

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GO E rGO PARA A PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

CAIO CÉSAR NOGUEIRA DE MELO¹; CAROLINE DE OLIVEIRA CARVALHO²;
EDUARDA MEDRAN RANGEL³; TANYSE PARADA SAMPAIO⁴; ELIZETE
SOUZA DE ÁVILA⁵; FERNANDO MACHADO MACHADO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – caio12cnm@hotmail.com

Universidade Federal de Pelotas – ²carolineoli.car@gmail.com, ³eduardamrangel@gmail.com,

⁴tanyse.sampaio@gmail.com, ⁵elizetesouzadeavila@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A engenharia de materiais observou um importante crescimento, sobretudo em áreas como aeronáutica, naval, aeroespacial, esportiva e automobilística, construção, entre outras, com o advento dos nanocompósitos (NETO; PARDINI, 2006). Essa é uma classe de materiais bastante ampla e com vastas possibilidades de aplicação, tanto com matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas, e seu destaque é observado pelo ganho de propriedades quando comparado aos seus materiais precursores isolados. Quase sempre existe a demanda de um produto que satisfaça determinada situação, necessitando-se uma melhora nas suas propriedades para que o seu desempenho seja estendido (MITAL et al, 2015). Nesta busca por melhores propriedades é primordial entender as características dos materiais a serem incorporados e sua interação no produto final.

Como matriz para nanocompósitos, os polímeros têm se destacado pelo baixo preço, boa processabilidade e reprodutibilidade do produto final. Podem ser utilizados tanto termoplásticos, termofixos, como elastômeros (ROJEK et al, 2011; KUDINOV et al, 2012; NOUVAPAR et al, 2014). Um dos primeiros nanocompósitos produzidos para fins industriais foi preparado pela equipe de pesquisa da Toyota, utilizando polímeros reforçados com nanoargilas, então chamados de complexo argila-polímero e hoje sendo conhecidos como nanocompósitos poliméricos – NCPs (MOTOVILIN et al 2011).

Dentre as formas alotrópicas do carbono, o grafeno (GR) foi mais recente em descoberta, embora previsões deste material já tivessem sido publicadas na década de sessenta (SLONCZEWSKI et al, 1958). Esse foi isolado pela primeira vez pelo grupo do pesquisador Novoselov em 2004, o que rendeu um prêmio Nobel em 2010 aos pesquisadores. O material vem chamando a atenção dos cientistas por suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, entre outras. Através da inserção de GR como reforço de polímeros, tem-se ganhos em resistência mecânica e outras propriedades de engenharia tais como, resistência térmica e condutividade elétrica, resistência química, propriedades ópticas, barreira de gases, entre outras. (TAN et al, 2015; CUI et al, 2016). Porém seu processamento é dificultado pela tendência das nanopartículas de se aglomerarem, formando grandes *clusters* de reforço dentro da matriz (NGUYEN et al, 2014).

Uma boa dispersão do *filler* garante uma área reforçada máxima, o que irá afetar a sua interface com as cadeias poliméricas e consequentemente as propriedades da matriz como um todo.

Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) para futura dispersão em matriz polimérica.

2. METODOLOGIA

Duas formas comerciais de grafite foram utilizadas neste trabalho, o grafite na forma de *flakes* (Sigma-Aldrich) e grafite em pó (Labsynth).

Óxido de grafeno foi preparado segundo o método de Hummers modificado (HUMMERS et al, 1958). Para este procedimento 23,0 ml de H_2SO_4 (Dinâmica) e 0,5 g de NaNO_3 (Vetec) são adicionados a 1,0 g de grafite em pó. A mistura é mantida em banho de gelo e sob forte agitação magnética por 10 min. Lentamente são adicionados 3,0 g de KMnO_4 (Labsynth), e a mistura permanece sob forte agitação magnética por 30 min. Em seguida, 46,0 ml de água deionizada são adicionados gota a gota para evitar que a temperatura ultrapasse 90 °C. A mistura é mantida em agitação por 15 min e então, 10,0 ml de H_2O_2 (Labsynth, 30% v/v) e 140,0 ml de água deionizada são adicionados. O material sólido resultante (o GO) é filtrado, lavado com 250,0 ml de uma solução de HCl (Vetec, 10% v/v) e finalmente lavado com água destilada inúmeras vezes até que se atinja pH neutro. O material então é seco em estufa a 60°C por 24 horas. O material resultante foi nomeado GO-01. O mesmo procedimento foi executado com algumas variações: GO-02 (banho de água e tempo de oxidação em permanganato de potássio de 60 min), GO-03 (tempo de oxidação de 60 min), GO-04 (grafite em *flakes* e tempo de oxidação de 60 min).

A preparação do rGO seguiu as seguintes etapas: uma solução é preparada pela relação de 1,0 ml de água deionizada para 1,0 mg de GO. Para a dispersão do GO em água, a solução foi sonicada em um ultrassom de ponta por 10 min. Após, foi adicionado NaBH_4 (Sigma-Aldrich) na proporção de 10,0 mg para cada 1,0 ml de solução de GO. A solução resultante foi mantida em forte agitação magnética sob refluxo a 100 °C por 3 h. O sólido resultante (rGO) foi filtrado e lavado com água deionizada até alcançar pH neutro e posteriormente seco em estufa por 24 horas a 50 °C.

A fim de verificar qual forma de carbono é mais indicada para produção de GO, os materiais obtidos foram caracterizados através da técnica de difração de raios X (DRX). Para tanto, utilizou-se um difratômetro Philips, modelo X'pert MPD, equipado com tubo de cobre (radiação com $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA com os seguintes parâmetros de ensaio: intervalo angular $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$, como passos de $0,05^\circ$ por um tempo de 1s para cada passo. Os materiais precursores, bem como os GOs obtidos foram caracterizados através da técnica de espectroscopia Raman, em um equipamento Renishaw modelo InVia, utilizando uma linha de excitação de Ar ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). As técnicas de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise de Termogravimetria (TGA) também serão utilizadas para a caracterização dos materiais sintetizados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante útil na caracterização de materiais da família do carbono (YOUNG, et al 2012). A figura 01 apresenta o espectro Raman para os grafites utilizados neste trabalho. Os materiais carbonosos apresentam dois picos comuns G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) que são característicos do estiramento dos átomos sp^2 na estrutura hexagonal do grafeno e a segunda ordem da banda D,

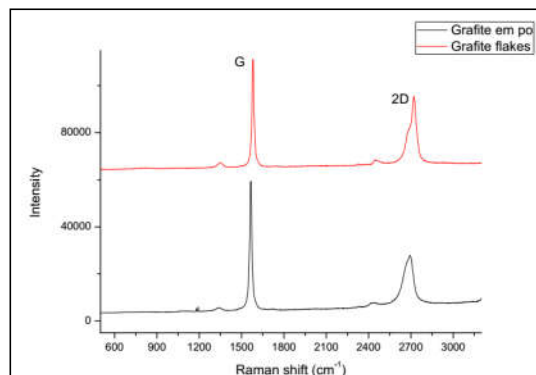


Fig. 01 – Espectrograma Raman para o grafite em pó e em *flakes*.

respectivamente. Pode-se notar na Fig. 01 que uma banda pouco intensa aparece em 1350 cm^{-1} (banda D) e é característica da presença de carbono sp^3 e defeitos na estrutura. Sendo o grafite um material em sua maioria cristalino, esta banda não tem destaque nesses materiais.

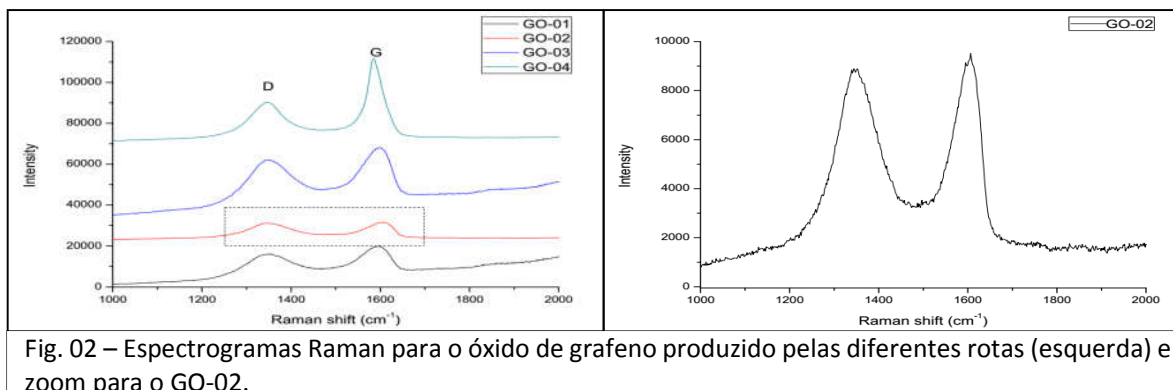


Fig. 02 – Espectrogramas Raman para o óxido de grafeno produzido pelas diferentes rotas (esquerda) e zoom para o GO-02.

A figura 02 apresenta os espectrogramas Raman para o GO sintetizado através das rotas estabelecidas. Nota-se em todas as amostras a elevação da banda D, que comprova a oxidação das lamelas de grafite. Conforme já evidenciado na literatura, a intensidade da banda D deve ser superior à banda G, pois o grau de átomos sp^3 (defeitos e separação das lamelas) aumenta com a efetividade do processo oxidativo e esfoliação. Dentre as amostras analisadas, o GO-02 foi o que apresentou uma banda D de maior intensidade (I_D) em relação à intensidade da banda G (I_G).

A razão entre as intensidades das bandas D e G para os grafites em *flakes* e em pó foi de aproximadamente 0,12 e 0,09 respectivamente. Para o material após oxidação os valores de I_D/I_G foram de 0,84, 1,15, 0,91 e 0,54 para as amostras GO-01, GO-02, GO-03 e GO-04 respectivamente. Nota-se portanto que em conformidade com o que foi discutido acima, a amostra sintetizada pela segunda rota (GO-02) obteve o maior valor para essa razão, o que evidencia um aumento do número de defeitos provocados pela oxidação, assim resultando em óxido de grafite com maior grau de oxidação e esfoliação.

O método de DRX foi utilizado neste trabalho para corroborar as informações extraídas através da Espectroscopia Raman. Na Figura 03 observa-se que um máximo de difração em torno de 11° está presente em todas as amostras estudadas. Este pico refere-se ao plano de refração (002) no grafeno. Um pico de baixa intensidade é observado em torno de 27° . Tal pico é bastante intenso no grafite, e refere-se também ao plano de difração (002) das folhas empilhadas (ordenadas) da estrutura do grafite (JCPDS 00-008-0415). Portanto, para a família do grafeno este pico deve (idealmente) desaparecer do difratograma, o que demonstraria uma completa esfoliação do material e assim obtendo um produto mais disperso e com poucas camadas. Das amostras analisadas, o GO-02 e GO-03

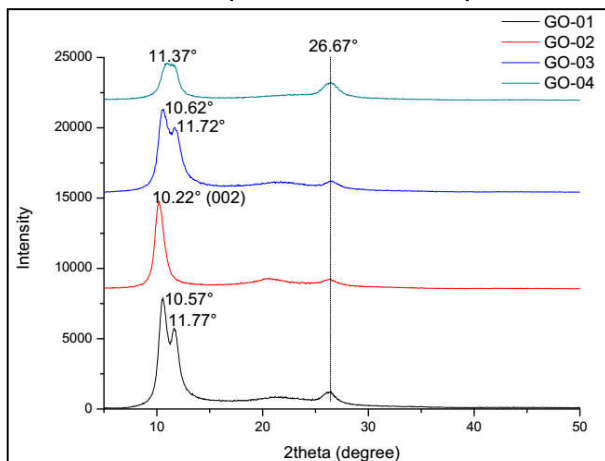


Fig. 03 – Difratoograma de raio x para as amostras de GO obtidas pelas diferentes rotas.

GO-02 e GO-03

apresentaram o pico de difração em $26,67^\circ$ mais baixos que para as demais amostras. A etapa de redução do GO para rGO está em processo de execução e os demais ensaios de caracterização estão sendo e serão realizados para a conclusão deste projeto.

4. CONCLUSÕES

Através dos estudos parciais já realizados, o material precursor (grafite) influencia na qualidade do GO produzido, assim como a rota utilizada no processo de oxidação. Dentre as duas formas de grafite utilizadas para a síntese dos GOs, é possível afirmar que o grafite em pó é o mais adequado para o processo pois nessa forma o material é mais facilmente esfoliável e portanto resulta em amostras de mais qualidade. Pode-se concluir também que o GO-02 apresentou uma melhor oxidação e esfoliação, conforme evidenciado através da espectroscopia Raman e por difração de raios X. Pelos métodos de caracterização ainda a serem apresentados, poderá se conseguir uma melhor avaliação do GO produzido e assim obter-se um reforço de mais qualidade e com as propriedades desejadas para os nanocompósitos a serem sintetizados no prosseguimento da pesquisa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. Matrizes para Compósitos. In: Compósitos estruturais: Ciência e Tecnologia. São Paulo: Editora Blucher. 2006, p. 13-55.
- MITTAL, G.; et al. 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.
- ROJEK, M.; et al. Mechanical properties of polyamide matrix composites filled with titanates modified-coal. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v.46, p. 25-32, 2011.
- KUDINOV, V. V.; et al. Formation of a strong joint between the fiber and the matrix in composite material polyethylene plastic. **Inorganic Materials: Applied Research**, v.3, n.3, p. 257-260, 2012.
- NOUVAPAR, H.; et al. Epoxidized natural rubber-50 toughened polyamide 6 nanocomposites: the effect of epoxidized natural rubber-50 contents on morphological characterization, mechanical and thermal properties. **Journal of Elastomers & Plastics**, v.46, p. 269-283, 2014.
- MOTOVILIN, M.; DENCHEV, Z.; DENCHEVA, N. On the structure-properties relationship in montmorillonite-filled polyamide 6 nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, p. 3304-3315, 2011.
- SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. Band structure of graphite. **Phys. Rev.**, v.109, p. 272-279, 1958.
- TAN, H.; PARK, S-Y. Crystal structure evolution of nylon 6/GO_{graft} nanocomposites during heat treatments and cold drawing. **Polymer**, v.78, p. 111-119, 2015.
- CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. **Carbon**, v.98, p. 313-333, 2016.
- NGUYEN, V. S.; ROUXEL, D.; VINCENT, B. Dispersion of nanoparticles: from organic solvents to polymer solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.21, p. 149-153, 2014.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v.80, p. 1339, 1958.
- YOUNG, R. J.; et al. The mechanics of grafene nanocomposite: a review. **Composites Science and Technology**, v.72, p.1459-1476, 2012.