

SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO USANDO HEXYLAMINA COMO ESPAÇADORES INTER-LÂMINAS

ANDERSON THESING¹; IGOR J. S. CHERUBIN²; RICARDO M. E SILVA³;
CÉSAR A. O. AVELLANEDA⁴; MARCELO ORLANDI⁵; NEFTALI L. V. CARRENO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – adnthesing@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – igor_cherubin@hotmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – ricardomarqueseng@globomail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

²Universidade Estadual Paulista - orlandi@iq.unesp.br

¹Universidade Federal de Pelotas – nlv.carreno@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Desde a década passada, há um número crescente de trabalhos descritos na literatura que demonstram dispositivos fabricados em nanoescala, como materiais híbridos e materiais bidimensionais. Esses materiais, em especial os nanocompósitos provenientes do grafeno, são muito promissores nas mais diversas aplicações devido as características físico-químicas que permitem explorar propriedades ópticas, elétricas, mecânicas, biológicas e na catálise química (HUANG, 2014). Trabalhos recentes mostram a obtenção do óxido de grafeno (OG) baseado no método de Hummers, que se baseia na oxidação do grafite e permite modificação química dos grupamentos hidroxila e epóxi, aumenta as chances de aplicabilidade bem como a eficiência, uma vez que é possível controlar essas modificações.

É conhecido que a interação covalente inter-lâminas de OG com moléculas espaçadoras, como hexilamina, podem aumentar as chances de modificação do OG em grupos pontuais (COMPTON, 2010), assim como ancorar uma maior quantidade de partículas e aumentar a mobilidade eletrônica. Entretanto, as rotas sintéticas desses materiais tem demonstrado que o uso de reagentes tóxicos modificam sua estrutura radicalmente, sendo esse fator um limitante do processo.

Com o objetivo de investigar as propriedades do OG modificado quimicamente com espaçadores usando uma rota sintética simples, rápida e de baixo custo, o presente trabalho apresenta a síntese e obtenção de OG e óxido de grafeno espaçado (eOG) para aplicações eletroquímicas, biológicas e de fotodegradação, bem como a possibilidade de deposição de metais inter-lâminas.

2. METODOLOGIA

Síntese do OG: Grafite foi oxidado a OG de acordo com método de Hummers. No meio reacional, 1g de grafite e 0,5g de NaNO₃ foram misturados com 23 mL de H₂SO₄, seguido de 3g de KMnO₄. A solução foi agitada por 30 minutos. Depois disso, 46 mL de água destilada foi adicionada ao meio reacional gota a gota, mantendo a agitação por mais 15 minutos. Como último passo, uma mistura de 140 mL de água destilada e 10 mL de H₂O₂ (30%) foram adicionados ao meio reacional, mantendo a agitação por mais 30 minutos. A solução de OG foi concentrada com 3 ciclos de centrifugação a 10.000 rpm durante 10 minutos, e lavado com água destilada. O OG concentrado foi avolumado a 40 mL de água destilada e colocado no ultrassom de sonda por 10 minutos. Com o intuito de promover a esfoliação das lâminas de OG, 1 mL de NaOH 0,1M foi adicionado à

solução de OG concentrado e submetido a mais 10 minutos no ultrassom de sonda.

Síntese do eGO: 5 mL de OG foi diluído em 30 mL de água em constante agitação durante 30 minutos. Como próximo passo, uma solução de hexilamina 0,1M foi adicionada em diferentes volumes (5, 10, 15, 20 e 25 mL) e agitou-se por 3h a 30°C para promover a incorporação da molécula nos grupamentos epóxi da OG.

Caracterização: Para análises de DRX, usou-se o equipamento XRD-6000 Shimadzu, usando radiação Cu com voltagem de 30kV e corrente de 30mA a 0,5°/min. Medidas de espectroscopia Raman foram feitas em um equipamento iHR 550 Horiba Jobin Yvon, com o laser de excitação em 514 nm. Para caracterização morfológica, foi usado o microscópio High Resolution Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-7500F.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura do OG e eOG foram investigados usando DRX, conforme mostra a Figura 1. Como pode ser observado, o difratograma mostra um pico bem definido em 26,5° correspondente ao pico de difração (002), típico do grafite. Para o difratograma do OG, são observados os picos (002) e (004) de difração em 16° e 12°, respectivamente, como resultado da exfoliação das lâminas de grafeno (MARTINEZ-OROZCO, 2013).

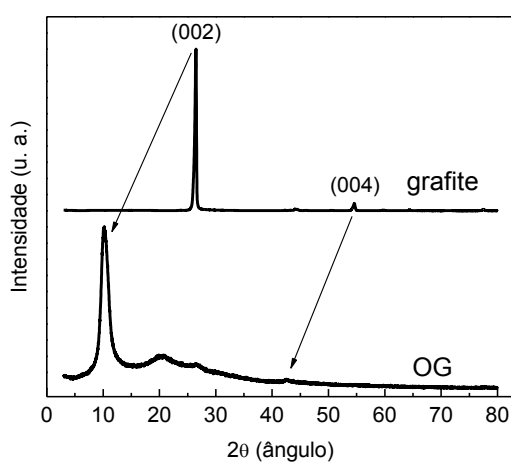


Figura 1 – Espectros de DRX para grafite e OG.

A Figura 2 mostra os resultados a respeito da síntese de eOG usando diferentes volumes de espaçador. É possível observar que quando o volume do espaçador aumenta, um deslocamento para menores graus são observados nos espectros de DRX nos picos (002) de difração. O volume de 20 mL de espaçador foi o que apresentou menor valor em 2θ para o pico (002), sugerindo o maior espaçamento entre as lâminas. Além disso, a larga banda entre 12° ~ 35° é atribuída ao processo de redução do OG e a remoção de moléculas de água intercaladas entre as lâminas e os grupamentos epóxi. Os pequenos picos em 42° em todos os espectros são correspondentes ao pico de difração (004) e não apresenta mudanças nas amostras.

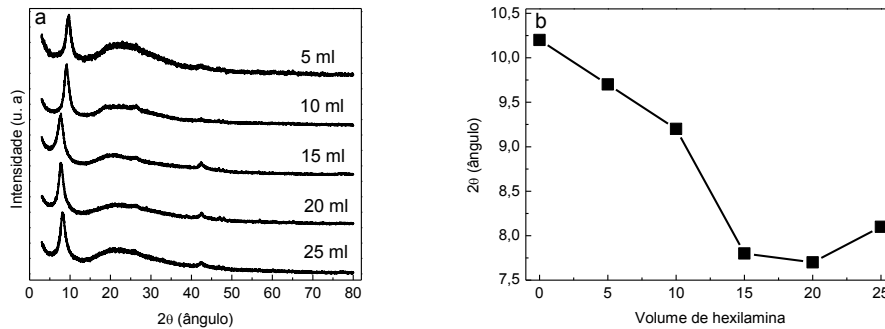


Figura 2 – Espectros DRX para as amostras de OG com diferentes volumes de espaçador. (b) Variação em 2θ para o pico (002) para diferentes volumes de espaçador.

A estrutura do OG e eOG foi também investigada por espectroscopia Raman, como indicado na Figura 3. É possível observar a presença de bandas em 1362 cm^{-1} (banda D) e 1608 cm^{-1} (banda G). A banda D é atribuída aos defeitos na estrutura do grafite, e a banda G corresponde a ligação de primeira ordem para átomos de carbono sp^2 , relacionado ao grafeno (ZHANG, 2011). Para o espectro Raman da amostra de eGO, a posição da banda G apresentou um deslocamento de 5 cm^{-1} para a região do azul, em relação ao OG (1608 cm^{-1}). Trabalhos anteriores descritos na literatura demonstram que grafeno dopado com substituintes alquilaminas tendem a ter esse deslocamento para a região do azul (RYU, 2014).

Para as duas amostras, a razão entre a intensidade da banda D e G (I_D/I_G), que indica o grau de desordem da amostra, foi medida e estimada em 0,87 e 0,81 para OG e eOG, respectivamente. Esses resultados sugerem que a amostra de eGO pode estar disposta de forma mais organizada que a amostra de OG. Com o intuito de caracterizar a morfologia das amostras, a Figura 4 mostra a MEV de alta resolução para as duas amostras.

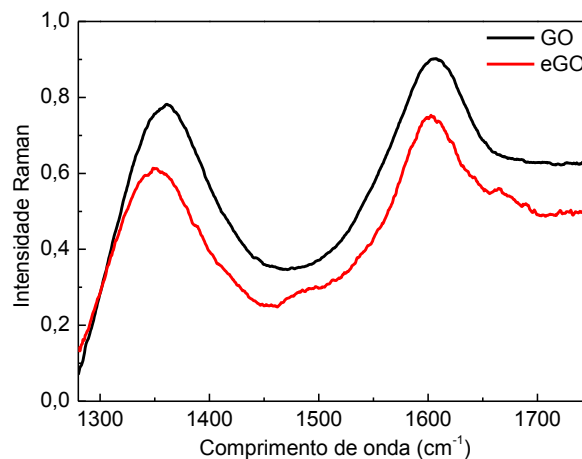


Figura 3 – Espectro Raman para as amostras de OG e eGO.

Como sugerido com as análises espectroscópicas, a amostras de eGO demonstram uma tendência de auto-organização, causado pelas moléculas do espaçador. Da mesma forma, é possível observar a grande diferença entre a matriz de OG e eGO na aleatoriedade e disposição das lâminas do material.

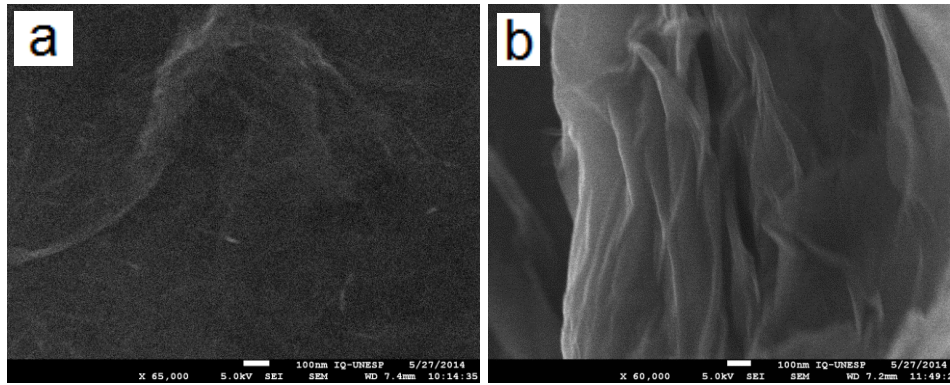


Figura 4 – Imagem MEV de alta resolução para a amostra de (a) OG e (b) eGO.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que foi possível obter eOG através de um método simples, rápido e de baixo custo quando comparado a trabalhos descritos anteriormente. Do mesmo modo, mostra vasta aplicação e capacidade de modificação do material para fabricação de nanocompósitos e aplicações eletroquímicas, biológicas, mecânicas e de fotodegradação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Huang, X.; Tan, C.; Yin, Z.; Zhang, H.; Hybrid Nanostructures Based on Two-Dimensional Nanomaterials, **Advanced Materials**, 26, 2185–2204, 2014.

Compton, O. C.; Dikin, D. A.; Putz, K. W. ; Brinson, L. C.; Nguyen, S. T.; Electrically Conductive “Alkylated” Graphene Paper via Chemical Reduction of Amine-Functionalized Graphene Oxide Paper, **Advanced Materials**, 22, 892-896, 2010.

Martinez-Orozco, R. D.; Rosu, H.C.; Lee, S-W; Rodriguez-Gonzalez, V.; Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites, **Journal of Hazardous Materials**, 263, 52– 60, 2013.

Zhang, Z.; Chen, H.; Xing, C.; Guo, M.; Xuo, F.; Wang, X.; Gruber, H. J.; Zhang, B.; Tang, J.; Sodium citrate: a universal reducing agent for reduction/decoration of graphene oxide with Au nanoparticles, **Nano Research**, 4, 599–611, 2011.

Ryu, S. H.; Shanmugaraj, A. M.; Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites, **Chemical Engineering Journal**, 244, 552–560, 2014.