



## Otimização do método de sonicação para obtenção de óxido de grafeno para aplicação como suporte catalítico

Mariany L. M. Gomes<sup>1</sup>, Jorge T. Matsushima<sup>2</sup>, Adriana M. Silva<sup>1</sup>, Maurício R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Avenida dos Astronautas, 1758 - Jardim da Granja, São José dos Campos - SP - Brasil.

<sup>2</sup>Faculdade de Tecnologia (Fatec), Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 - Eugênio de Melo, São José dos Campos – SP – Brasil.

marianyludgero@yahoo.com.br

---

**Resumo.** *Materiais à base de grafeno com diferentes funcionalidades têm sido estudados e usados em inúmeras aplicações tecnológicas. Este trabalho avaliou o efeito de sonicação (18,3 W, 50 W e, 118 W) sobre a exfoliação do óxido de grafeno, sintetizado por meio da metodologia melhorada de Hummers. O grau de esfoliação foi analisado qualitativamente por DRX, que demonstrou que as amostras sonicadas a 18,3 e 50 W não apresentaram diferença significativa, exibindo característica a  $2\theta \approx 11^\circ$ , refletindo a aglomeração de parte das camadas do GO. As imagens MEV confirmam a estrutura lamelar de poucas camadas. Já os espectros Raman, apresentaram a banda-D em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , característica de uma estrutura defeituosa atribuída à grupos oxigenados presentes na estrutura. É importante ressaltar que tais defeitos, em uma perspectiva catalítica, proporciona uma melhor interação metal-suporte e estabilidade térmica ao catalisador. Esta pesquisa revela a importância da escolha adequada da amplitude de sonicação.*

---

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno; Óxido de grafeno reduzido; Suporte catalítico; Amplitude de esfoliação.

### 1. Introdução

O grafeno é uma espécie de tecido de átomos de carbono que possui resistência mecânica extrema, condutividades eletrônicas e térmicas excepcionalmente altas, impermeabilidade a gases, entre outras características, que o tornam atraentes para muitas aplicações. O grafeno é um material único no sentido de combinar propriedades mecânicas e eletrônicas altamente superiores [Novoselov *et al.*, 2012].

O principal precursor utilizado na obtenção do grafeno é o grafite, porém outras fontes de carbono como hidrocarnetos e carbetos também já foram estudadas [Castro *et al.*, 2018; Eizenberg and Blakely 1979]. Para a obtenção de grafeno com propriedades apropriadas para uma determinada aplicação, é utilizado um método específico a fim de preparar grafeno de várias dimensões, formas, qualidade e em grande quantidade [Novoselov *et al.*,



2004; Castro *et al.*, 2018]. Camadas pouco perfeitas também possuem espaço no que tange a aplicação do grafeno [Novoselov *et al.*, 2004]. Os defeitos químicos intrínsecos, caracterizados por grupos oxigenados, propiciam uma melhor interação metal-suporte [Whitener *et al.*, 2014; Siamaki *et al.*, 2018), conferindo melhor estabilidade térmica a um catalisador.

Convencionalmente, por rotas químicas, a produção do grafeno tem início na produção do óxido de grafite, de sua esfoliação até sua redução para que finalmente seja obtido o grafeno, ou seja, basicamente é feita a oxidação do precursor, intercalação e esfoliação [Castro *et al.*, 2018; Hummers and Offeman 1958; Park and Ruoff 2009; Zongronga *et al.*, 2008]. O grafite é oxidado utilizando-se de ácidos e oxidantes fortes. O método de Hummers consiste em fazer tal oxidação usando permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [Zongronga *et al.*, 2008; Marcano *et al.* 2010]. Tal processo resulta no óxido de grafite, que ao ser intercalado e purificado, é submetido a esfoliação que objetiva separar as camadas de grafeno e formar o óxido de grafeno reduzido (rGO) [Castro *et al.*, 2018; Zongronga *et al.*, 2008; Marcano *et al.* 2010]. O processo de esfoliação, pode ser feito por meio de sonicação, que implica na dispersão do óxido de grafite por meio de ultra-som [Wang 2017]. Normalmente, e especialmente para fins catalíticos, o controle dos parâmetros de síntese do GO bem como os mecanismos envolvidos neste processo são fundamentais para a obtenção de rGO de alta qualidade

Neste trabalho, analisou-se a influência da amplitude na esfoliação do óxido de grafeno. O tratamento de ultra-som foi feito utilizando-se de um tempo fixo. Análises espectroscópicas e morfológicas foram realizadas a fim de determinar as principais diferenças entre os materiais obtidos.

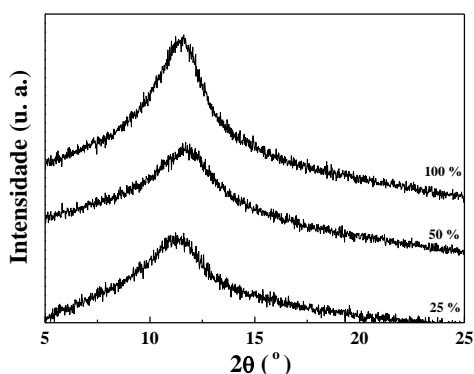
## 2. Metodologia

*Síntese do GO:* O GO foi sintetizado a partir da oxidação do grafite, seguindo o protocolo desenvolvido por Marcano *et al.* [Marcano *et al.* 2010]. Após a etapa de oxidação, o material foi sonicado em diferentes amplitudes, o qual foi dividido em três etapas: Amplitude 25% (18,3 W), amplitude 50% (50 W) e amplitude 100% (118 W) O processo de sonicação, para todos os valores de amplitude, foi feito com a amostra resultante da etapa anterior com concentração de 2mg/mL. A ponta de ultrassom empregada foi da marca SONICS (modelo Vibra Cell CV 334).

*Caracterização:* Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) (Difração de Raios-X (X-PERT PRO; fonte de radiação de Cu ( $\text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ )); Espectroscopia Raman, usando um espectrômetro Horiba Scientifica (Laboram HR evolution mode; laser com comprimento de onda de 514 nm); Microscopia Eletrônica de Varredura com filamento de emissão de campo (FEG) (TESCAN modelo MIRA 3).

## 3. Resultados e Discussão

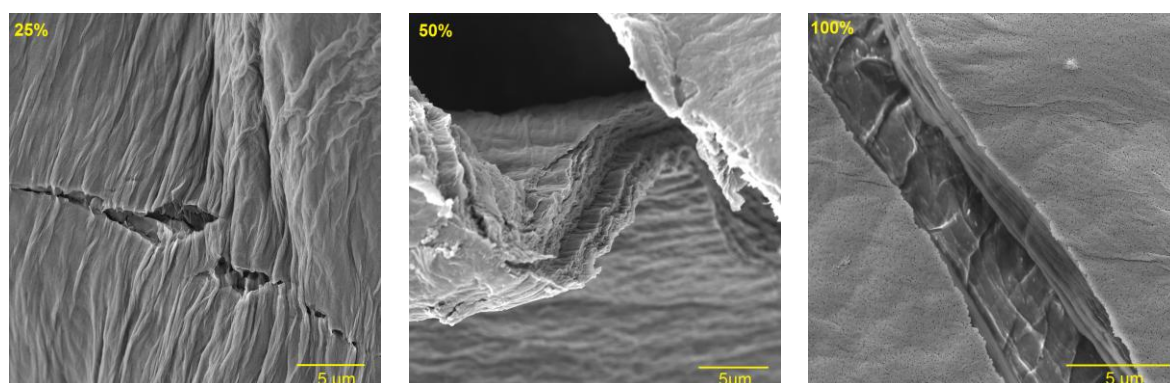
A análise estrutural do GO bem como o grau qualitativo de exfoliação foi avaliada por DRX. A Figura 1 apresenta os padrões de difração obtidos para o GO nas diferentes condições de amplitude de sonicação.



**Figura 1.** Padrões de difração do GO obtidos a partir de diferentes condições de sonicação.

De acordo com estes resultados, verifica-se para cada padrão de difração a presença de um pico em  $2\theta$  igual a  $11,3$ ;  $11,8$  e  $11,5^\circ$  para a sonicação em 25, 50 e 100%, respectivamente. A presença destes picos nesta região juntamente com o desaparecimento do estreito e intenso pico do grafite em  $26^\circ$  (não mostrado) revela que a formação do GO ocorreu pela inserção dos grupos oxigenados entre as lamelas. Contudo, significativas diferenças podem ser observadas em relação à amplitude de sonicação.

O mecanismo de tal agregação não pode ser elucidado com os presentes dados. Entretanto, foi observado um aumento de temperatura no meio reacional para a amplitude de 100 %, o que pode ter promovido a coalescência de parte das camadas. As imagens de SEM/FEG mostradas na Figura 2 para a amostra sonicada a 25% confirmam a estrutura lamelar do GO e com poucas camadas. As imagens obtidas para as amostras sonicadas em maior amplitude indicam uma maior compactação das camadas de GO, corroborando com os dados de DRX.



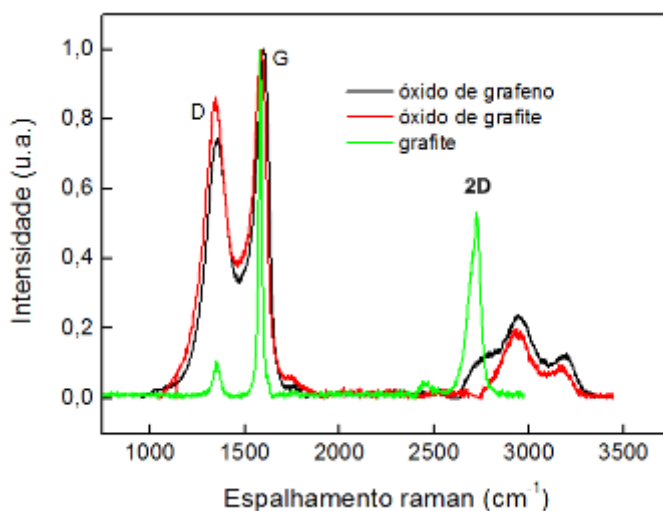
**Figura 2:** SEM/FEG das amostras sonicadas a 25%, 50% e 100%.

Os espectros Raman das amostras de GO em estudo, apresentaram um pico ao redor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , atribuível a banda D, característica de uma estrutura defectiva, o que neste caso está relacionada a presença de grupos oxigenados. As bandas encontradas neste intervalo são conhecidas como bandas D ( $1200$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1500$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). A banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nos



materiais carbonosos. Por outro lado, a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite. Como a banda D está associada à pobre grafitação, ela é conhecida como a banda da “desordem” ou banda amorfa, e ela tende a desaparecer com o aumento da temperatura de produção dos materiais carbonosos.

Os espectros Raman apresentados na Figura 3 evidenciam uma diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Esta diferença está relacionada com a desorganização na estrutura do material, uma vez que a presença de defeitos altera significativamente as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D. No caso do grafite comercial, o sinal Raman referente a banda D é muito baixo comparado ao da banda G, o que caracteriza como sendo um material de elevada grau de cristalinidade. Por outro lado, o sinal Raman da banda D referente ao óxido de grafite e ao óxido de grafeno é mais intenso indicando um material estruturalmente mais desorganizado. Isso se deve ao processo de esfoliação química do grafite que introduz defeitos em sua estrutura cristalina em razão da quebra da estrutura grafítica e a incorporação de grupos oxigenados pela oxidação do grafite. Sob a perspectiva da catálise, as funcionalidades oxigenadas exercem um importante papel, pois que promovem a interação da molécula reagente com a superfície do sólido. Além disso, os grupos oxigenados conferem uma melhor interação metal-suporte, aumentando a estabilidade térmica ao catalisador.



**Figura 3:** Espectros Raman do grafite comercial, óxido de grafite e óxido de grafeno.

#### 4. Conclusão

Os resultados apresentados confirmaram a possibilidade de se obter o óxido de grafite a partir da esfoliação química do grafite. O controle dos parâmetros de síntese do óxido de grafite é importante para a obtenção de um material com qualidade estrutural e o estudo do processo de sonicação do óxido de grafite se mostrou eficiente para a obtenção do óxido de grafeno a partir da sonificação do óxido de grafite. Os resultados apresentados também revelam a importância da otimização da amplitude de sonicação de modo a se obter um rGO com poucas camadas, característica requerida para a obtenção de um



material com alta área superficial e futuramente a obtenção de um catalisador com elevada área metálica.

**Agradecimentos:** *Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq e a CAPES.*

*Referências*

- A. R. Siamaki, A. E. R. S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall, B. F. Gupton, J. Catal. 2011, 279, 1.
- D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, ACS Nano, 4 (2010) 4806.
- K. E. Whitener, P. E. Sheehan, Diam. Relat. Mater. 46, 2014, 25.
- K. L. S. Castro, S. M. Oliveira, R. V. Curti, J. R. Araújo, L. M. Sassi, C. M. Almeida, E. H. M. Ferreira, B. S. Archanjo, M. F. Cabral, A. Kuznetsov, L. A. Sena, C. A. Achete and E. D'Elia. Electrochemical Response of Glassy Carbon Electrodes Modified using Graphene Sheets of Different Sizes. Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 71 – 87, doi: 10.20964/2018.01.02.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Sci., 306 (2004) 666.
- K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab<sup>5</sup> & K. Kim. A roadmap for graphene. Nature, vol 490, pp. 192-200, 2012. doi: 10.1038/nature11458.
- M. Eizenberg and J. M. Blakely, Surf. Sci., 82 (1979) 228.
- S. Park and R. Ruoff, Nat. Nanotec., 50 (2009) 1.
- W. S. Hummers and R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958), 1339.
- Y. Zongronga, L. Xuemeia, Q. Yua and L. Jieb, Mat. Res. Bull., 43 (2008) 2677.
- Z. Wang. Progress on preparation of graphene and its application. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 242. 012032. 10.1088/1757-899X/242/1/012032 (2017).