



SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFENO PRISTINO: CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

Guimarães, B. S. S*.; Luiz, G. M.; Canto, L. B.

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Departamento de Engenharia de
Materiais (DEMa), 13565-905, São Carlos, SP.
barbaraguimaraaes@gmail.com

RESUMO

O grafeno é um material bidimensional que apresenta uma combinação única de alta condutividade térmica e elétrica, excelente resistência mecânica, espessura em escala atômica e elevada área superficial, tornando-o promissor para diversas aplicações. No entanto, o grafeno pode apresentar baixa interação com outros materiais, como matrizes poliméricas. Para mitigar esse efeito, formas funcionalizadas de grafeno podem ser utilizadas, sendo o óxido de grafeno (GO) uma das mais conhecidas. O presente trabalho se concentrou na obtenção e caracterização de óxido de grafeno (GO). O GO foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado, com etapas de oxidação rápida (5 minutos de oxidação), e caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados de FTIR confirmaram a eficácia do método, evidenciando a formação de grupos funcionais característicos do GO. A análise por SEM revelou a presença de estruturas com morfologia associada ao GO.

Palavras-chave: grafeno; óxido de grafeno; nanomateriais; compósitos poliméricos.

INTRODUÇÃO

O grafeno é um material bidimensional constituído por uma única camada plana de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, com ligações covalentes do tipo sp^2 (1,2). Em 2004, Novoselov et al. (3,4) isolaram uma folha de grafeno pela primeira vez, utilizando um processo de esfoliação micromecânica do grafite. Desde

então, o grafeno tem atraído considerável atenção na comunidade científica, devido às suas propriedades excepcionais.

O grafeno é considerado o material mais fino conhecido pela ciência, apresentando uma resistência à tração aproximadamente 200 vezes maior que a do aço. Além de sua excepcional resistência mecânica, o grafeno possui combinação de outras propriedades notáveis, como alta condutividade térmica e elétrica, área superficial elevada e alto módulo de Young (5,6).

A combinação única de propriedades do grafeno o torna um material de crescente relevância em diversas aplicações. Uma das áreas mais promissoras para a utilização do grafeno é a dos nanocompósitos poliméricos. Quando incorporado a uma matriz polimérica, o grafeno pode aprimorar significativamente a resistência mecânica, a tenacidade e a condutividade elétrica e térmica dos compósitos resultantes (7,8).

O grafeno pode ser produzido através de dois processos distintos: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima). Cada um desses métodos apresenta características particulares, além de vantagens e desvantagens específicas. A seleção do método apropriado é influenciada por fatores como restrições de custo e a escala de produção desejada. No processo *top-down*, o grafeno é obtido pela exfoliação de materiais carbonáceos, seja mecanicamente (método da fita adesiva) ou quimicamente, ambos simples e de baixo custo, mas com baixo rendimento. Já no processo *bottom-up*, o grafeno é sintetizado a partir de moléculas precursoras, como na deposição química de vapor (CVD), resultando em grafeno com menos defeitos, porém esse método é mais complexo e caro. A escolha do método depende dos custos e da escala de produção desejada (4,8).

O óxido de grafeno (GO) é um dos principais derivados do grafeno, sendo amplamente utilizado em nanocompósitos poliméricos como substituto do grafeno pristino, pois melhora a interação entre a nanocarga e as matrizes poliméricas. O GO é obtido por meio da oxidação de grafite ou grafeno, utilizando ácidos fortes e agentes oxidantes. O método de Hummers (3,9) é amplamente empregado para essa oxidação, embora outras metodologias e variações desse processo também sejam descritas na literatura científica (3,10,11,12,13).

O método de Hummers envolve a oxidação do grafite ou do grafeno utilizando uma dispersão de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4). Essa mistura reagente interage com o grafite ou grafeno,

resultando na formação do óxido de grafeno. Quando o grafite é utilizado como precursor, o ácido sulfúrico atua como agente oxidante, promovendo a intercalação e separação das camadas de grafite. O ácido nítrico, com suas propriedades oxidantes, também contribui para o processo de oxidação. O permanganato de potássio desempenha um papel essencial como agente oxidante adicional, facilitando a conversão do grafeno em óxido de grafeno por meio de reações redox. Vale destacar que o processo de Hummers apresenta limitações, incluindo o uso de substâncias químicas corrosivas e tóxicas, o que exige cuidados na manipulação e descarte adequado dos resíduos gerados. Apesar dessas desvantagens, esse método permanece amplamente utilizado devido à sua eficácia na produção de óxido de grafeno (3,9).

As variações no método original de Hummers têm como objetivo aprimorar o óxido de grafeno, além de otimizar aspectos como eficiência, segurança e controle ambiental. As principais variações envolvem substituições dos reagentes e variações nas concentrações utilizadas, na temperatura e no tempo de oxidação. A redução do tempo de oxidação no método de Hummers pode impactar positivamente o processo, aumentando sua eficiência e permitindo uma produção mais rápida e econômica, com menor consumo de energia e recursos. Além disso, o controle da morfologia e da qualidade do óxido de grafeno pode ser otimizado. Uma oxidação controlada em menor tempo pode preservar a estrutura do grafeno, evitando uma oxidação excessiva que resultaria em defeitos indesejados. Entretanto, se o tempo for reduzido em excesso, o processo pode ser insuficiente, gerando um produto com baixa densidade de grupos oxigenados. A redução do tempo também minimiza o risco de degradação do material e a formação de subprodutos tóxicos, melhorando tanto a segurança quanto a qualidade do processo. Além disso, essa abordagem torna o método mais viável para a produção em escala industrial, facilitando sua integração em processos contínuos e aumentando a escalabilidade. Portanto, a redução do tempo de oxidação no método de Hummers oferece vantagens significativas, mas exige um controle rigoroso para evitar comprometimentos na qualidade do óxido do grafeno produzido (2,7,14).

O objetivo deste trabalho foi sintetizar óxido de grafeno (GO) a partir de grafeno pristino, utilizando um método de Hummers modificado que incluiu etapas de oxidação rápida (5 minutos de oxidação). O produto foi caracterizado por meio de

espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

MATERIAIS E MÉTODOS

Grafeno e reagentes

O grafeno pristino (G) foi fornecido pela empresa 2D Materials Pte. Ltd. (2DM), de Singapura, e foi produzido por meio de uma metodologia do tipo "*top-down*". As principais características físicas e químicas do material são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do grafeno fabricado pela empresa 2DM (17).

Propriedades	Valor aproximado
Ponto de fusão (°C)	3652 – 3697
Densidade relativa (g/cm ³)	1,9
Conteúdo de carbono (%)	> 98
Área específica média (m ² /g)	137
Tamanho lateral médio (µm)	1

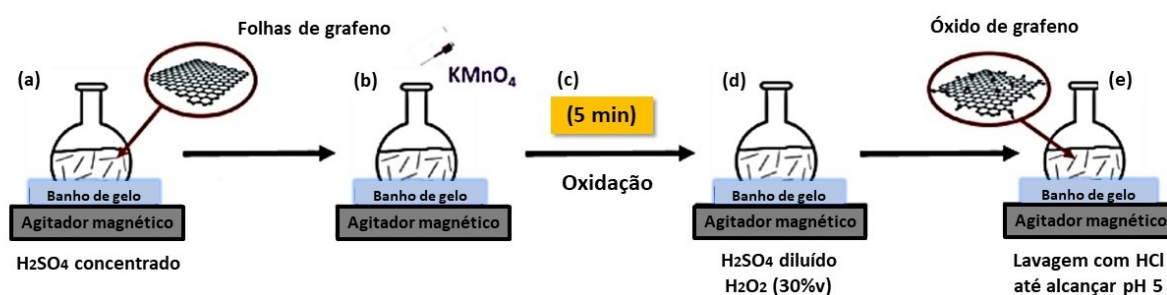
Os reagentes empregados na síntese do óxido de grafeno (GO) foram permanganato de potássio P.A., peróxido de hidrogênio a 30% P.A., ácido clorídrico 36,5-38% P.A. e ácido sulfúrico a 97% P.A.

Síntese e caracterização do óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado a partir do grafeno utilizando um método de Hummers modificado. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática das etapas da síntese rápida (5 minutos de oxidação) do óxido de grafeno a partir do grafeno (2). Inicialmente, uma amostra de 1 g de grafeno foi misturada em 34 mL de H₂SO₄ concentrado em um béquer, utilizando um agitador magnético, e resfriada até 2°C em banho de gelo, formando uma dispersão (a). Em seguida, 4,5 g de KMnO₄ foram adicionados cuidadosamente à dispersão, mantendo a temperatura entre 0 e 4°C (b). A dispersão foi então retirada do banho de gelo até atingir a temperatura ambiente e mantida nessa condição por 5 minutos para permitir a oxidação (c). Após

esse período, a dispersão foi novamente levada ao banho de gelo até atingir 2°C. Na sequência, 6 mL de H₂O₂ a 30% foram adicionados cuidadosamente, mantendo a temperatura entre 0 e 4°C sob agitação. Por fim, 200 mL de solução de H₂O₂ a 0,08 M foram adicionados sob agitação, mantendo a temperatura baixa, entre 2 e 7°C (d). À dispersão foram adicionados 20 mL de solução de HCl a 10% para o início da lavagem (e), e a mistura foi retirada do banho de gelo. Ao atingir a temperatura ambiente, a dispersão foi distribuída em 6 tubos Falcon de 50 mL e centrifugada em um equipamento ThermoFischer modelo Haraeus Multifuge X1 a 6000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi descartado. O processo de lavagem com HCl a 10% foi repetido mais duas vezes, totalizando três lavagens. Após a terceira lavagem, foram adicionados 200 mL de água destilada ao precipitado em um béquer de 400 mL, utilizando um agitador magnético por 2 min. Em seguida, a dispersão foi novamente distribuída em 6 tubos Falcon e centrifugada a 10000 rpm por 20 minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado, e o procedimento de adição de água, agitação e centrifugação foi repetido de três a quatro vezes, medindo-se o pH do sobrenadante utilizando papel indicador até que o pH atingisse 5. Por fim, o precipitado foi seco em estufa a 40°C por 48 h, pesado, moído por maceração em almofariz e pistilo, e peneiramento em malha 100.

Figura 1 – Representação esquemática das etapas da síntese rápida (5 min de oxidação) do óxido de grafeno a partir do grafeno (2).



A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com módulo ATR foi empregada para determinar os grupos funcionais formados na superfície do GO. O óxido de grafeno e o grafeno puro (controle) foram analisados em um equipamento Nicolet 6700 da Thermo Scientific, realizando-se 32 varreduras na faixa de 800 a 4000 cm⁻¹.

As morfologias do grafeno e do óxido de grafeno foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Para isso, foram preparadas dispersões a 2% (v/v) de grafeno e óxido de grafeno em etanol, utilizando uma ponteira de ultrassom por 2 minutos. Uma gota de cada dispersão foi adicionada a uma folha de alumínio e seca em capela a temperatura ambiente. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas em um equipamento MEV-FEG FEI Magellan 400L, equipado com detector de elétrons secundários (SE) e operado com uma voltagem de aceleração de 5 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de ATR-FTIR do grafeno (G) e do óxido de grafeno (GO) são mostrados na Figura 2, e as atribuições das bandas estão listadas na Tabela 2 (2). No espectro do grafeno (G), observa-se apenas uma banda dupla em 2330 e 2358 cm^{-1} , atribuída ao CO_2 adsorvido (18). Já o espectro do GO, além da banda dupla característica de CO_2 adsorvido em 2330 e 2358 cm^{-1} , exibe uma banda intensa em 1085 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo C–OH (alcóxi), uma banda em 1288 cm^{-1} relativa ao estiramento do grupo C–O (epóxi), uma banda em 1388 cm^{-1} associada à deformação do grupo O–H (hidroxila) de álcool ou fenol, uma banda em 1630 cm^{-1} relacionada à ligação C=C conjugada e a presença de água adsorvida (19,20), esta última corroborada pela banda larga típica de O–H em 3376 cm^{-1} . Com base nesses resultados, pode-se confirmar a presença de grupos oxigenados na superfície do óxido de grafeno, especialmente grupos epóxi e hidroxila, indicando que a síntese do GO pela rota utilizada foi bem-sucedida.

Figura 2 – Espectros ATR-FTIR para o grafeno G (–) e o óxido de grafeno GO (–). Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

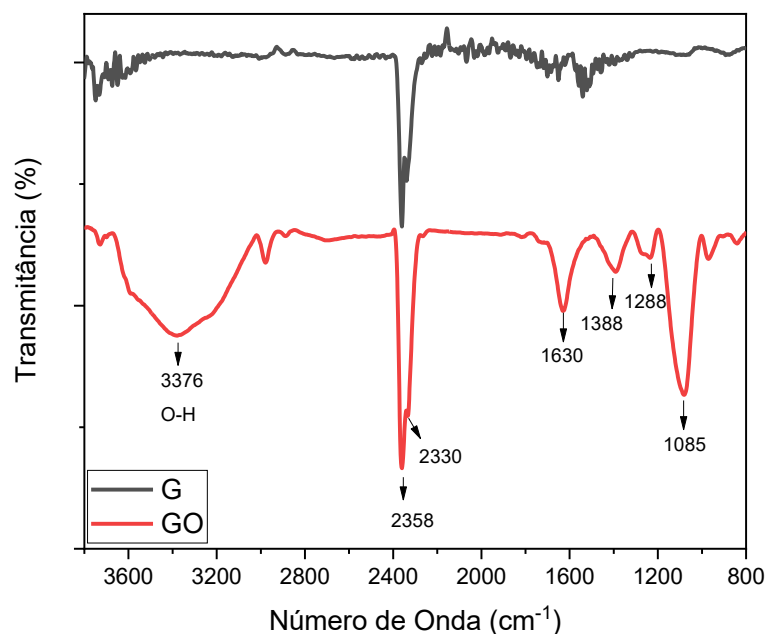


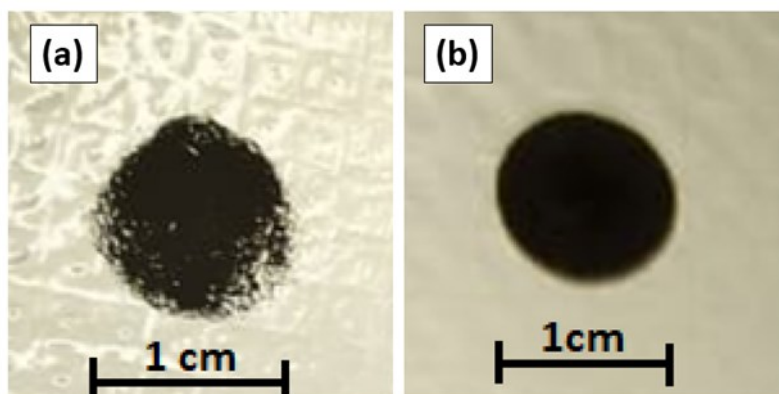
Tabela 2 – Atribuições das bandas ATR-FTIR para o grafeno (G) e o óxido de grafeno (GO).

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
1085	Alcóxi (C–OH)
1288	Epóxi (C–O)
1388	Álcool ou Fenol (O–H)
1630	C=C (conjugado); H ₂ O (adsorvida)
2330; 2358	CO ₂ (adsorvido)
3376	Álcool ou Fenol (O–H)

As morfologias do grafeno (G) e do óxido de grafeno (GO) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Amostras desses materiais foram previamente dispersas em etanol com o auxílio de ultrassom e, em seguida, depositadas em porta-amostras e secas. As imagens fotográficas dessas amostras estão apresentadas na Figura 3. Observa-se que o grafeno puro (G) forma aglomerados, enquanto a amostra de óxido de grafeno (GO) exibe uma estrutura mais fina e dispersa. Essa diferença de comportamento também foi evidente durante a sonicação, em que o grafeno puro formou aglomerados visíveis a olho nu e rapidamente precipitou após a interrupção do ultrassom, enquanto o óxido de grafeno apresentou uma boa dispersão, sem precipitar. Esse comportamento pode ser

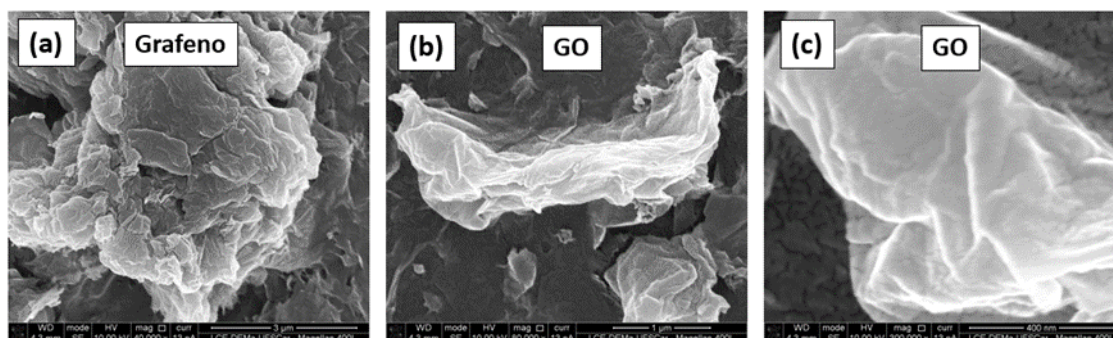
considerado um indicativo do grau significativo de oxidação do grafeno na forma de GO, uma vez que o óxido de grafeno demonstrou melhor interação com o etanol, um líquido polar.

Figura 3 – Imagens fotográficas das amostras de grafeno G (a) e óxido de grafeno GO (b) obtidas a partir de dispersões em etanol, posteriormente depositadas e secas.



Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), observa-se que o grafeno puro G (Figura 4a) apresenta aglomerados com tamanho significativamente maior em comparação ao óxido de grafeno GO (Figuras 4b e 4c). A micrografia do grafeno puro G (Figura 4a) é semelhante à observada por Li et al. (21), mostrando aglomerados compostos por várias lamelas empilhadas. Em contraste, o óxido de grafeno (GO) exibe uma morfologia mais fina, caracterizada por uma superfície enrugada com bordas enroladas, conforme observado por Fryczkowski et al. (22). A formação de aglomerados menores na amostra de óxido de grafeno (GO) sugere uma maior esfoliação das lamelas, devido à presença de grupos oxigenados em suas superfícies. Esse comportamento aponta para uma boa capacidade de dispersão do óxido de grafeno em matrizes poliméricas.

Figura 4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de amostras de grafeno (G) com aumento de 40 kx (a) e de óxido de grafeno (GO) com aumentos de 80 kx (b) e 300 kx (c).



CONCLUSÕES

A síntese do óxido de grafeno (GO) a partir do grafeno pristino (G), utilizando o método de Hummers modificado, com oxidação rápida, foi bem-sucedida. A análise de FTIR confirmou a presença de grupos funcionais oxigenados no GO, em particular os grupos epóxi e hidroxila. As amostras de G e GO demonstraram comportamentos distintos ao serem dispersas em etanol com auxílio de ultrassom. O grafeno puro (G) formou aglomerados visíveis a olho nu e precipitou rapidamente após a sonicação, enquanto o óxido de grafeno (GO) permaneceu bem disperso e estável, sem precipitação. Adicionalmente, as análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) evidenciaram uma morfologia mais fina do GO, indicando um alto grau de oxidação, o que favoreceu a esfoliação das lamelas e resultou em aglomerados menores. Este comportamento do GO sugere uma boa capacidade de dispersão, um fator crítico para sua aplicação em nanocompósitos poliméricos.

AGRADECIMENTOS

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.357892/2019-00. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

[1] VAJTAI. R. **Handbook of Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

- [2] COSTA, M. C. F.; MARANGONI, V. S.; NG, P. R.; NGUYEN, H. T. L.; CARVALHO, A.; NETO, E. A. H. C. Accelerated Synthesis of Graphene Oxide from Graphene, **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 551, 2021. DOI: 10.3390/nano11020551.
- [3] HOU, W.; GAO, Y.; WANG, J.; BLACKWOOD, D.J.; TEO, S. Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins, **Materials Today Communications**, v. 23, p. 100883, 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100883.
- [4] NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A.A. Electric field in atomically thin carbon films, **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [5] PARK, S.; RUOFF, R.S. Chemical methods for the production of graphenes, **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217–224, 2009. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
- [6] CHEN, Z.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; PEI, S.; CHENG, H.M. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, **Nature Materials**, v. 10, p. 424–428, 2011. DOI: 10.1038/nmat3001.
- [7] ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.W.; POTTS, J.R.; RUOFF, R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906–3924, 2010. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [8] MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K.Y.; PARK, S.J.; LEE, W.R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022.
- [9] HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide, **Journal American Chemical Society**, v. 80, p. 1339–1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.
- [10] STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898. DOI: 10.1002/cber.18980310237.
- [11] BRODIE, B.C. XXIII – Researches on the atomic weight of graphite, **Journal of Chemical Society of London**, v. 12, p. 261–268, 1860.
- [12] CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, **Carbon**, v. 64, p. 225–229, 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- [13] WANG, G.; WANG, B.; PARK, J.; YANG, J.; SHEN, X.; YAO, J. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method, **Carbon**, v. 47, p. 68–72, 2009. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.002.

- [14] DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n.1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G
- [15] FISCHER, J.E. Carbon Nanotubes: Structure and Properties., **Carbon Nanomaterials**, p. 41–75, 2006.
- [16] WU, H.; SU, C.; TANDIANA, R.; LIU, C.; QIU, C.; BAO, Y.; WU, J.; XU, Y.; LU, J.; FAN, D.; LOH, K.P. Graphene-Oxide-Catalyzed Direct CH–CH-Type Cross-Coupling: The Intrinsic Catalytic Activities of Zigzag Edges, **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, p. 10848–10853, 2018. DOI: 10.1002/anie.201802548.
- [17] 2 DM, “Technical Datasheet Graphene Powder”. (2018).
- [18] PULLICINO. E., ZOU, W., GRESIL. M., SOUTIS, C. The Effect of Shear Mixing Speed and Time on the Mechanical Properties of GNP/Epoxy Composites, **Applied Composite Materials**, v. 24, n. 2, p. 301–311, 2017. DOI: 10.1007/s10443-016-9559-3.
- [19] SI, Y., SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–1682. DOI:10.1021/nl080604h.
- [20] YANG, M., MORIYAMA, S., HIGUCHI, M. Selective Edge Modification in Graphene and Graphite by Chemical Oxidation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 4, p. 2974–2978, 2014. DOI:10.1166/jnn.2014.8578.
- [21] LI, B., LIU, T., HU, L., WANG, Y., NIE, S. Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid–graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 819–826, 2013. DOI:10.1016/j.cej.2012.11.077
- [22] FRYCZKOWSKI, R., GORCZOWSKA, M., ŚLUSARCZYK, C., FRYCZKOWSKA, B., & JANICKI, J. The possibility of obtaining graphene/polymer composites from graphene oxide by a one step process. **Composites Science and Technology**, v. 80, p. 87–92, 2013. DOI:10.1016/j.compscitech.2013.03.012.

SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE FROM PRISTINE GRAPHENE: CHARACTERIZATION AND PROCESS OPTIMIZATION

Guimarães, B. S. S*.; Luiz, G. M.; Canto, L. B.

Federal University of Sao Carlos (UFSCar), Graduate Program in Materials Science and Engineering (PPGCEM), Department of Materials Engineering (DEMa),
13565-905, São Carlos, SP, Brazil.
barbaraguimaraaes@gmail.com

ABSTRACT

Graphene is a two-dimensional material that exhibits a unique combination of high thermal and electrical conductivity, excellent mechanical strength, atomic-scale thickness, and a high surface area, making it promising for various applications. However, pristine graphene may exhibit low interaction with other materials, such as polymer matrices. To mitigate this effect, functionalized forms of graphene can be used, with graphene oxide (GO) being one of the most well-known. This study focused on the synthesis and characterization of graphene oxide (GO). GO was synthesized using a modified Hummers method, involving rapid oxidation steps (5 minutes of oxidation), and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). FTIR results confirmed the effectiveness of the method, highlighting the formation of functional groups characteristic of GO. SEM analysis revealed the presence of structures with morphology associated with GO.

Keywords: graphene; graphene oxide; nanomaterials; polymer composites.