



**MATHEUS VINÍCIUS ALVES CAMPOS**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓXIDO DE GRAFENO  
OBTIDO A PARTIR DE DIFERENTES  
GRANULOMETRIAS DE GRAFITE**

**Lavras – MG**

**2020**

**MATHEUS VINICIUS ALVES CAMPOS**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO  
ATRAVÉS DE DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE GRAFITE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Jenaina Ribeiro Soares

Orientadora

**Lavras - MG**

**2020**

**MATHEUS VINICIUS ALVES CAMPOS**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO  
ATRAVÉS DE DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE GRAFITE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADO em 21 de agosto de 2020.

Dra. Jenaina Ribeiro Soares  
Dr. Juliano Elvis de Oliveira  
Me. José Romão Franca

Prof.<sup>a</sup> Dra. Jenaina Ribeiro Soares

Orientadora

**Lavras – MG**

**2020**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (projetos FAPEMIG TEC-AUC-00282-16, RED-00185-17), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (projetos CNPq 310813/2017-4 e 433027/2018-5), à Financiadora de Estudos e Projetos (projetos FINEP 02/2014 NANO 0501/16 e 02/2016), e ao Prêmio L'ORÉAL /UNESCO / ABC “Para Mulheres na Ciência” (área de Física, Brasil, 2017) pelo suporte de equipamentos e reagentes utilizados.

Agradeço ainda ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras (<<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>>) e ao seu suporte pela Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica. Também agradeço a Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela realização das medidas de FTIR, e a UFLA pelo suporte financeiro e estrutural, que contribuíram para a concretização desse trabalho.

## RESUMO

Atualmente a nanotecnologia vem ganhando destaque no meio científico e tecnológico, e a busca por produzir materiais em nanoescala de maneira otimizada ainda é um grande desafio para a sua produção em escala industrial. Os nanomateriais à base de carbono, como o óxido de grafeno, tem ampla possibilidades de aplicações, como na produção de dispositivos eletrônicos de alta eficiência ou mesmo como reforço em compósitos poliméricos. O trabalho visa a otimização na produção de óxido de grafeno através da avaliação do rendimento, como também a qualidade do produto sintetizado, através da eficácia da oxidação do grafite aliado a presença de nanocamadas separadas em sua estrutura. O óxido de grafeno com essas características é relevantes em aplicações biológicas que, em geral, requerem boa hidrofiliabilidade e presença de estruturas nanométricas, além de serem interessante para compósitos poliméricos, facilitando uma boa dispersão e boa interação do polímero com regiões oxidadas do óxido de grafeno. O presente trabalho compara duas rotas de síntese de óxido de grafeno a partir de diferentes granulometrias do grafite precursor. Uma das sínteses foi realizada com grafite de 300  $\mu\text{m}$ , enquanto a outra, 150  $\mu\text{m}$ . O óxido de grafeno foi produzido via esfoliação química do grafite e para avaliação da qualidade do nanomaterial produzido, foram realizadas, para ambas as rotas de síntese, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman, com o intuito de fornecer características morfológicas e estruturais respectivamente. Para o óxido de grafeno com o grafite precursor de 150  $\mu\text{m}$ , foi realizada Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) a fim de obter informações referentes as funções químicas inseridas no grafite com o processo de oxidação para produção do óxido de grafeno. Na análise estrutural, pode-se observar que houve efetiva inserção de defeitos na estrutura do óxido de grafeno de ambas às sínteses, porém com destaque ao grafite de menor granulometria, que apresentou no Raman, uma razão relativa entre as bandas D e G aumentada, mostrando assim maior efetividade na oxidação. Isso foi demonstrado pela caracterização por infravermelho, garantindo assim a presença de funções orgânicas oxigenadas na amostra com grafite de menor granulometria. Também foram estudadas as imagens obtida pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, que foram condizentes com a morfologia do óxido de grafeno descrita pela literatura.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno. Síntese. Espectroscopia Raman. Defeitos em nanomateriais.

## ABSTRACT

Currently, nanotechnology is gaining notoriety in the scientific and technological milieu, and the quest to produce nanoscale materials in an optimized manner is still a major challenge for its production on an industrial scale. Carbon-based nanomaterials, such as graphene oxide, have wide application possibilities, such as in the production of high-efficiency electronic devices or even as reinforcement in polymeric composites. The work aims to optimize the production of graphene oxide through the evaluation of yield, as well as the quality of the synthesized product, through the effectiveness of graphite oxidation combined with the presence of separate nanolayers in its structure. Graphene oxide with these characteristics is relevant in biological applications that, in general, require good hydrophilicity and the presence of nanometric structures, in addition to being interesting for polymeric composites, facilitating a good dispersion and good interaction of the polymer with oxidized regions of graphene oxide. The present work compares two routes of graphene oxide synthesis from different grain sizes of the precursor graphite. One of the syntheses was carried out with graphite of 300  $\mu\text{m}$ , while the other, 150  $\mu\text{m}$ . Graphene oxide was produced via chemical exfoliation of graphite and to evaluate the quality of the produced nanomaterial, for both synthesis routes, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman Spectroscopy, with the intuition of providing morphological and structural characteristics respectively. For graphene oxide with the 150  $\mu\text{m}$  precursor graphite, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was performed in order to obtain information regarding the chemical functions inserted in the graphite with the oxidation process for the production of graphene oxide. In the structural analysis, it can be observed that there was an effective insertion of defects in the structure of the graphene oxide of both syntheses, but with emphasis on the graphite of smaller granulometry, which presented in Raman, a relative ratio between the bands D and G increased, thus showing greater effectiveness in oxidation. This was demonstrated by the infrared characterization, thus guaranteeing the presence of oxygenated organic functions in the sample with graphite of smaller particle size. The images obtained by the Scanning Electron Microscopy technique were also studied, which were consistent with the graphene oxide morphology described in the literature.

**Keywords:** Graphene oxide. Synthesis. Raman Spectroscopy. Defects in nanomaterials

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Nanotecnologia.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2</b>	<b>Alótropos do carbono.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Grafite.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Grafeno.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Óxido de grafeno.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3</b>	<b>Esfoliação química do grafite.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4</b>	<b>Caracterizações.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterizações.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho.....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese.....</b>	<b>18</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>19</b>
<b>4.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>20</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho.....</b>	<b>23</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>26</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O atual desenvolvimento tecnológico vem demandando novos materiais para suprir as necessidades do mercado para a criação de equipamentos cada vez mais sofisticados. E essa intensa busca, colocou os nanomateriais em foco nos últimos anos devido a descoberta de propriedades inovadoras, como maior resistência, condutividade e reatividade por exemplo. Dentre os materiais nanoestruturados sendo desenvolvidos, destacam-se os carbonáceos, como por exemplo o óxido de grafeno, que será objeto de estudo deste trabalho.

No ano de 2010 os professores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, foram agraciados com o prêmio Nobel de Física devido a pesquisas com grafeno, um nanomaterial caracterizado por uma monocamada de espessura atômica de ligações carbono-carbono em formato de “colméia de abelha”. Esse fato despertou interesse no mundo inteiro para pesquisa na área de nanomateriais alótropos do carbono, como o grafeno propriamente dito, nanotubos de carbono, fulereno e óxido de grafeno (CAMARGOS, 2017).

Óxido de grafeno é uma estrutura derivada do grafeno caracterizada pela presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila e epóxi) na superfície e principalmente nas bordas de sua estrutura. A diferença composicional do grafeno e seu óxido diferencia sua aplicabilidade, no grafeno toda a sua superfície é hidrofóbica, enquanto o óxido de grafeno apresenta também superfície hidrofóbica, porém com regiões hidrofílicas ao longo da camada. Tais regiões proporcionam ao óxido de grafeno maior dispersabilidade em meio aquoso, e além disso, as regiões hidrofílicas aumentam o seu potencial reativo para possíveis aplicações em matrizes em nanocompósitos (WICK et al., 2014).

Uma das vantagens do óxido de grafeno em relação ao grafeno é sua fácil dispersabilidade em água e em diferentes matrizes devido a grupos contendo oxigênio nas bordas das camadas. Isso faz com que o óxido de grafeno possua um potencial de uso em várias aplicações biológicas (BYUN, 2015).

Na síntese do grafeno, foi criada uma série de técnicas para sua aquisição, dentre elas destacam-se: (i) esfoliação mecânica, que baseia-se na descamação de flocos de grafite, usando uma fita adesiva; (ii) crescimento epitaxial, estruturado na deposição química de hidrocarbonetos como o  $\text{CH}_4$ , e (iii) a redução química através do óxido de grafeno (VIEIRA; VILAR, 2016).

## 2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 2.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia refere-se a uma gama de técnicas usadas para manipular a matéria em escala nanométrica. Sua importância reside no fato de que materiais na ordem de entre 1 e 100 nanômetros exibem propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes dos mesmos materiais em maiores magnitude. Ouro, que não é reativo em grande escala, torna-se reativo em nanoescala e é usado para fabricar sensores; carbono como grafite é macio, mas o carbono nos nanotubos é mais duro que o aço (FOLADORI, 2016).

Na aplicação da nanotecnologia nos materiais é possível alterar propriedades como condutividade elétrica, resistências, propriedades óticas entre outros. O desenvolvimento dessa ciência é resultado da interação dos conhecimentos de física quântica, biologia molecular, eletrônica, química e engenharia de materiais (PYRRHO; SCHRAMM, 2012).

O princípio da nanotecnologia é a manipulação atômica a fim de criar e aperfeiçoar materiais. É uma nova área do conhecimento, que apesar de ter início a pouco, vem mostrando-se bem efetiva na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros (CARELLI; BASTO, 2014).

O desenvolvimento da nanotecnologia está ganhando destaque no campo da medicina, visto que o funcionamento das moléculas biológicas ocorre em escala nanométrica. As principais aplicações dessa área estão em sistemas eficazes de administração de medicamentos como antibióticos e agentes quimioterápicos, além de preparação de implantes e próteses para melhorar a osseointegração. Logo, a nanotecnologia tem afetado positivamente os estudos na área de engenharia de tecidos (GAVASKAR; ROJAS; VIDELA, 2018).

No setor da saúde, a nanotecnologia tem diversas aplicações; as principais são em fármacos, equipamentos de análise, materiais e utensílios médicos. Uma importante classe de materiais nanotecnológicos aplicados ao setor de saúde são os antimicrobianos, como o caso da prata, que em estruturas nanométricas desse material potencializam o seu efeito antimicrobianos. As nanopartículas de prata podem ser incorporadas diretamente nos polímeros dos produtos médicos, adicionadas a pomadas, ou aplicadas a superfícies metálicas de instrumentos cirúrgicos, evitando assim a proliferação bacteriana nesses utensílios (CARELLI ;BASTO, 2014).

Dentro da variedade de materiais pesquisados como: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais, os materiais em camadas são os mais estudados na área de materiais nanoestruturados devido às suas propriedades únicas, com destaque para materiais baseados no carbono (MARASCHIN, 2016). A Figura 1 exemplifica algumas aplicações

da nanotecnologia em diferentes setores.

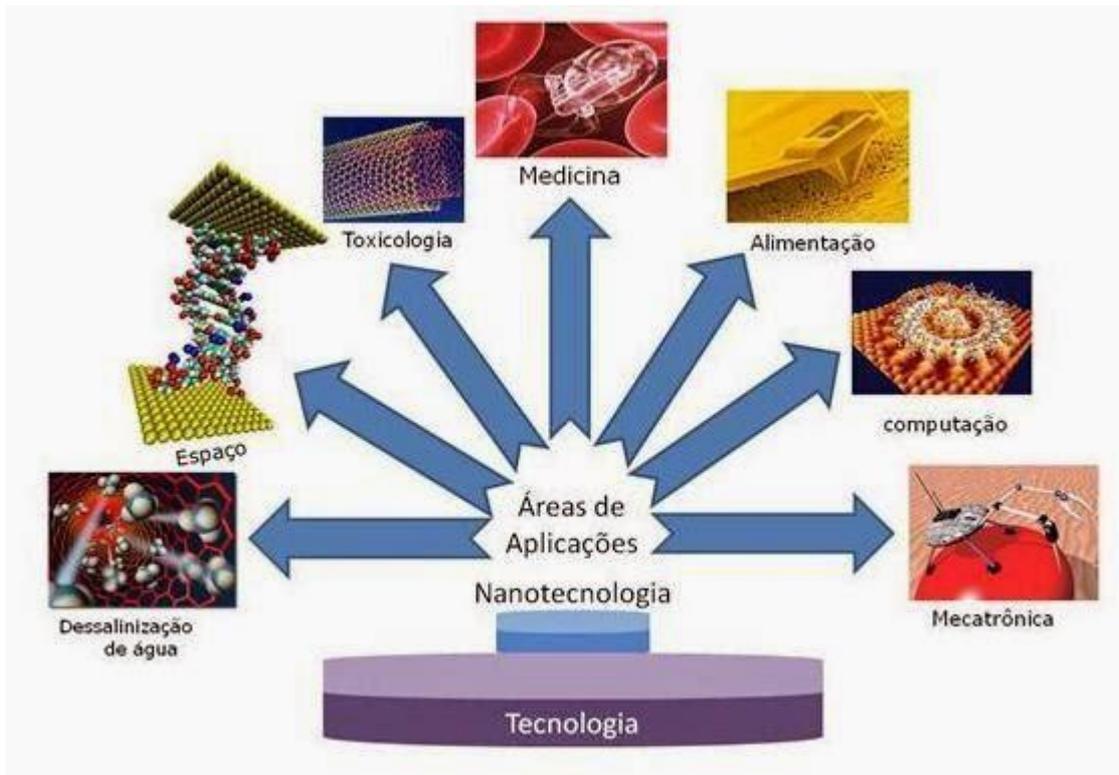


Figura 1. Exemplos de aplicação da nanotecnologia  
Fonte: CAETANO, 2017

## 2.2 Alótropos do carbono

### 2.2.1 Grafite

O grafite, conhecido também como grafita, é o alótropo do Carbono mais estável em condições normais de temperatura e pressão. É encontrado naturalmente e em bastante quantidade. Possui estrutura bastante estável (oxida-se a temperatura superior a 550°C) e condutividade elétrica elevada ( $10^4$  S/cm em temperatura ambiente) (CAETANO, 2017).

O grafite é um material laminado, formado por milhares de folhas de grafeno, constituído de uma estrutura nas quais átomos de carbono com arranjo hexagonal interagem através de ligações covalentes com outros carbonos no mesmo plano e somente forças de Van der Waals atuam entre as lamelas sucessivas (MONTAGNA, 2010).

Suas ligações são covalentes formando orbitais híbridos do tipo  $sp^2$  com um espaçamento entre os átomos no mesmo plano de 1,42 Angstroms e um espaçamento entre planos de 3,35 Angstroms (BALLESTAR, 2014). A Figura 2 representa a estrutura do grafite

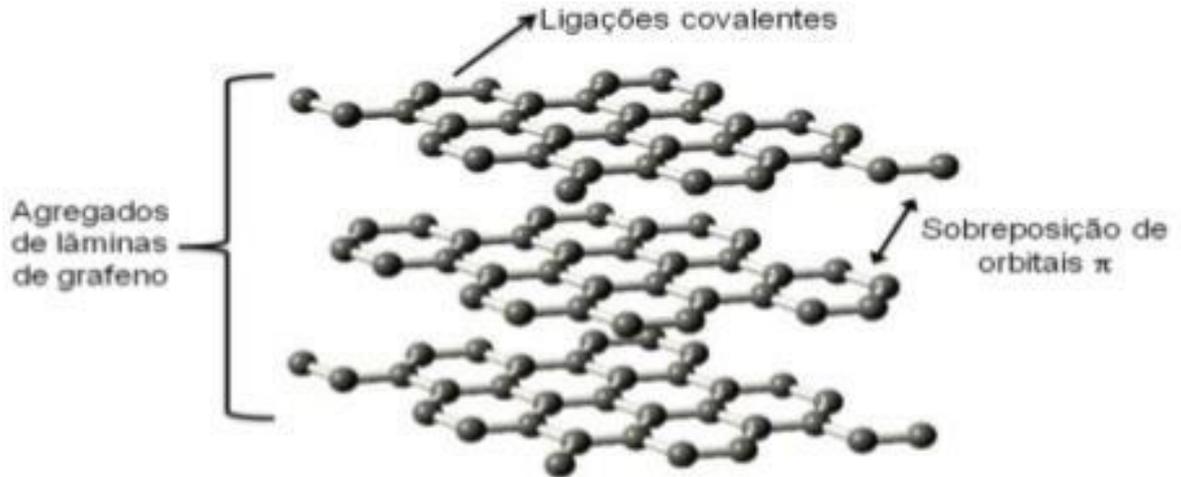


Figura 2. Representação estrutural do grafite  
 Fonte: MARASCHIN, 2016

O grafite é utilizado em variadas aplicações na indústria, e principais são: peças refratárias, tijolos, catodo de baterias alcalinas, lubrificantes sólidos ou a base de água e óleo, escovas de motores elétricos, mina de lápis e lapiseiras, e gaxetas de vedação (CAETANO, 2017).

O grafite apresenta uma condução elétrica anisotrópica, ou seja, a condutividade ocorre de maneira diferenciada na direção dos planos basais e na direção perpendicular aos planos, sendo muito maior (da ordem de 3x) a condutividade no plano basal, do que no sentido perpendicular dos planos (CAMARGOS, 2017).

### 2.2.2 Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono considerado a base de todas as nanoestruturas do tipo  $sp^2$ . É um cristal bidimensional com arranjo hexagonal com dois átomos de carbono distantes um do outro de 1,42 Å. Cada átomo tem um orbital s e dois orbitais p no plano (hibridização  $sp^2$ ). Um dos orbitais p contribui com a estabilidade da folha de grafeno formando ligações  $\sigma$  e outro orbital p hibridiza para formar as bandas  $\pi^*$  (condução) e  $\pi$  (valência) sendo estas bandas as mais relevantes para o transporte de cargas (RODRÍGUES, 2015).

O grafeno exibe propriedades mecânica, térmicas, e elétricas extraordinárias tais como enorme área de superfície específica por volume da unidade, alta estabilidade química e uma condutividade elétrica de 5000 W/(m.K) (BADHULIKA et al., 2015).

As propriedades elásticas e resistência intrínseca do grafeno foram investigadas experimentalmente utilizando microscopia de força atômica. Os autores verificaram um módulo de elasticidade de cerca de 1TPa nas monocamadas atômicas e uma resistência mecânica de 130 GPa (VIERA; VILAR, 2016).

A superfície sem defeitos ou altamente cristalina do grafeno aparenta ser quimicamente inerte. Para permitir que a superfície do grafeno seja mais reativa, são geralmente introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície. Por exemplo, a dopagem química, com átomos como B e N e a introdução de grupos funcionais, tais como carboxila, carbonila e grupos amina, porém essas dopagens podem afetar as propriedades de superfície e as propriedades eletrônicas do grafeno (BADHULIKA et al., 2015). A figura 3 representa a monocamada de grafeno.

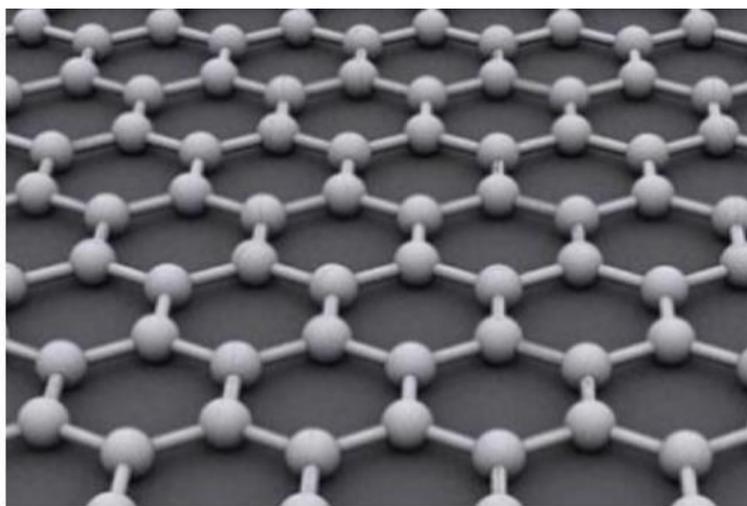


Figura 3. Estrutura do grafeno  
Fonte: CAETANO, 2017

### 2.2.3 Óxido de grafeno

Óxido de grafeno consiste em estruturas grafíticas constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila. É geralmente preparado pela oxidação de flocos de grafite, dando ao óxido de grafeno características de hidrofiliabilidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (MARASCHIN, 2016).

A introdução de grupos funcionais (tais como hidroxila e epóxi) na estrutura do grafite resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de  $sp^2$  (planar) para  $sp^3$  (tetraédrica). Os níveis de oxidação variam com base no método de preparação e do tipo de grafite precursor. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals (MARASCHIN, 2016).

As propriedades do óxido de grafeno estão altamente associadas à sua morfologia e a natureza de seus grupos, que, são fortemente dependentes da condição de reação, tempo de preparação e temperatura. Com o entendimento do processo de oxidação do grafite foram propostas novas rotas que permitem otimizar as propriedades do óxido de grafite (SHAMAILA; SAJJAD; IQBAL, 2016).

Por causa da introdução de grupos de oxigênio durante a oxidação ocorre a diminuição das forças de Van-der-Waals entre as folhas grafíticas. Devido a isso o grafite oxidado pode ser

facilmente esfoliado por ultrassom ou tratamento térmico para produzir óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido, respectivamente. Em razão da sua estrutura, tanto o grafeno quando o óxido de grafeno tem aplicabilidade promissora em biomedicina, armazenamento de energia, compósitos, sensores, entre outros (DONG et al., 2017).

A figura 4 representa a estrutura do óxido de grafeno.

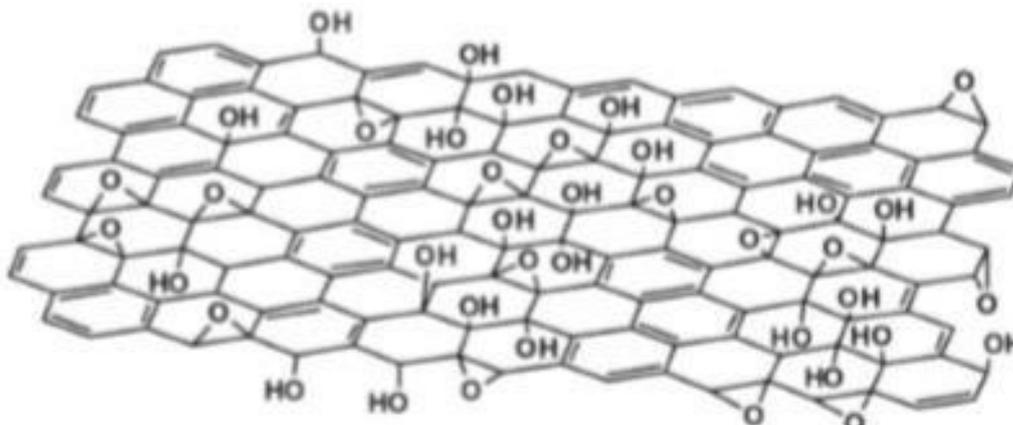


Figura 4. Estrutura do óxido de grafeno  
Fonte: MARASCHIN, 2016

### 2.3 Esfoliação química do grafite

A esfoliação química consiste na oxidação do grafite por ação de agentes oxidantes fortes como o ácido sulfúrico, ácido nítrico, permanganato de potássio e cloratos, onde íons são intercalados a estrutura do grafite ampliando o espaço interplanar. Esse método é amplamente estudado para a produção do óxido de grafeno devido ao baixo custo e possibilidade de produção em larga escala (CAMARGOS, 2017).

A taxa de oxidação do grafite é fundamentalmente dependente da difusão do agente oxidante e não da reatividade dos átomos de carbono. Os átomos dos agentes oxidantes percorrem por entre as camadas atômicas formadas pelas ligações de Van der Waals do grafite, logo o tempo de difusão como também a granulometria do grafite tende a ser fatores influentes na efetiva oxidação do material. Portanto, uma alta quantidade de oxidante ou tempos de reação longos é essencial para a maior qualidade do nanomaterial produzido (DONG et al., 2017).

No método de esfoliação química do grafite utiliza-se geralmente como agente oxidante o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), que em meio ácido, promove reações de oxidação no grafite. Após finalizado o tempo predeterminado de oxidação, adiciona-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  que tem a função de reduzir o permanganato de potássio residual em sulfato de manganês ( $\text{KMnO}_4$ ), que apresenta solubilidade na solução e com isso facilita o processo de purificação do óxido de grafeno (HABTE; AYELE; HU, 2019).

A Figura 5 esquematiza a produção do grafeno a partir do grafite através da esfoliação química com a utilização de oxidantes. O procedimento adotado no trabalho não realiza a última etapa, pois o objeto de estudo desse trabalho é o óxido de grafeno.

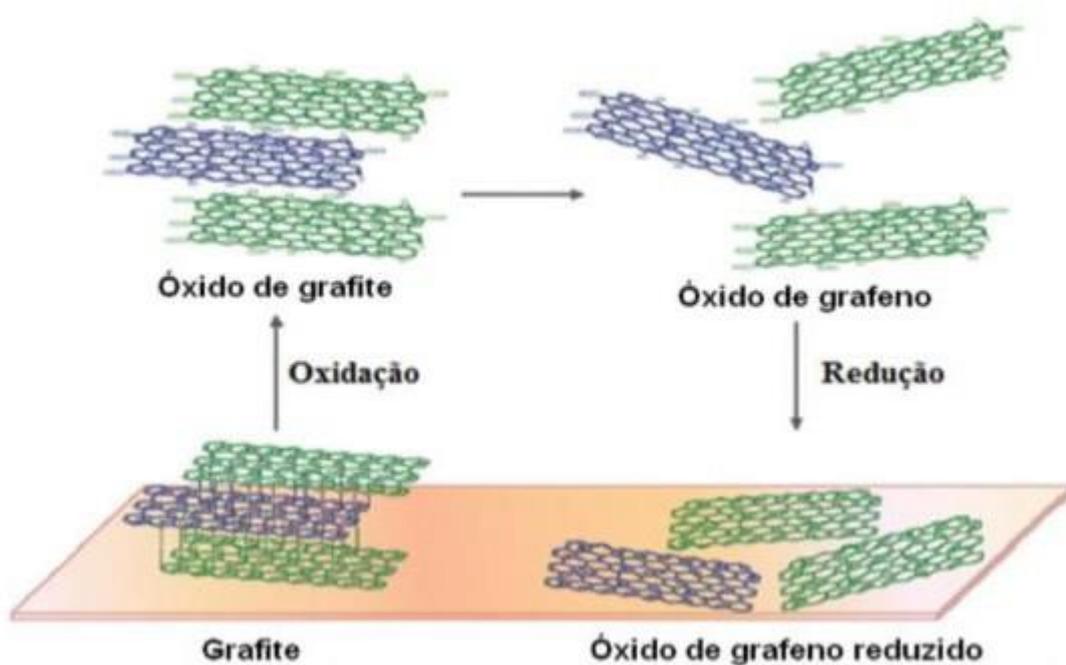


Figura 5. Esfoliação química do grafite  
Fonte: MARASCHIN, 2016

Na figura acima o processo inicia-se através da oxidação do grafite formando assim o óxido de grafite que apresenta uma distância interplanar maior devido a inserção de grupos oxigenados. Após esse processo é realizado um procedimento de esfoliação a fim de separar essas camadas, diminuindo a interação de Van der Waals entre elas, nesse processo forma-se o óxido de grafeno. E por última, o óxido de grafeno é reduzido para eliminar os grupos de oxigênio entre as camadas formando o grafeno, essa última etapa não foi contemplada no trabalho.

## 2.4 Caracterizações

### 2.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia vibracional complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho (IV). Ambas as técnicas nos fornecem informações sobre a natureza de ligações químicas, geometria molecular, conformação e interações intermoleculares, entre outras. Apesar destas técnicas fornecerem informações semelhantes, o princípio físico no qual estão baseadas é completamente distinto (FREDERICCI et al., 2016).

Em resumo, a Espectroscopia Raman, é uma técnica que adquire informações através da

interação de uma luz monocromática sob determinada amostra. Os fótons provenientes da luz monocromática excitam uma região da amostra que inicialmente estava seu nível energético fundamental, para um nível energético virtual, do qual se recupera quase instantaneamente retornando para o nível fundamental, e assim liberando um fóton de frequência igual ou diferente da fonte emissora. O Raman, pode então, detectar a diferença entre o fóton emitido a partir da luz monocromática, e emitido pela amostra, e assim predizer características estruturais da mesma (SANTOS et al.,2019).

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre  $1000$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível e infravermelho. Para o caso do óxido de grafeno o espectro Raman é caracterizado pela presença do pico D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) de intensidade menor ou semelhante ao pico G ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) (CAMARGOS, 2017).

A banda D do espectro Raman do óxido de grafeno refere-se à quantidade de defeitos na estrutura grafítica e às ligações incompletas nas bordas das folhas. Já a banda G, está relacionada com as vibrações de estiramento entre os pares de carbono  $sp^2$ . (NEGRETI, 2016).

O pico G e o pico 2D são característicos do carbono hibridado  $sp^2$ . A banda D para o óxido de grafeno é geralmente ampla, conferindo assim uma alta relação  $I(D)/I(G)$ . Essa relação entre bandas confirma suas distorções da rede, como defeitos e buracos na estrutura e ainda uma grande quantidade de ligações tipo  $sp^3$ , ocasionados pelas ligações de oxigênio com a estrutura planar. Logo, o grande pico da banda D, comparado à banda G, é um indicativo de uma efetiva oxidação da estrutura grafítica (WU et al., 2018).

#### **2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O princípio físico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro a fim de explorar a superfície da amostra ponto a ponto. A técnica permite obter imagens com resolução impossível para microscópio ótico, devido justamente a sua limitação relacionado ao seu princípio físico. O feixe de elétrons emitido por um canhão, interage com a matéria mandando sinais a um detector, e este, transmite essas informações a uma tela catódica que permite a visualização morfológica da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é imprescindível para o estudo da morfologia dos materiais, com destaque aos nanométricos. É possível através do MEV obter imagens de alta resolução das finas camadas de carbono que se formam na síntese do óxido de grafeno, e assim

confirmar a presença de nanocamadas em sua morfologia.

### 2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho

A radiação no infravermelho pode promover excitação das moléculas do material e, assim, induzir vibrações atômicas característica de cada tipo de ligação química. Para que a molécula vibre é necessário que haja ressonância com a onda eletromagnética com determinada frequência, e variando o comprimento de onda emitido é possível criar um espectro de absorção característico da amostra. Porém há a necessidade da amostra apresentar polaridade, para ser capaz de interagir com a radiação eletromagnética (LEITE; PRADO, 2012).

A técnica de emissão infravermelho para o óxido de grafeno é capaz de apresentar resultados referentes a composição e o tipo de ligação química entre os átomos presentes, principalmente relacionado com as ligações entre átomos de carbono e oxigênio, sendo possível detectar funções específicas como carbonila e hidroxila.

No trabalho de Çiplack (2014), foi encontrado no óxido de grafeno, um pico em  $3410\text{ cm}^{-1}$ , devido a estiramentos da ligação O-H (hidroxila), além de pico na região de  $1721$  e  $1087\text{ cm}^{-1}$ , relacionados com a função carbonila e éster, respectivamente. Ou seja, o aparecimento destes, como também o aparecimento da banda D na espectroscopia Raman, são indicativos de que a estrutura do grafite foi oxidada, uma vez que a rede cristalina do grafite inicial apresenta somente ligações carbono tipo  $sp^2$ .

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Síntese

A metodologia da síntese do óxido de grafeno foi baseada no artigo de Marcano (2010). A síntese de ambos os óxidos de grafeno teve variação apenas na média granulométrica do grafite precursor, em que uma das sínteses foi utilizado grafite de  $300\text{ }\mu\text{m}$  enquanto outra de  $150\text{ }\mu\text{m}$ .

Foi preparada uma solução de  $360\text{ ml}$  ácido sulfúrico 95-98% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com  $40\text{ ml}$  de ácido fosfórico, e foi adicionado  $3\text{ g}$  de grafite na solução, e posteriormente adicionados gradativamente  $18\text{ g}$  de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). A mistura foi mantida sob banho de gelo, a fim de controlar a temperatura, uma vez que a reação entre os reagentes é exotérmica. A solução preparada foi submetida a um agitador magnético com aquecimento durante  $10$  horas, o aquecimento foi controlado de maneira que a temperatura estabilize próximo a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Após esse período, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e foram adicionados aproximadamente  $400\text{ ml}$  de gelo na solução, juntamente com  $3\text{ ml}$  de peróxido de hidrogênio. A solução foi então submetida a dois ciclos de lavagens utilizando a seguinte ordem

de reagentes: ácido clorídrico (HCl), água e etanol, 200 ml de cada um. Entre cada lavagem realizada, a solução foi submetida a centrifugação de 4000 rpm com o intuito de descartar o sobrenadante e lavar o óxido de grafeno com os reagentes já listados.

Após a sequência de lavagens a fim de purificar o óxido de grafeno, o produto foi filtrado a vácuo utilizando um filtro de PTFE de 0,5  $\mu\text{m}$ , com o intuito de retirar o máximo possível dos reagentes utilizados na síntese, restando apenas o óxido de grafeno sobre o filtro. O óxido de grafeno foi secado durante alguns dias e então foi retirado as amostras do produto para as caracterizações descritas a seguir.

A Figura 7 exemplifica alguns passos, mostrando as características do óxido de grafeno no decorrer da síntese.

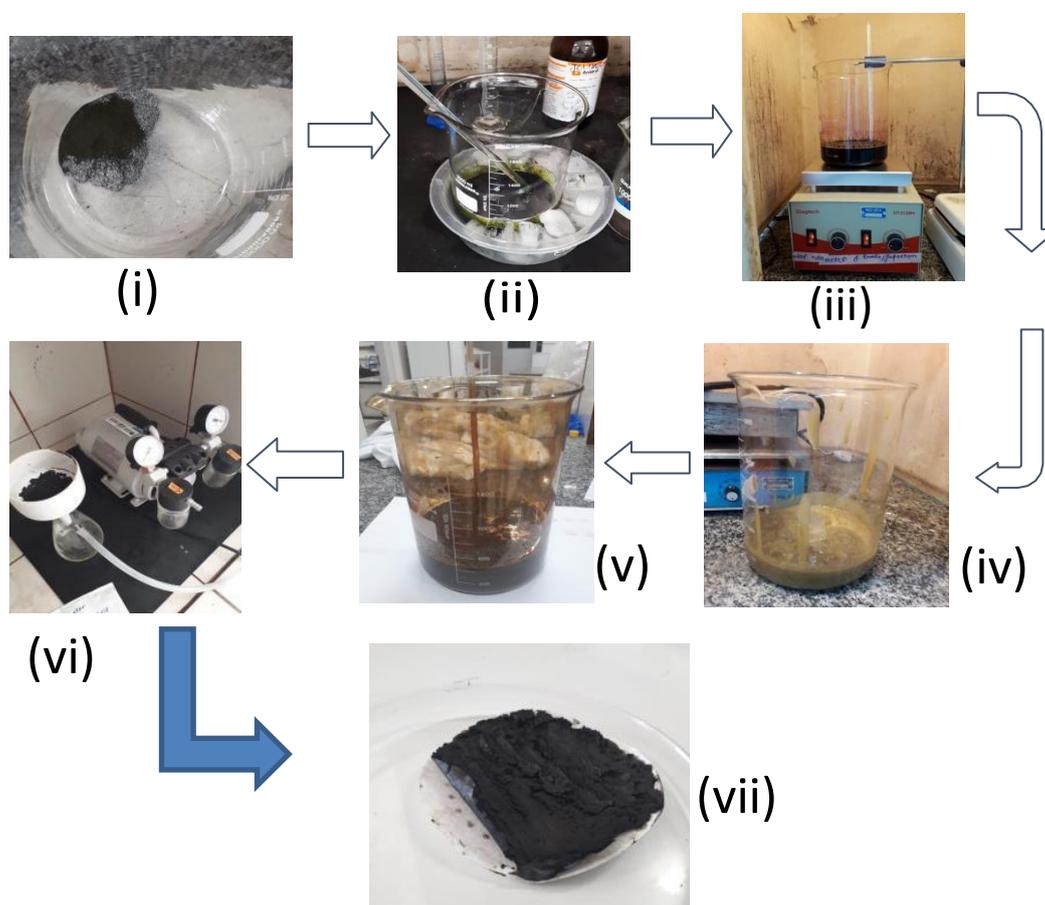


Figura 6. (i) Grafite e  $\text{KMnO}_4$ ; (ii) Adição de ácidos sob banho de gelo; (iii) Aquecimento sob agitação; (iv) Coloração durante as primeiras lavagens; (v) Coloração durante as últimas lavagens; (vi) Filtragem a vácuo; (vii) Produto final.

Fonte: Autor, 2019

## 3.2 Caracterizações

### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica foi realizada no microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss) com sistema de microanálise de raios X Bruker (Quantax EDS)

e criosystem (Gatan), disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural-LME da Universidade Federal de Lavras. Foram preparadas amostras em *bulk* com o banho de ouro e outra amostra em solução aquosa de concentração aproximada de 0,5 g/L.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no espectrômetro LabRAM HR UV-VIS NIR utilizando laser verde, com comprimento de onda de 532 nm. A técnica foi realizada no laboratório DEX-20 do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras. A faixa analisada foi de 0 até 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada no departamento de química (DQI) da Universidade Federal de Lavras. A técnica utilizou comprimentos de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese

A metodologia de síntese foi a mesma, com a variação apenas das granulometrias do grafite precursor. A Figura 7 é referente a síntese utilizando grafite com granulometria de 300 microns, porém as imagens são representativas para a síntese do grafite de 150 microns.

É possível notar a mudança da coloração durante a síntese, iniciando com verde musgo, decorrente do início da oxidação do grafite logo após a adição dos ácidos, para um roxo, devido a presença do permanganato de potássio. Na imagem posterior, na qual a solução apresenta a cor bege, remete a momentos depois da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação. Com o passar das 12 horas de reação, o permanganato de potássio diminui sua concentração devido a oxidação com o grafite, e com isso a coloração também muda, perdendo a coloração roxa e tornando a solução bege. A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  auxilia ainda mais na mudança de coloração, pois o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem a função de reagir com permanganato de potássio residual, formando assim o sulfato de manganês. À medida que se realizava os processos de lavagens, a coloração se alterava para tons mais escuros, demonstrando que o óxido de grafeno estava sendo efetivamente purificado a partir da retirada de íons metálicos residuais, e assim, adquirindo a cor preta, original do grafite.

Com relação ao rendimento, obteve-se valores próximos, com pequena diferença a favor do grafite com menor granulometria. Após seco, o óxido de grafeno foi pesado, e para o grafite de 150 microns obteve-se aproximadamente 3,8 gramas, enquanto para o grafite de 300 microns, obteve-se aproximadamente 3,5 gramas. Ambas as sínteses se iniciaram com 3 g de

grafite, e é comum esse aumento da massa devido a inserção de grupos funcionais na estrutura. Apesar da diferença ser pouca, um argumento plausível para esse efeito, é a capacidade de difusão dos átomos do agente oxidante ser facilitado com uma granulometria menor de grafite, visto que, a área superficial para a difusão é maior para uma mesma quantidade de grafite quando usado o de 150 microns. Portanto maior a área superficial, maior é a difusão e, conseqüentemente, maior a massa final.

#### 4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros obtidos da síntese a partir do grafite de 300 microns e 150 microns estão demonstrados mostrado nas figuras 7 e 8, respectivamente.

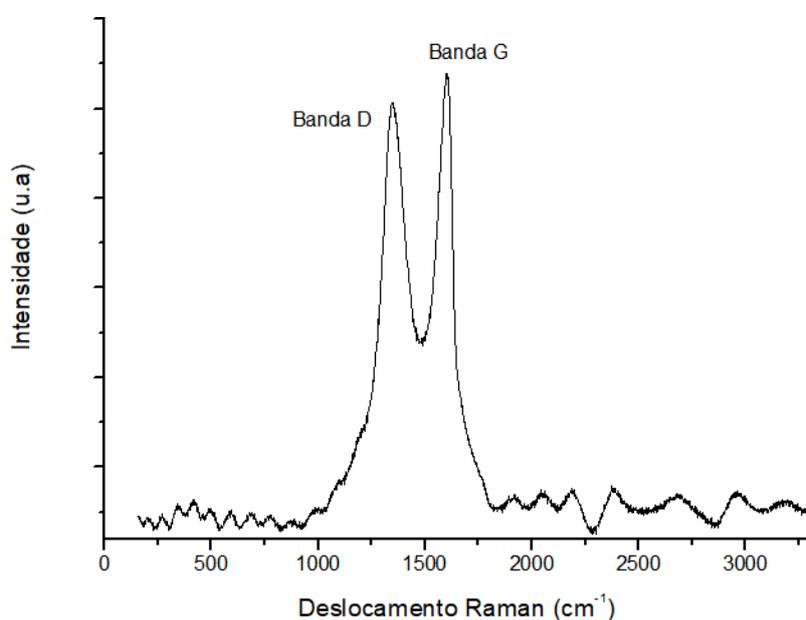


Figura 7. Espectroscopia Raman grafite 300 microns  
Fonte: Autor

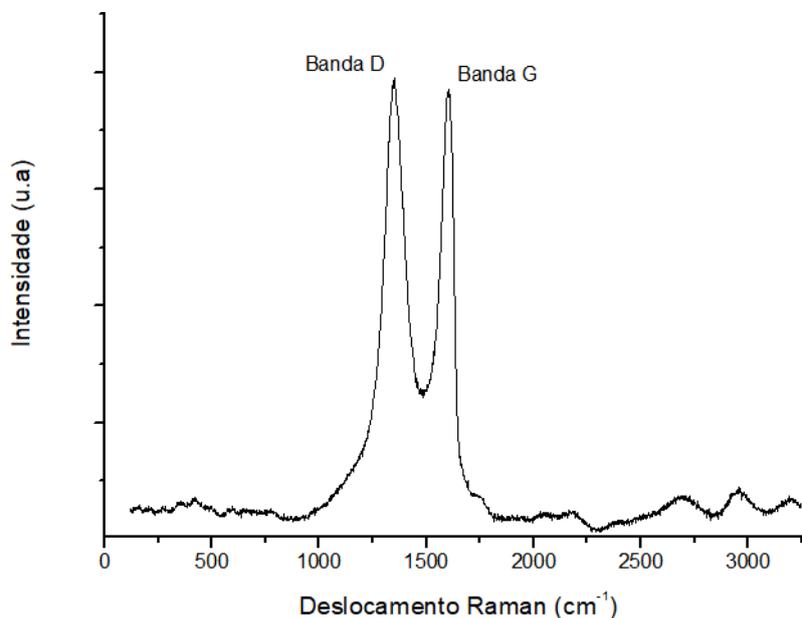


Figura 8. Espectroscopia Raman grafite 150 microns  
Fonte: Autor (2019)

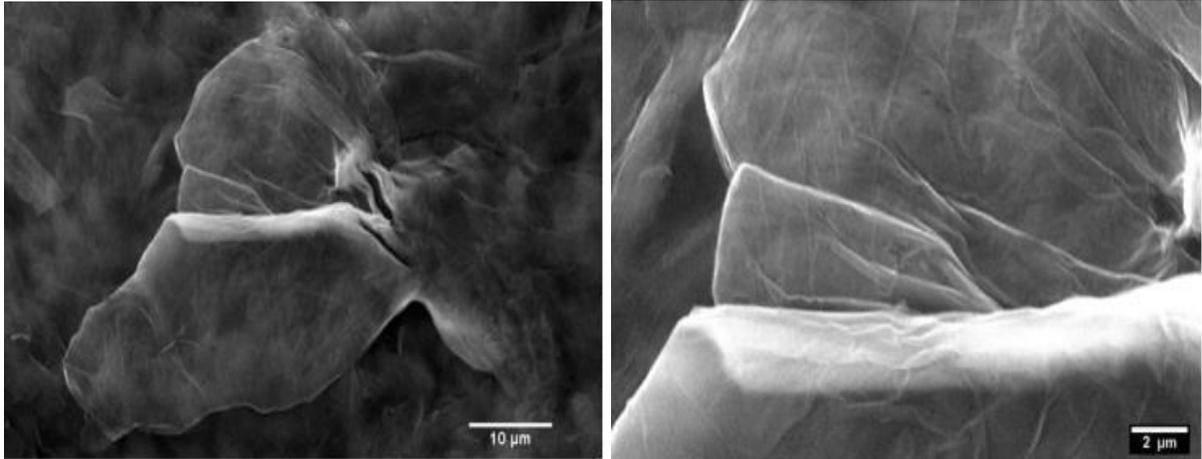
Ambos os espectros obtidos apresentam dois picos característicos para o óxido de grafeno, representados pela banda D, em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , e a banda G, em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Com base nesses resultados é possível averiguar a presença de ligações carbono-carbono tipo  $sp^2$ , representado pela banda G, e a presença de ligações  $sp^3$  na estrutura do carbono, representado pela banda D. A banda G era esperada, uma vez que a base de formação do óxido de grafeno são ligações entre carbono advindas da estrutura do grafite, que é caracterizada por duas ligações simples e uma dupla entre carbonos dispostos em um planos unidos por força de Van der Waals. A banda G, é uma banda características de compostos baseados na estrutura gráfrica como grafeno, nanotubo de carbono e fulereno, porém a banda D é intensificada quando se analisa o óxido de grafeno.

Com o aparecimento intenso da banda D é possível afirmar que o grafite foi efetivamente oxidado com base nos defeitos estruturais devido a inserção de grupos de oxigênio entre as monocamadas atômicas. Comparando ambos os resultados, é possível averiguar uma diferença entre as intensidades relativas das banda D e G. A razão entre a intensidade da banda D sobre a intensidade da banda G, conhecida como  $(I_d/I_g)$  é um parâmetro importante para avaliar a quantidade de defeitos na estrutura. Com base nisso foi calculado esse parâmetro para ambos os gráficos, obtendo  $I_d/I_g = 0,93$  para o óxido de grafeno com grafite precursor de 300 microns e  $I_d/I_g = 1,02$  para o óxido de grafeno com grafite precursor de 150 microns.

Com base no parâmetro calculado, é possível afirmar que a amostra de óxido de grafeno produzida com grafite de 150 microns apresentou mais defeitos em relação a amostra produzida com grafite de 300 microns, ou seja, a oxidação foi mais efetiva. O resultado pode ser explicado analisando o mecanismo de oxidação, no qual, átomos do agente oxidante difundem para o interior das camadas atômicas, e com um menor caminho para essa difusão, promovido pelo grafite de menor granulometria, o processo de oxidação é mais efetivo. Visto que a presença de defeitos é benéfica para aplicações que exigem solubilidade em água, ou interações com matrizes poliméricas, pode-se afirmar que a escolha do grafite precursor de menor granulometria é vantajosa.

#### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

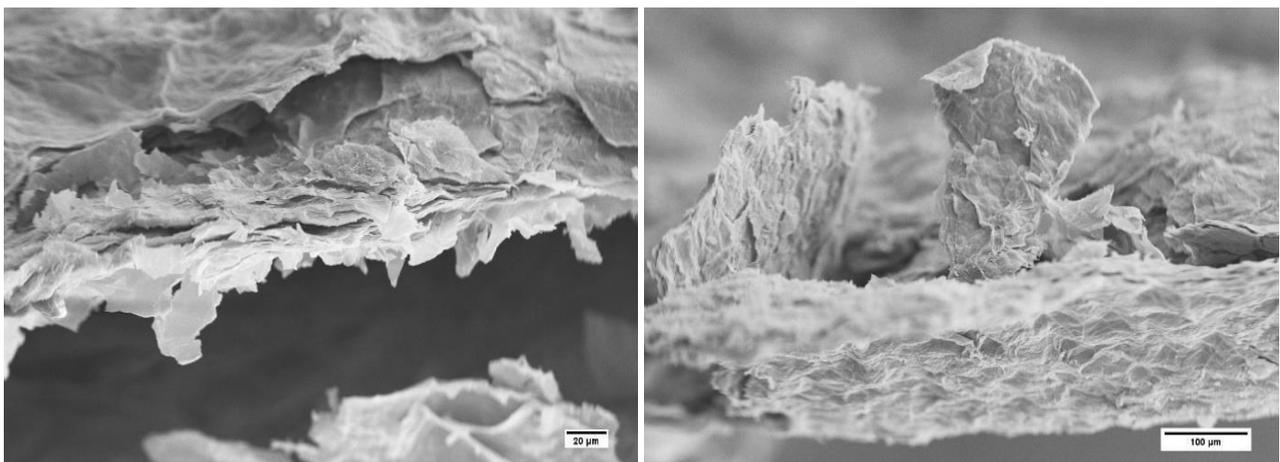
As Figuras 9 e 10 representam o óxido de grafeno com granulometria de grafite precursor igual a 300 microns.



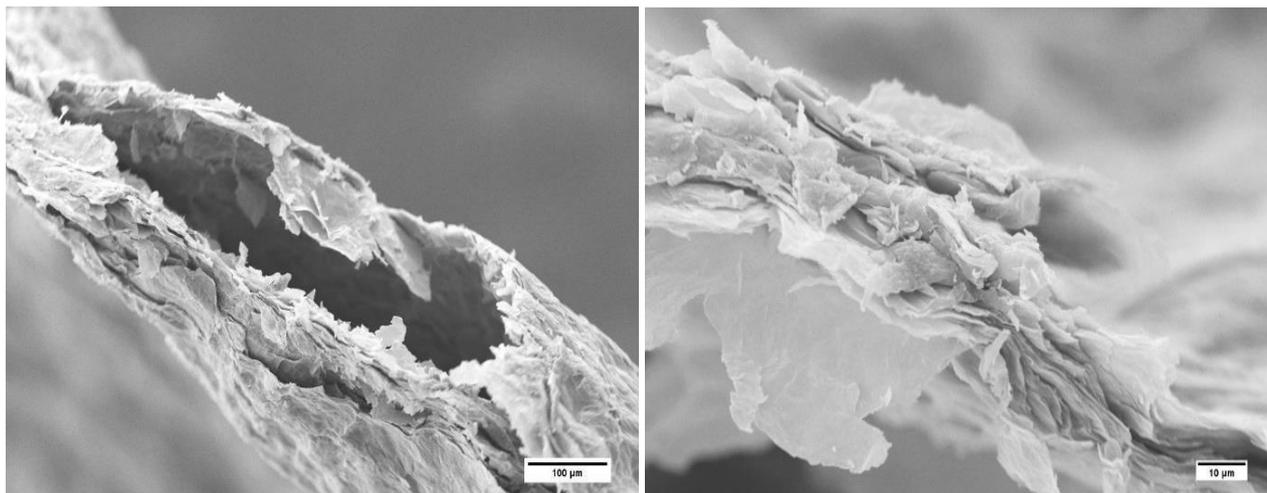
Figuras 9 e 10. MEV óxido de grafeno com grafite de 300  
mícrons

Fonte: Autor, 2019

Não foram realizadas micrografias suficientes do óxido de grafeno com grafite de 300 mícrons para estabelecer um comparativo confiável entre ambas as sínteses. Entretanto é possível observar uma estrutura de grande área superficial, sendo evidenciado uma curvatura da folha na região focalizada pela Figura 9. Para as micrografias do óxido de grafeno com grafite precursor de menor granulometria foram feitas mais micrografias, além que a amostra foi sujeita a banho de ouro e foi posicionada de maneira mais estratégica para a visualização das camadas. As Figuras 11, 12, 13 e 14 remetem ao óxido de grafeno em com grafite de 150 mícrons de uma amostra em *bulk*.



Figuras 11 e 12. MEV óxido de grafeno em *bulk*  
Fonte: Autor, 2019



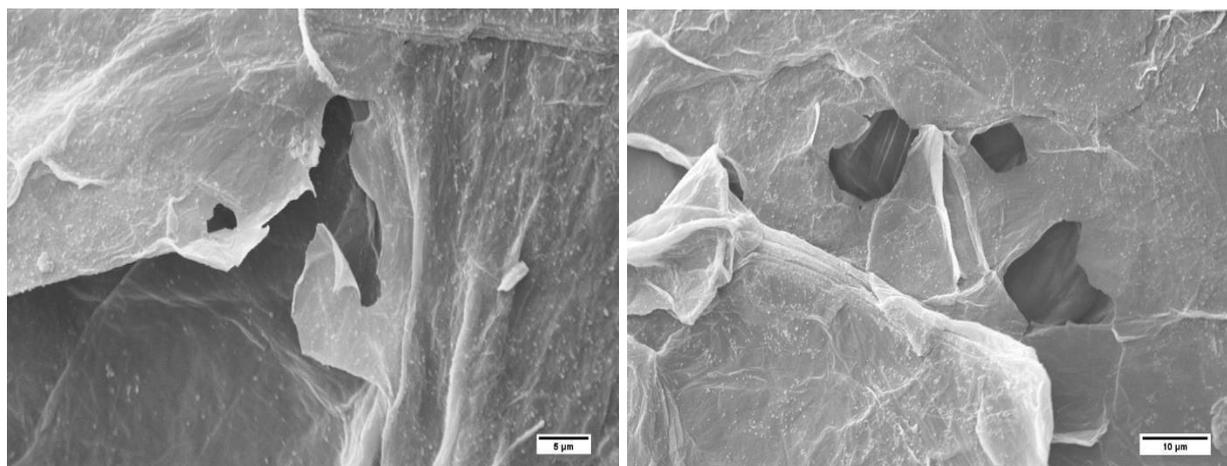
Figuras 13 e 14. MEV óxido de grafeno em *bulk*  
 Fonte: Autor, 2019

As imagens obtidas do óxido de grafeno com grafite de maior granulometria foram mais nítidas referente a outra síntese. Com base nisso, o banho de ouro aliado o posicionamento estratégico da amostra no stub foram cruciais para obtenção de imagens de maior qualidade.

A Figura 11 demonstra claramente a estrutura de camadas empilhadas advinda da estrutura do grafite, e as camadas que apresentam maior transparência provavelmente se encontram na escala nanométrica com relação a sua espessura. A Figura 14 fortifica a ideia de camadas intercaladas e com alta quantidade de defeitos, como a presença de folhas com aparência rugosa. A Figura 12 e 13 mostram micrografias mais afastadas, e se pode notar, especialmente na Figura 13, a presença de camadas esfoliadas, demonstrando fraca interação entre elas.

As imagens obtidas da amostra em *bulk* confirmam o que foi observado na espectroscopia Raman, uma vez que é possível observar presença de grandes quantidades de defeitos, como bordas e camadas rugosas, e corroborando com o MEV, na espectroscopia Raman foi observado grande intensidade da banda D.

As Figuras 15 e 16 referem-se as amostras em solução de óxido de grafeno com grafite precursor de 150 micrômetros.



Figuras 15 e 16. MEV óxido de grafeno em solução  
Fonte: Autor, 2019

O óxido de grafeno quando submetido a meio aquoso teve maior grau de esfoliação de suas camadas. Essa esfoliação e consequente formação de um filme fino, comprova a boa afinidade do óxido de grafeno com água, pelo fato da inserção de grupos hidrofílicos no processo de oxidação. Essa característica é de interesse para algumas possíveis aplicações do óxido de grafeno, principalmente na área de biotecnologia, no qual o óxido de grafeno pode estar sujeito a moléculas e ambientes altamente hidrofílicos. Um material em escala nanométrica como o óxido de grafeno, aliado a boa afinidade com ambiente aquoso, resulta em uma solução aquosa estável por uma grande quantidade de tempo, sem a aglomeração e consequente decantação do nanomaterial.

É possível averiguar o grande número de buracos no filme de óxido de grafeno formado, tais defeitos que, aliado com a presença de grupos hidrofílicos, são principais responsáveis pela presença da banda D no espectro Raman.

De modo geral, as imagens evidenciaram uma alta razão entre área superficial e espessura. Característica que é buscada na grande maioria de aplicações do óxido de grafeno, uma das possíveis vantagens dessa geometria, são aplicações para processos de catálise, uma vez que algumas reações químicas ocorrem mais facilmente na superfície do catalisador.

#### **4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A Figura 17 se refere ao resultado da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier para síntese que utilizou grafite com granulometria de 150 microns.

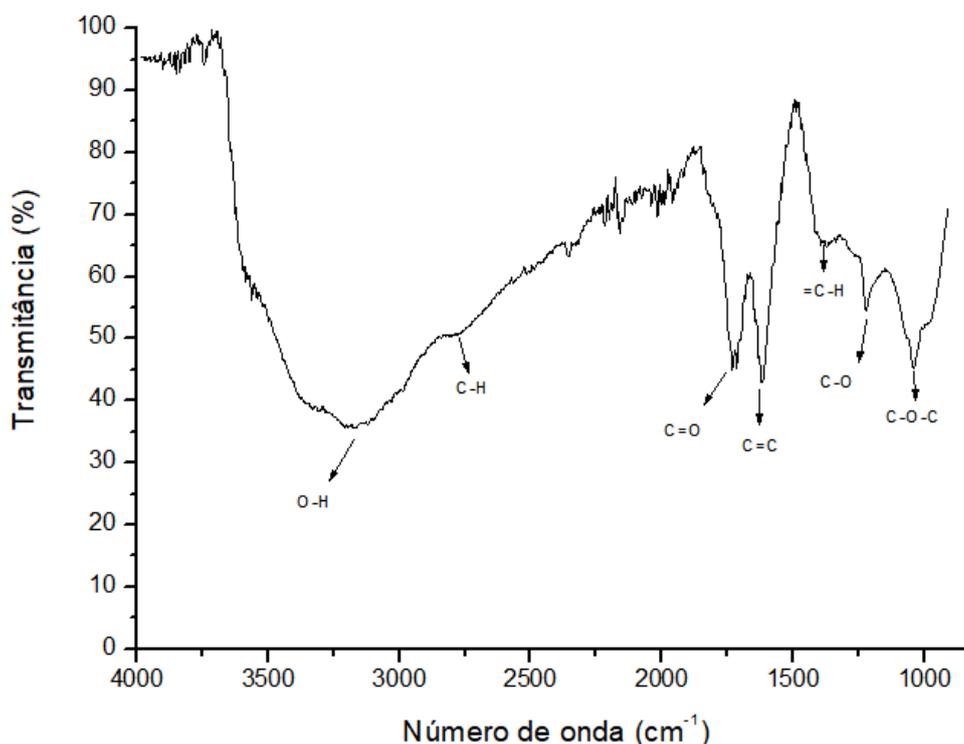


Figura 17. FTIR óxido de grafeno  
Fonte: Autor, 2019

A associação dos grupos químicos foi feita com base no artigo de LIN, JIN e SONG (2011). O espectro mostra banda larga em  $3200\text{ cm}^{-1}$ , que está associado aos estiramentos dos grupos de hidroxila. A intensidade dessa banda é responsável pelas características hidrofílicas do óxido de grafeno, corroborando com a análise realizada no MEV com a amostra em solução. É possível perceber uma pequena descontinuidade em  $2780\text{ cm}^{-1}$ , que ocorre devido as ligações entre carbono e hidrogênio. Mais adiante, para números de onda menores, há duas bandas finas em  $1630$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  que representam estiramentos da carbonila associada ao ácido carboxílico e à dupla ligação entre carbonos. A presença da banda referente ao estiramento da carbonila pertencente ao ácido carboxílico, mostrou efetiva oxidação do processo, uma vez que o agrupamento ácido carboxílico é um produto característico dessa reação. As duplas ligações entre carbono são inerentes deste a estrutura primária advinda do grafite.

Outros grupos funcionais decorrentes da oxidação do grafite foram detectados no FTIR, sendo que em  $1220\text{ cm}^{-1}$  ocorreu absorção decorrente do estiramento da simples entre carbono e oxigênio. Essa banda foi atribuído a ligações do grupo álcool, enquanto que em  $1040\text{ cm}^{-1}$ , o pico foi atribuído ao agrupamento éter. Ambas as características são resultado da inserção de átomos de oxigênio na estrutura do grafite, formando grupos como ácido carboxílico, álcool e éteres.

## 5. CONCLUSÃO

As caracterizações obtidas para ambas as rotas de síntese enfatizaram as características inerentes ao óxido de grafeno, tanto em aspectos morfológicos como estruturais e composicionais. Em relação a qualidade do óxido de grafeno com base nas características que são desejadas para a maioria das aplicações, a síntese em que foi utilizado grafite com menor média granulométrica apresentou melhores resultados. O óxido de grafeno com grafite precursor de menor granulometria se destacou pela presença do parâmetro  $I_d/I_g > 1$ , que é caracterizado pela elevada quantidade de defeitos na estrutura grafitica, e com isso maior efetividade no processo de oxidação. O rendimento, neste caso, foi levemente superior, sendo mais um benefício para sintetizar nanomateriais à base de carbono utilizando menores granulometrias de grafite.

Os resultados se demonstraram interessante para aplicações que necessitam-se de hidrofiliçidade como algumas aplicações da área biológica, ou mesmo, aplicações que requerem uma boa interação entre agrupamentos orgânicos. Como por exemplo, a utilização do óxido de grafeno como reforço de alguns polímeros, com destaque polímeros que apresentam em sua estrutura, funções orgânicas reativas, para assim, aumentar a força das interações entre matriz e reforço.

## 6. REFERÊNCIAS

BADHULIKA, S. et al. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, n. June, 2015.

BALLESTAR, A. Superconductivity at Graphite interfaces. n. 1980, p. 187, 2014.

BYUN, J. Emerging frontiers of graphene in biomedicine. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 25, n. 2, p. 145–151, 2015.

CAETANO, R. C. Grafeno: Características, Propriedades E Aplicações. Trabalho de conclusão de curso para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química. 2017

CAMARGOS, J. S. F. Características E Aplicações Do Grafeno E Do Óxido De Grafeno E As Principais Rotas Para Síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017.

CARELLI HERMES, E. G.; DE OLIVEIRA BASTO, P. R. H. Nanotecnologia: progresso científico, material, global e ético. **Persona y Bioética**, v. 18, n. 2, p. 107–118, 2014.

ÇIPLAK, Z.; YILDIZ, N.; ÇALIMLI, A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, n. 4, p. 361–370, 2015.

DONG, L. et al. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 23, p. 7306–7316, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.

FOLADORI, G. (UNIVERSIDAD A. DE Z. Nanotechnology Public Policy in Latin America. **Problemas del Desarrollo. Revista Latinoamericana de Economía**, v. 47, n. 186, 2016.

FREDERICCI, C. et al. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes. **Revista IPT - Tecnologia e Inovação**, p. 13–20, 2016.

GAVASKAR, A.; ROJAS, D.; VIDELA, F. Nanotechnology: the scope and potential

applications in orthopedic surgery. **European Journal of Orthopaedic Surgery and Traumatology**, v. 28, n. 7, p. 1–4, 2018.

HABTE, A. T.; AYELE, D. W.; HU, M. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, n. Vc, 2019.

LIN, Y.; JIN, J.; SONG, M. Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3455– 3461, 2011.

MARASCHIN, T. G. Preparação De Óxido De Grafeno E Óxido De Grafeno Reduzido E Dispersão Em Matriz Polimérica Biodegradável Dissertação Para a Obtenção Do Título De Mestre Em Engenharia E Tecnologia De Materiais. p. 89, 2016.

MONTAGNA, L. S. **Síntese De Nanocompósitos De Polipropileno / Grafite Síntese De Nanocompósitos De Polipropileno / Grafite Janeiro , 2010.**

NEGRETI, D. E. P. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.** 2016.

LEITE, D. DE O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 2, 2012.

PYRRHO, M.; SCHRAMM, F. R. A moralidade da nanotecnologia. **Cadernos De Saude Publica**, v. 28, n. 11, p. 2023–2033, 2012.

RODRÍGUES, B. A. G. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e estudos de suas possíveis aplicações,** 2015.

SANTOS, A. R. et al. Application of raman spectroscopy in the characterization of minerals belonging to a geocollection. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 489–496, 2019.

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458– 477, 2016.

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

WICK, P. et al. Classification framework for graphene-based materials. **Angewandte Chemie**

- **International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 2014.

WU, J. BIN et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 5, p. 1822–1873, 2018.