Obtenção de óxido de grafeno pelo método Staudenmaier a partir do grafite *flack* para aplicação como suporte de catalisadores em células a combustível

Maria Iaponeide Fernandes Macêdo1\*, Vitor Campbell Nolasco Dalate1, Newton Rosembach Jr1, Neyda de la Caridad Om Tapanes1, Roberta Gaidzinski1, Silvana de Abreu Martins1

*1Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Av. Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Campo Grande, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.* [*\*maria.macedo@uerj.br*](mailto:*maria.macedo@uerj.br)

RESUMO - A obtenção de grafeno a partir do grafite nacional tipo *flake* foi avaliada através do método de oxidação Staudenmaier e do método de redução química com bissulfito de sódio com o intuito de obter o melhor grafeno para aplicação como suporte de catalisadores para células a combustível.

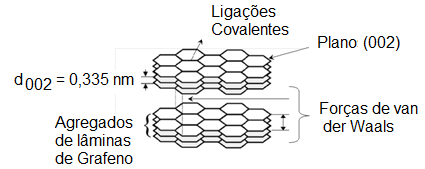
*Palavras-chave: grafite flack, grafeno, Staudenmaier, bissulfito de sódio, caracterização.*

ABSTRACT – Obtaining graphene from *flake*-type national graphite was evaluated using the Staudenmaier oxidation method and the chemical reduction method with sodium bisulfite in order to obtain the best graphene for application as a catalyst support for fuel cells.

Keywords: *flack grapfite, grapheno, Staudenmaie, sodium bisulfite, caracterization.*

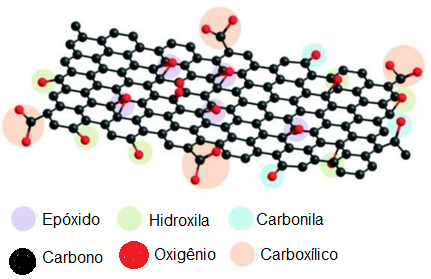
## Introdução

O grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono, que resulta em hexagonos organizados em uma rede bidimensional (2D). É o material mais fino e resistente que se conhece, capaz de suportar pressões de até 130 GPa, tamanha resistência decorre das fortes ligações químicas formadas entre seus átomos de carbono, possui área específica teórica elevada da ordem de 2.630 m²g-1. Apresenta excelentes propriedades elétricas, térmicas, ópticas e tem sido utilizados nas áreas de compósitos, energia, eletrônica, filmes finos, meio ambiente, catálise, sensores e biossensores. O óxido de grafeno pode ser obtido do grafite, o qual é um mineral composto por infinitas camadas de átomos de carbono com hibridização sp². Em cada camada, chamada de grafeno, um átomo de carbono se liga a três outros átomos, formando um arranjo planar de hexágonos fundidos. Os átomos se ligam covalentemente ao longo de um plano e por forças de Van der Waals de plano para plano (1). Sua estrutura consiste no empilhamento dos planos e pode ser observada na Figura 1.



**Figura 1**. Estrutura do grafite (2).

Os derivados do grafite quando sofrem modificação química, resultam em novos materiais, com propriedades químicas e físicas diferentes. Um desses novos materiais é o óxido de grafeno, que possui estrutura semelhante ao grafite, mas possui grupos funcionais como representados na Figura 2 e têm características hidrofílicas, ou seja, pode ser solúvel em água, diferente do grafite, de caráter apolar, que não solubiliza em água.



**Figura 2.** Estrutura do óxido de grafeno e grupos funcionais.

As rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* e *top- down*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material; já os processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do grafite até alcançar a escala desejada (3). A esfoliação química (*top-down)* do grafite tem sido considerada como uma estratégia capaz de produzir grafeno em grandes quantidades e baixo custo (4). Inicialmente é promovida a oxidação do grafite, isto é, ocorre a introdução de grupos funcionais, tais como os grupamentos hidroxila e epóxido que diminuem as interações entre as camadas, resultando em um aumento do espaçamento entre elas. O maior espaço entre as camadas facilita a esfoliação em simples lâminas de óxido de grafite (GO) (5).

Há vários métodos de obtenção do grafeno: exfoliação mecânica, síntese química, deposição química na fase vapor (CVD), CVD por plasma, crescimento epitaxial sobre superfícies eletricamente isolantes, entre outros. Um dos métodos mais promissores para produção em maior escala é pela síntese química, que consiste na oxidação química do grafite, seguida pela conversão do óxido de grafite em óxido de grafeno (GO) e a subsequente redução do GO (6).

A síntese do óxido de grafite foi primeiramente reportada por Brodie, em 1859. As quatro sínteses mais conhecidas pelos métodos de: Brodie, Staudenmaier, Holfmann e Hummers. Em tais métodos, as camadas da grafite são oxidadas com: KClO3 em HNO3 + NO2 ( >98% ) / H2SO4 (Brodie); KClO3 em HNO3 + NO2 ( >98% ) / H2SO4 (Staudenmaier); KClO3 em HNO3 (68%) / H2SO4 (Holfmann); e KMnO4/NaNO3 em H2SO4 (Hummers). As diferenças entre os métodos de Brodie e Staudenmaier são as concentrações do ácido nítrico fumegante (HNO3 + NO2) e do clorato de potássio (KClO3) (3,5,7-9).

Quando o grafite é oxidado, este apresenta grupos carboxílicos em suas extremidades e grupos hidroxi ou epóxi na sua superfície, sendo então denominado de óxido de grafeno (Figura 2). A introdução via oxidação química de grupos funcionais (carbonila, hidroxila e peroxila) entre as camadas de grafite ocasiona o descamamento da monocamada do grafeno oxidado, pelo enfraquecimento das forças de van der Waals existentes entre os átomos de carbono apresentado na Figura 1.

## As propriedades do óxido de grafite não são tão interessantes como as propriedades do grafite, mas, como esse procedimento é estratégico no processo de esfoliação do óxido de grafite, com a necessidade de se retirar os grupos funcionais e reestabelecer a rede de carbonos sp2 no sistema obtendo-se o óxido de grafeno (GO). A próxima etapa é chamada de redução do óxido de grafeno (rGO). Os principais métodos de redução do óxido de grafeno para a reformatação da estrutura hexagonal sp2 podem ser descritos como redução química ou térmica.

O método de redução química do óxido de grafeno baseia-se na elaboração de uma dispersão, seguida da redução, por uma variedade de meios químicos, das lâminas de óxido de grafeno. Óxido de grafeno pode ser reduzido quimicamente utilizando hidrazina (10), dimetilidrazina (11), boridreto de sódio seguido de hidrazina (12), hidroquinona (13) entre outros.

Filmes de óxido de grafeno reduzido (rGO) tem sido considerados como um potencial suporte de catalisadores de células a combustível em relação ao convencional negro de fumo, devido às propriedades aperfeiçoadas, dentre as quais elevadas área superficial e mobilidade eletrônica (2.105 cm2 V-1s -1) (14). Diversas metodologias de síntese química têm sido investigadas para preparação de óxido de grafeno (GO) e (rGO) visando à obtenção de filmes condutores em larga escala e com baixo custo.

Neste sentido, optou-se usar o método de Staudenmaier, que é um método eficiente para produzir óxido de grafeno (GO) e em seguida reduzir com o bissulfito de sódio produzindo o (rGO) para aplicação como suporte de catalisadores em células a combustível.

## *Experimental*

Os reagentes utilizados foram da marca VETEC e de pureza analítica (99,99%). O grafite na forma de *flake* 9950 foi cedido pela Grafite Nacional S.A.

O método Staudenmaier foi usado para obtenção do GO a partir do grafite flack por 24h conforme a referência (15).

O processo de redução foi realizado adicionando-se 10% em massa do agente redutor, bissulfito de sódio (NaHSO3), em suspensão contendo 1% em massa de GO, sob aquecimento a 95ºC e agitação por 1h. A amostra foi lavada com solução diluída de HCl (1 mol/L), água deionizada e solução diluída de methanol (1 mol/L), secas a 70ºC em estufa por 12h e desaglomeradas em almofariz de ágata,

Os materiais de GO e rGO obtidos foram caracterizados por DRX, FTIR, RAMAN, MEV e MET e medidas de condutividade.

## *Resultados e Discussão*

A Figura 3 mostra a representação dos processos de obtenção de GO e rGO.

## 

**Figura 3**. Ilustração dos processos de obtenção de GO e rGO (16).

*Etapa de oxidação do grafite flack*

A etapa de transformação do grafite em óxido de graféno é estratégica para o aumento do espaçamento das lâminas, facilitando a esfoliação das mesmas como descritas na literatura as metodologias para as reações de oxidação como Brodie (17), Staudenmaier (15), Hofmann (18) e Hummers (19). As reações de oxidação rompem a estrutura eletrônica deslocalizada do grafite e fornecem uma variedade de funcionalidades químicas à base de oxigênio na superfície do grafite. O óxido de grafeno pode conter quantidades variáveis de oxigênio, dependendo das condições de oxidação durante o processo de preparação. O menor teor de carbono, ou seja, o maior teor de oxigênio, normalmente é encontrado quando o óxido de grafeno é obtido pelo método de Staudenmeier (15). Dependendo do grau de oxidação, o óxido de grafeno pode apresentar propriedades elétricas desde isolantes até excelentes condutores podendo ser controladas adicionando-se ou removendo-se oxigênio de sua estrutura.

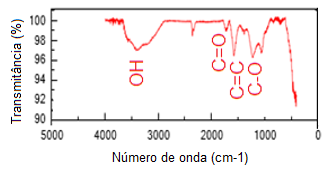
## 

## *Condutividade elétrica do grafite flake e do GO por 24h.*

Foi medido a condutividade do grafite flake e obteve-se o valor de 7,1 x 10-2 S.cm-1 e do GO de 1,2 x 10-2 S.cm-1 ou seja, 7 vezes maior que o do GO em razão da sua estrutura sp2.

## *Espectroscopia de FTIR*

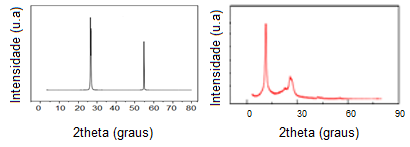
A Figura 4 mostra o espectro de FTIR do GO por 24 h. Observa-se uma banda em 3300 cm-1 de estiramento da ligação O-H de fenol ou álcool e picos em 1064 cm-1 e 1723 cm-1 referentes ao estiramento das ligações C-O e do estiramento da ligação C=O respectivamente. O processo de oxidação Staudenmaier se mostra eficaz em razão da evidência dos picos características dos grupos funcionais ligados aos carbonos do grafite (20,21).



**Figura 4.** Espectro de FTIR do GO por 24h.

*Difração de Raios X*

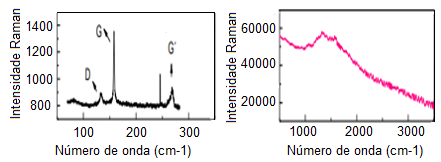
A Figura 5 mostra os difratogramas de Raios X do grafite flack e do GO por 24h e comparado com os dados de difração de raios X com a ficha ICDD 25-0284. O processo de oxidação é feito para acrescentar grupos funcionais hidróxidos (-OH), epóxi (-O-) e carbonila (C=O), assim, pode-se aumentar o espaçamento entre as nanolâminas do grafite e diminuir o tamanho médio dos cristais. Após o processo de oxidação é possível observar um pico em 2θ =11° bem intenso, e segundo a Lei de Bragg quanto menor o ângulo em que aparece o pico, maior o espaçamento entre as nanolâminas. Observa-se que o grafite flake possui dois picos intensos em 2θ= 26,6° e 55°, e após o processo de oxidação o pico de 2θ=26,6° desloca para 2θ=11° (aumentando o espaçamento interlamelar na direção do plano d002) e o pico em 2θ= 55° que indica um grafite texturizado desaparece mostrando que houve mudança na estrutura cristalina do grafite *flack*.



**Figura 5.** DRX do grafite *flack* e do GO por 24h.

*Espectroscopia Raman*

A Figura 6 mostra os espectros Raman do grafite *flack* e do GO por 24 h. Observa-se que no espectro do grafite flake aparecem três picos característicos do deslocamento Raman, a banda **D** em1350 cm-1, a banda **G** em1580 cm-1 e a banda **G´** em 2700 cm-1, porém a banda D é de baixa intensidadeevidenciando que o grafite flake não possui muitos defeitos e pode-se trabalhar com o material (21). No espectro do GO por 24h não aparecem bandas definidas, este fato e somado aos dados do DRX confirmam que a maior porcentagem dos cristais está oxidada e com grande espaçamento entre as nanolâminas.



**Figura 6.** Espectros Raman do grafite *flack* e do GO por 24h.

*Microscopias: MEV e MET*

A Figura 7 (a) mostra o MEV do grafite flack que se apresenta numa estrutura de placa compacta com borda de 2,5 µm. A Figura 7(b) mostra o MEV do GO por 24h que apresenta esfoliação diminuindo a espessura das bordas em razão do processo de oxidação que introduz grupos funcionais e separa as lâminas.

A Figura 7 (c) mostra o MET do GO que apresenta diversas linhas horizontais, verticais e diagonais que mostram as diferentes cristalografias entre os planos.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |
| (c) | |

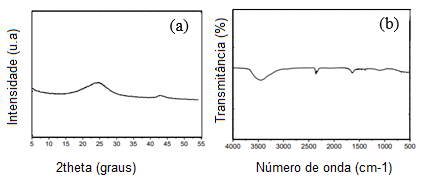
**Figura 7.** Imagens de MEV do grafite flack (a), GO por 24h (b). Imagem de MET do GO (c).

*Caracterização do óxido de grafeno reduzido por bissulfito de sódio (rGO).*

*Difração de raios X e Espectroscopia no infravermelho do rGO*

A Figura 8 (a) mostra o DRX do rGO com um deslocamento do plano (d002) para um ângulo de 2θ= 24,5o (quando comparado com o DRX do GO, 2θ= 26,6o) (Figura 5) em razão da remoção de parte dos grupos funcionais, o que tem sido atribuido a uma restauração parcial da estrutura do grafite indicando que o bissulfito de sódio é um reagente promissor para converter o GO a rGO.

Observa-se na Figura 8(b) o espectro de FTIR que o bissulfito de sódio promoveu a desoxigenação pela diminuição das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais contendo oxigênio: O-H (3423 cm-1, C=O (1637 cm-1) e C-O cm-1 (1025 cm-1) quando comparado com o espectro FTIR do GO na Figura 4 (20-21).



|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Figura 8.** Difração de raios X do rGO (a) e Espectro FTIR do rGO (b).

## Conclusões

O conjunto de resultados indicou que a obtenção do GO pelo método do Staudenmaier foi satisfatório e o método usado neste trabalho para a redução do GO com bissulfito de sódio mostrou-se efetivo na produção de rGO. O potencial de uso do rGO obtido será verificado em reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ pelo suporte financeiro.

## Referências

1. J. J. George, A.K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 702-710.
2. T. G. Gopakumar; D.J.Y.S. Pagé, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1162-1168.
3. F.C. FIM, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
4. M. Hirata; T. Gotou; S. Horiuchi; M. Fujiwara; M. Ohba; *Carbon*. **2004**, 42, 2929-2937.
5. Z. S.Wu; W. Ren; L. Gao; B. Liu; C. Jiang; H. M. Cheng, *Carbon*. **2009**, 47, 493-499.
6. H. C. Schniewpp; J.L.Li; M.J. McAllister; H. Sai; M. Herrera-Alonso; D.H. Adamson; R.K. Prud´homme; R. Car; D.A. Saville; I. A.Aksay, *J. Phys. Chem B*. **2006**, 110, 8535- 8539.
7. H. I. Salavagione; G. Martinez; G. Ellis, *Macromolecular Rapid Communications*. **2011**, 32, 1771-1789.
8. M. A. Milani; R. Quijada; N.R.S. Basso; A.P.Graebin; G.B.Galland, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* **2012**, *50,* 3598-3605*.*
9. F. C. Fim; N.R.S. Basso; A.P. Graebin; D.S. Azambuja; G.B.Galland, *Journal of Applied Polymer Science.* **2012**, 128, 2630-2637.
10. G. Wang; X. Shen, B. Shen; J. Yao; J. Park, *Carbon.* **2009**, *47*, 1359- 1363.
11. S. Stankovich; D. A. Dikin; G. H. B. Dommett; K.M.Kohlhaas; E.J.Zimney; R.S. Ruoff, *Nature.* **2006**, *442*, 282-287.
12. Y. Si; E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679-1684.
13. G.Wang; J.Yang, J. Park; X. Gou, B. Wang, J. Yoa, *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 8192-8197.
14. J. Sharma*, J. Power Source*, **2012**, 208, 96-102.
15. B. Staudenmaier, *Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481-1486.
16. B. F. Machadoab; P. Serpha; *Catal. Sci. Technol*. **2012**, 2, 54–75.
17. B. C. Brodie; *Philos. Trans. R. Soc. London.* **1859**, *149*, 249- 254.
18. U. Hofmann; E. Konig,  *Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 234, 311-319.
19. W.S. Hummers; R .E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc*. **1898**, 80, 1339-1344.
20. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Ed. Wiley-Intercience, New York, 1997, 30-50.

# O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho* - 2ª edição, São Paulo, Brasil, 1985, 25-30.