X. Magneticporoussilica-graphene oxide hybridcomposite as a potentialadsorbent for aqueousremoval off p-nitrophenol; **Colloidsand Surfaces A: PhysicochemicalandEngineeringAspects**, v.490, p.207-214. 2016

MACHADO, D.T. Síntese de Compósitos nanoestruturados de rGO/ nanopartículas metálicas (Au e Ag) em etapa única utilizando o processo poliol modificado. 2017, 56f. Trabalho de Conclusão de Curso. Unidade da USP Instituto de Química de São Carlos. 2017

MALLESHA, M., MANJUNATHA, R., NETHRAVATHI, C., SURESH, G. S., RAJAMATHI, M., MELO, J. S., VENKATESHA, T. V. Functionalized-graphene modified graphite electrode for the selective determination of dopamine in presence of uric acid and ascorbic acid. **Bioelectrochemistry.** v..81, n.2, p.104-108, 2011.

MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Dissertação de Mestrado 2016. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais PUC-RS, Porto Alegre, 99f.2016.

MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D., BERLIN, V., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L.B., LU, W., TOUR, J.M. Improved synthesis of grapheme oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4820. 2010

MCALLISTER, M. J., LI, J. L., ADAMSON, D. H., SCHNIEPP, H. C., ABDALA A. A., LIU, J., ALONSO, M. H., MILIUS, D. L., CAR, R., PRUD'HOMME,R. K., AKSAY I., A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007.

MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L., RAJENDRAKUMAR, R.T., Adsorptionbehaviourofreduced graphene oxide

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

towardscationicandanionicdyes: coactionofelectrostaticandπ – π interactions, **MaterialsChemistryandPhysics**,v194,n.5 p.243-252, 2017..

MOKHTAR, M.M., ABO EL ENEIN S.A., HASSAAN, M.Y., MORSY, M.S., KHALIL, M.H. ThermallyReduced Graphene Oxide: Synthesis, StructuralandElectricalProperties. **InternationalJournalofNanoparticlesandNanotechnology**v.3, n.1. p.1-9. 2017

MOOSA, A. A., NOORI., J., J. Green Reductionof Graphene Oxide UsingTeaLeavesExtractwithApplicationsto Lead IonsRemovalfromWater. **NanoscienceandNanotechnology**, v.7, n.2 p.8-47. 2017

O. JANKOVSKÝ, M. NOVÁČEK, J. LUXA, D. SEDMIDUBSKÝ, M. BOHÁČOVÁ, M. PUMERA, Z. SOFER, Concentrationofnitricacidstronglyinfluenceschemicalcompositionofgraphite oxide, **ChemicalEuropean Joural.** v.23 p.6432–6440, 2017

PARVEZ, K., WU, Z.S., LI, R., LIU, X., GRAF, R., FENG, X., MULLEN, K. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083–6091, 2014.

POH L.H. ŠANĚK, F., AMBROSI, A., ZHAO, G., SOFER, Z., PUMERA, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, 2012, v.4, p.3515-3522, 2012

POTTS, J. R., DREYER, D. R., BIELAWSKI, C. RUOFF, R. Graphene-basedpolymernanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

SENGUPTA, R. BHATTACHARYA, M., BANDYOPADHYAY, S., BHOWMICK, A.K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011

SHAO, G., LU, Y., WU, F., YANG, C., ZENG, F., WU, Q. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal of Materials. Science.** v. 47,n.10,. 4400-4409, 2012

SIBURIAN, R., SIHOTANG, H., RAJA, S. L., SUPENO M., SIMANJUNTAK, C. New RoutetoSynthesizeof Graphene Nano Sheets. **Oriental JournalofChemistry** v.34n.1, p.182-187, 2018

SILVA D. D. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **RevistaMatéria**. v.18, n.2. p1216-1272. 2013

STAUDENMAIER, L. VerfahrenzurDarstellung der Graphitsäure. **Berichte der DeutschenChemischen Gesellschaf**t, v. 31, p. 1481-1499, 1898.

STRUDWICK, A. J. WEBER, N.E., SCWAB, M.G., KETTNER, M., WEITZ R.T., WUNSCH, J.R., MULLEN, K. SACHDEV, H. Chemical Vapor Deposition of High Quality Graphene Films from Carbon Dioxide Atmospheres. **ACS nano**, v. 9, n. 1, p. 31–42, 2015.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286

SUN, Y., WU, Q., SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, v.4, p.1113-1132, 2011.

SUN, Y., WU, Q., SHI, G. Graphene based new energy materials.**Energy& Environmental Science** 4, p1113-1132, 2011.

TAN, M., YANG, G., WANG, T., VITIDSANT, T., JIE LI, L., WEIQ., AI, P., WU, M., ZHENG, J., TSUBAKI, N. Active andregioselectiverhodiumcatalystsupportedonreduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation. **Catalysis Science &Technology**. v. 6, p.1162–1172, 2016

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D, VILAR E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **RevistaEletrônica de Materiais e Processos,** v. 11, n. 2 p. 54–57. 2016

WANG, Z., ZHOU, X., ZHANG, J., BOEY, F., ZHANG, H. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113 n.32, p.14071–14075, 2009.

XU, C., XU, B., GU, Y., XIONG, Z., SUN, J., ZHAO, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, 6, 1388-1414, 2013.

Y. WANG, D. C. ALSMEYER, R. L. MCCREERY, Raman spectroscopyofcarbonmaterials: structuralbasisofobservedspectra. **ChemitryofMaterials**, v. 2, p. 557–563, 1990

ZHANG, D., DAI, F., ZHANG, P., An, Z., ZHAO, Y., CHEN,,L.Thephotodegradationofmethylene blue in waterwith PVDF/GO/ZnOcompositemembrane. **MaterialsSciene&Engineering C**. n.96, p.684-692. 2019

ZHANG, L. L., ZHOU, R., ZHAO, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. **JournalofMaterialsChemistry**, v. 20, p.5983–5992, 2010.

ZHOU, M., ZHAI, Y., DONG, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide. **Analytical Chemistry**.v.81, n. 14, p.5603–5613, 2009.

ZHOU, S., WEI, D., SHI, H., FENG, X., XUE, K., ZHANG, F., SONG, W. Sodium dodecyl benzene sulfonate functionalized graphene for confined electrochemical growth of metal/oxide nanocomposites for sensing application. **Talanta**, v. 107, p.349-355, 2013.