

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Eletrossíntese de polianilina-grafeno para sensores químicos de detecção de cromo de indústria aeronáutica.

Bolsista: Rodrigo Barbosa Hilario

Orientador: Emerson Sarmento Gonçalves

Coorientadora: Milena Nakagawa de Arruda (PPG-CTE-ITA)

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2017 a Julho de 2017

Resumo

Sensores químicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Estes aparelhos transformam as informações químicas recebidas como disposição estereoquímica, variação de concentração ou polaridade em um sinal elétrico. Atualmente, inúmeras pesquisas baseadas no estudo do funcionamento de um sensor químico vêm buscando métodos de aumentar a sensibilidade de sensores através de materiais imobilizados na superfície do eletrodo. Dentre os materiais pesquisados, o grafeno mostrou-se capaz de proporcionar um aumento significativo da corrente faradaica, devido a sua capacidade de aumentar a atividade eletrocatalítica. Entretanto, as técnicas de síntese direta de grafeno são muito complexas, pois algumas são dispendiosas, com difíceis formas de processamento e além disso possuem baixo rendimento na síntese. Portanto, a obtenção de óxido de grafeno e sua posterior redução vem sendo pesquisada. A redução do óxido de grafeno se faz necessária para a obtenção do óxido de grafeno reduzido, que de forma distinta, possui a possibilidade de ser utilizado em sensores químicos e biológicos a serem usados no setor aeronáutico e aeroespacial. Esta possibilidade é alcançada devido ao óxido de grafeno reduzido ter um caráter condutivo, diferente do óxido de grafeno que possui um caráter isolante. Neste estudo, utilizou-se o método de Hummers para a obtenção do GO e foram realizados ensaios químicos e eletroquímicos para a sua redução.

OBSERVAÇÃO IMPORTANTE: nesta fase do trabalho, não foi necessária a aplicação de polianilina, devido à quantidade de detalhes a serem estudados em curto espaço de tempo, usando três formas de redução do óxido de grafeno, uma delas usando quitosana, que entra como um fator gerador de variação de comportamento, mas que tem sua importância justificada por aumentar a sensibilidade desses compósitos como futuros sensores.

1. Introdução

As técnicas eletroquímicas se tornaram uma das mais poderosas ferramentas para os químicos analíticos na resolução de seus problemas, devido a elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e portabilidade. Essas técnicas são muito versáteis por possibilitar o controle de reações eletródicas apenas modificando o eletrodo em solução e alterando o potencial aplicado a célula (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Nesta perspectiva, a pesquisa em sensores amperométricos vem crescendo, pois estes proporcionam a miniaturização dos sistemas analíticos sem diminuir a sensibilidade analítica.

Sensores químicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Estes transformam as informações químicas recebidas como disposição estereoquímica, variação de concentração ou polaridade em um sinal elétrico (GREENSHIELDS, 2011; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Diferente dos sensores de grande porte, estes pequenos sensores químicos são capazes de obter dados em tempo real e *in situ*. Além de conterem grande portabilidade, baixo custo e não perderem a sensibilidade durante a exposição a diversas substâncias (GREENSHIELDS, 2011).

Em geral, para obter informação sobre um analito, um sensor químico depende da capacidade de sua membrana externa (exposta ao analito) de reconhecer a espécie em interesse de maneira seletiva. A forma de imobilização desta membrana é importante também, pois é necessário que a membrana esteja sobre um material, que viabilize a transdução do sinal de uma reação química para o detector. Por sua vez, o sinal transmitido deve passar através de um comunicador para tratamento das informações, como por exemplo, a maximização das informações sobre o analito para minimizar o efeito de contribuições por interferentes, ruídos eletrônicos ou erros experimentais (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). A Figura 1 abaixo, mostra um esquema dos principais componentes de um sensor químico.



Figura 1: Esquema geral dos principais componentes (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006)

Por este ângulo, inúmeras pesquisas baseadas no estudo do funcionamento de um sensor químico vêm buscando métodos de aumentar a sensibilidade de sensores através de materiais imobilizados na superfície do eletrodo. Dentre os materiais pesquisados, o grafeno mostrou-se capaz de proporcionar um aumento significativo da corrente faradáica, devido a sua capacidade de aumentar a atividade eletrocatalítica (SCONTRI, 2015).

O grafeno consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono em uma rede bidimensional, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 . A sua condutividade elétrica (de até 2.104 S/cm) se deve a um elétron livre por átomo de carbono no orbital p, tornando o grafeno um material utilizável em várias aplicações. Além disto, o grafeno possui altas condutividade térmica (atingindo cerca de 5000W/m.K em temperatura ambiente), elevado modulo de Young (1 TPa) e grande área superficial específica (2600 m²/g).(VILAR et al., 2017) A Figura 1Figura 2abaixo ilustra a estrutura do grafeno e suas possíveis modificações para a formação de novas estruturas, transformando-o em outro material com propriedades distintas.

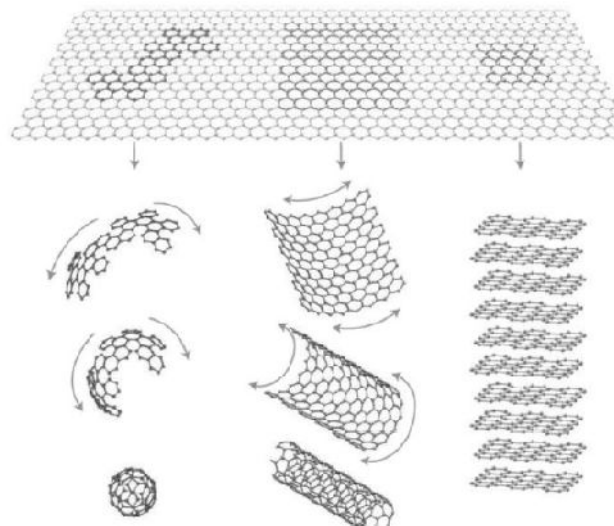


Figura 2 Demonstração da estrutura do grafeno e sua potencial modificação para a formação de outros materiais.

Atualmente, existem inúmeras formas para a síntese do grafeno. Entre elas, estão a esfoliação mecânica, crescimento epitaxial sobre SiC e crescimento epitaxial, redução química do óxido de grafite, esfoliação em fase líquida e Desenrolamento de nanotubos de carbono(VILAR et al., 2017). As sínteses diretas de grafeno são muito complexas, pois algumas são caras, com difíceis processamentos e além disso possuem baixo rendimento na síntese. Portanto, métodos de síntese e redução de óxido de grafeno (GO) vem ganhando espaço em numerosas pesquisas.(ALAM, 2017)

Em 1958, Hummers descreveu um método para a síntese de óxido de grafeno utilizando $KMnO_4$ e $NaNO_3$ em ácido sulfúrico concentrado. Esta síntese possui a vantagem de produzir filmes de GO em larga escala.(ALAM, 2017)

Para esta pesquisa, a redução do GO se faz necessária para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), que de forma distinta, tem um caráter condutor, podendo ser utilizado em sensores químicos e bioquímicos (PEI; CHENG, 2012)

Este presente trabalho faz parte de uma linha de pesquisa de Materiais Carbono-Poliméricos Condutores do Instituto da Aeronáutica e Espaço, divisão de Materiais (AMR), dentro do Grupo de Pesquisa CNPq Materiais Carbonosos e Poliméricos Eletroativos, que, entre outras coisas, busca pesquisar formas eficientes de reduzir o óxido de grafeno rGO e utilizar materiais que junto ao rGO, possam constituir sensores químicos e biosensores aplicáveis.

Neste estudo, utilizou-se o método de Hummers para a obtenção do GO e realizou-se ensaios químicos e eletroquímicos para a sua redução. Além de tudo, foram comparados os resultados dos métodos de redução utilizados, mediante caracterização do material produzido.

2. Materiais e métodos

2.1 Síntese do Óxido de Grafeno (GO)

Adicionou-se uma mistura de 663,6mL de H_2SO_4 (Synth) concentrado e 74 mL de H_3PO_4 (Synth) (proporção de 9:1) a 5,53g de grafite em pó, posteriormente inseriu-se 33,18g de $KMnO_4$ (Vetec) sobre esta mistura e agitou-se durante 12 horas em uma temperatura de $50^\circ C$. Após a finalização da agitação, colocou-se a mistura sob banho de gelo e acrescentou-se H_2O_2 (30% V/V) e 2,4 litros de água. O sólido castanho formado, foi lavado e separado varias vezes com H_2O por centrifugação (5000 RPM, 2 horas), descartando o sobrenadante. A solução do béquer é trocada e o pH verificado a cada lavagem até que o pH 6 fosse alcançado. Por fim, o sólido foi seco na estufa a uma temperatura de $70^\circ C$.

A obtenção do óxido de grafeno (GO), foi realizada após sonificar durante 2 horas a substancia solida obtida no processo anterior em meio aquoso (concentração de 1,5mg de sólido por ml de água deionizada) em um sonificador de ponteira Hielscher modelo UP400St.

2.2 Redução do Óxido de Grafeno

2.2.1 Redução Eletroquímica (ERGO)

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 302 conectado a um computador. Antes da realização de cada ensaio, o eletrodo de trabalho foi preparado gotejando-se $20\mu L$ de uma solução de 1,5mg/mL de GO sonificado em um eletrôdo de aço inox (Liga de aço 316) de $0,52cm^2$ de área e esperando-se secar.

A redução eletroquímica do GO ocorreu no método de Voltametria Cíclica, variando-se o potencial de -1,0 a +1,0V com velocidade de varredura de $50mV.s^{-1}$ em meio aquoso de Na_2SO_4 usando-se 1500 ciclos voltamétricos. Foram utilizados eletrodos de Ag/AgCl e Pt, como eletrodo referência e contra-eletrôdo, respectivamente.

Vale ressaltar que durante a eletrodeposição apresentaram-se picos de corrente redox em torno de -0,5V, após uma elevada quantidade de ciclos voltamétricos realizados (em torno de

1000 ciclos). De acordo com SHAO *et al.*, 2010, estes picos de corrente podem indicar uma significativa redução do GO. Entretanto, ainda existem alguns grupos oxigenados no revestimento de rGO produzido que são muito estáveis sob condições eletroquímicas.

2.2.2 Redução Eletroforética (EPD-GO)

Os ensaios de redução eletroforética foram sucedidos pelo método potenciostático, aplicando-se 10V em eletrodos de cobre ligados a uma fonte de alimentação regulada e mergulhados em 200mL de uma solução de 1,5mg/mL de GO sonificado. O tempo de deposição foi de 10 minutos.

Observou-se que o catodo da célula foi revestido com um filme fino, aderente e homogêneo.

2.2.3 Redução Química (CS@GO)

Adicionou-se quitosana a uma solução de 2% em peso de ácido acético em água e agitou-se durante 24 h. Posteriormente, criou-se uma solução inserindo-se 1% (CS@GO1), 1,5% (CS@GO2) e 2% (CS@GO3) em peso de solução de GO 1,5 mg/mL para obter-se soluções com diferentes concentrações de GO em quitosana. Por fim, deixou-se sobre agitação durante 9 horas a uma temperatura de 90°C para uma melhor interação de GO com a quitosana. A suspensão foi vertida em um molde e deixada a secar na estufa em uma temperatura de 50°C.

3. Resultados

3.1 Difração de Raio X

A caracterização por difração de raios X (DRX) forneceu dados que permitiram o cálculo dos parâmetros de rede das amostras, como por exemplo, o espaçamento interlamelar das camadas de empilhamento e o tamanho de empilhamento dos planos lamelares. A técnica foi utilizada com a variação de 2θ entre 5 a 70°. A Figura 3 exibe os difratogramas das amostras obtidas.

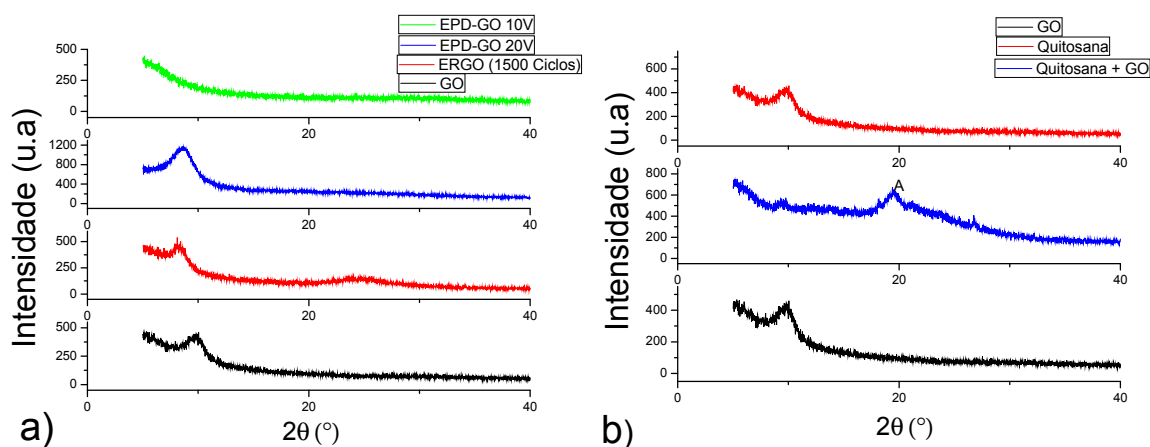


Figura 3: a) Difratograma do Óxido de Grafeno e o Óxido de Grafeno Reduzido por diferentes metodologias; b) Difratograma de Quitosana e Quitosana com GO

O difratograma da amostra de GO apresenta um pico de difração com um valor para $2\theta = 8^\circ$, referente ao aumento da distância interplanar (002) em comparação com o difratograma do grafite encontrado na literatura. Este aumento é referente a inserção de grupos funcionais na cadeia carbônica que causam uma mudança na estrutura cristalina do grafite (MARASCHIN, 2016) possível calcular a distância interlamelar (d_{002}), a partir da análise dos dados do difratograma, com auxílio da equação de Bragg mostrada a seguir:

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Equação 1)}$$

Onde, n é a ordem da difração, θ é o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($1,54\text{Å}$, neste caso) e d é a distância interlamelar do cristal (GONÇALVES, 2007).

Os espaçamentos interlamelares das amostras calculados foram aproximadamente de $10,8$ e $10,4\text{Å}$, que são maiores do que o espaçamento d_{002} do grafite ($3,35\text{Å}$) (SHAO et al., 2010) e do GO ($8,83\text{Å}$).

Segundo BLANTON, este pico referente a (002) pode deslocar-se entre $7-12^\circ$ dependendo da quantidade de água residual na estrutura cristalina da amostra. A partir disto, justifica-se o aumento das distâncias (002) das amostras tratadas. Além disto, é possível notar que os produtos dos ensaios de redução apresentam uma queda significativa na intensidade do pico $10,4\text{Å}$ ($2\theta = 8^\circ$), inclusive com desaparecimento completo do pico com o filme eletroforéticamente depositado a 10V . Esse processo é acompanhado do crescimento de uma banda na faixa de $1,94\text{Å}$ ($2\theta = 23^\circ$). Tal banda, é identificada por BLANTON, como referente a redução do óxido de grafeno, pois demonstra a retirada de alguns grupos funcionais da estrutura, apresentando similaridades com o difratograma de grafite encontrado na literatura (SHIN et al., 2009).

A Figura (b) mostra a análise DRX do compósito de quitosana com GO que conteve maior homogeneidade (CS@GO1). A quitosana pode ser identificada pelos picos cristalinos a $2\theta = 8^\circ, 11^\circ$ e 18° e as amplas bandas amorfas próximas a $2\theta = 25^\circ$ (SYUHADA et al., 2014). O compósito de GO com quitosana apresentou diminuição nos picos de cristalinidade acompanhado com um leve aumento na intensidade da banda amorfa, sugerindo que o grau de cristalinidade de quitosana diminui com a presença do GO. Entretanto, de acordo com HUNG, a quitosana realiza interações com o GO e dentre estas interações estão: (1) aligação de hidrogênio entre os grupos funcionais contendo oxigênio de GO e quitosana; (2) a ligação iônica entre a amina protonante e os ácidos fracos contidos nas camadas de GO; e (3) a co-ligação valente de condensação e substituição nucleofílica reações entre a quitosana e os grupos funcionais contendo oxigênio no GO. De acordo com SOLOMONS, a redução de

uma estrutura orgânica normalmente corresponde em aumentar a quantidade de hidrogênios ou em diminuir a quantidade de oxigênios ligados à estrutura. Além disto, admitindo que os elétrons nas ligações covalentes sejam compartilhados igualmente, é possível relacionar que os estados de oxidação para átomos de carbono estão intimamente associados com a quantidade de ligações deste carbono a elementos mais eletronegativos (O, N, F, Cl, Br, etc.). O carbono quando ligado ao Hidrogênio (ou qualquer elemento menos negativo que ele) torna-se negativo em uma unidade (-1), e quando realiza uma ligação com oxigênio (ou qualquer outro elemento mais eletronegativo) torna-se positivo em uma unidade (+1). Portanto, sendo a quitosana um material que diminui a quantidade de ligações C-O interagindo com os grupos funcionais oxigenados, converte-se em um agente redutor, reduzindo parcialmente o carbono. Estas afirmações são sustentadas através do desaparecimento do pico referente ao GO no difratograma do compósito de GO e quitosana.

3.2 Caracterização Morfológica

A caracterização da morfologia das amostras obtidas através dos métodos de redução, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 4 mostra a morfologia superficial das amostras sintetizadas eletroforéticamente, eletroquimicamente e quimicamente.

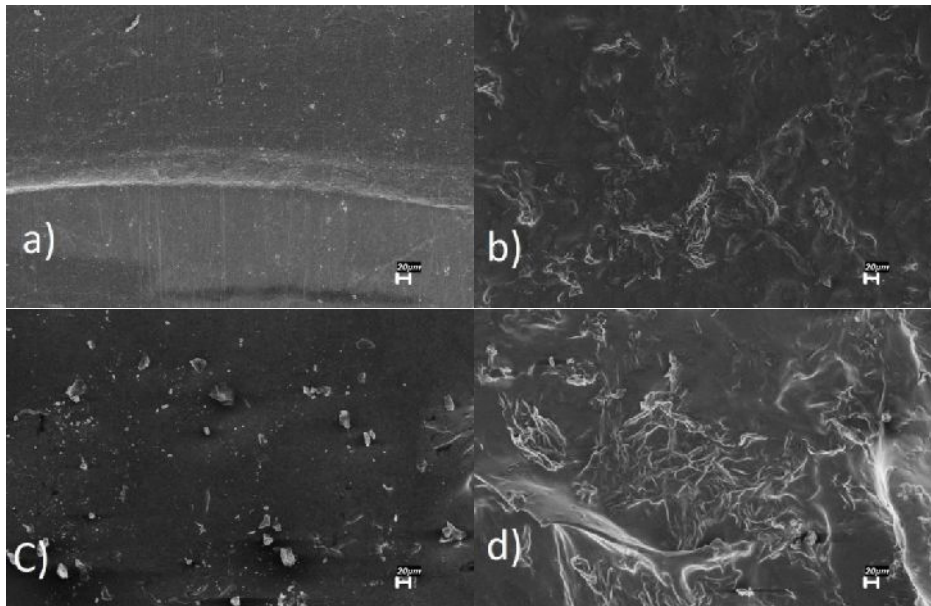


Figura 4: Morfologia (MEV) superficial das amostras reduzidas: a) por deposição eletroforética; b) Quimicamente utilizando-se uma solução de 1,5 % de GO (CS@GO2); c) Quimicamente utilizando-se uma solução de 1% de GO (CS@GO1); d) Quimicamente utilizando-se uma solução de 2% de GO (CS@GO3).

A partir das micrografias, percebe-se que de forma parecida com as estruturas obtidas por VARGAS, os compósitos CS-GO apresentam em sua morfologia, estruturas onduladas que se intensificam com maiores quantidades de GO. A análise do DRX do compósito mostrou certa

perturbação do GO na cristalinidade da quitosana, portanto é possível inferir juntamente a análise do MEV que as lâminas de GO estão recobertas pela estrutura de quitosana perturbada estruturalmente por elas, processo que por MARASHIN, demonstra alta dispersão. Os filmes depositados eletroforéticamente apresentam menor rugosidade, sendo mais homogêneos do que as amostras de GO com quitosana. A Figura 5 exibe a seção transversal das amostras depositadas eletroforéticamente em uma escala de 2 e 3 μm , possibilitando a visualização da morfologia das camadas depositadas.

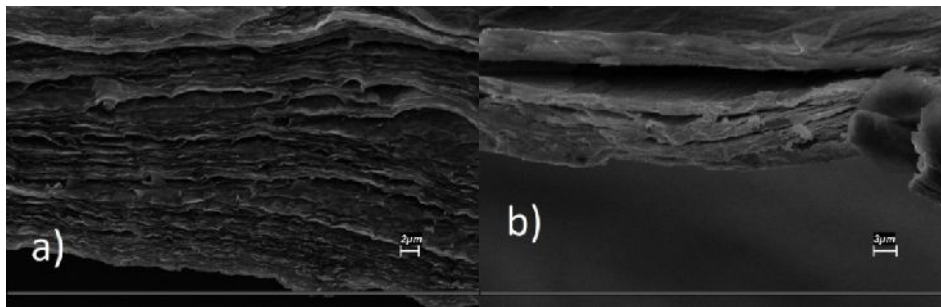


Figura 5: Morfologia transversal das amostras eletroforéticamente depositadas a: a) 10V; b) 20V.

Investigando as micrografias, nota-se que tamanho das películas eram uniformes. É possível, variando o potencial e o tempo de deposição, filmes com espessuras maiores depositados sobre o eletrodo. Segundo AN *et al.*, enquanto o substrato for condutor, filmes uniformes e homogêneos podem ser depositados.

4. Próximas Etapas

Para as próximas etapas da pesquisa, processos que otimizem redução do grafeno serão realizados, melhorando o grau de redução, quantidade de material reduzido e sua reprodutibilidade. Além disto, pretende-se analisar as amostras já obtidas por técnicas de Infravermelho (FTIR), Espectroscopia RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) para melhor caracterização do material.

5. Conclusões

A obtenção de óxido de grafeno (GO) a partir do grafite foi confirmada pelo surgimento de um novo pico em aproximadamente $2\theta = 10^\circ$ nas amostras oxidadas

Os compósitos sintetizados com óxido de grafeno e quitosana, apresentam indícios de que as lâminas de grafeno estão recobertas com a matriz de quitosana, demonstrando alta dispersão. Além disto, a quitosana proporciona ao GO uma parcial redução química de sua estrutura, devido ao surgimento de interações e ligações GO-QUITOSANA em seu compósito.

Os filmes eletroforéticamente depositados a 10V e eletrodepositados em solução Na_2SO_4 apresentaram maior grau de redução que os filmes depositados eletroforéticamente a 20V, pois seus difratogramas apresentam diminuição ou a não-presença de picos referentes ao GO ($2\theta = 10^\circ$). Além disso, tal fato foi acompanhado do surgimento de uma banda de $2\theta = 25^\circ$ similar ao difratograma de grafite encontrado na literatura.

Referências

ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). **Graphene**, v. 6, n. 1, p. 1–18, 2017.

AN, S. J.; ZHU, Y.; LEE, S. H.; STOLLER, M. D.; EMILSSON, T.; PARK, S.; VELAMAKANNI, A.; RUOFF, R. S. Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 8, p. 1259–1263, 2010.

BLANTON, T.; MAJUMDAR, D. Characterization of X-ray Irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. **JCPDS-International Centre for Diffraction Data**, n. 2010, p. 116–122, 2013.

GONÇALVES, E. S. Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtido em diferentes temperaturas. 2007, 140 f. **Tese (Doutorado) Instituto Tecnológico da Aeronáutica**, 2007.

GREENSHIELDS, M. C. C. W. Sensores Químicos Baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono. 2011, 124 f. **Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná. Departamento de Física**, 2011.

HUNG, W.; CHANG, S.; LEO, R.; LECAROS, G.; JI, Y.; AN, Q.; HU, C.; LEE, K.; LAI, J. Fabrication of hydrothermally reduced graphene oxide / chitosan composite membranes with a lamellar structure on methanol dehydration. **Carbon**, v. 117, p. 112–119, 2017.

KLEINSCHMIDT, A. C. PRODUÇÃO DE GRAFENO PELA ABERTURA DE NANOTUBOS DE CARBONO AUXILIADA POR LÍQUIDO IÔNICO E USO EM NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA. 2014, 88 f. **Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2014.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.

MARASCHIN, T. G. PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE

GRAFENO REDUZIDO E DISPERSÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL. 2016, 99 f. **Dissertação (Mestrado) Universidade Católica do Rio Grande do Sul**, 2016.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

SCONTRI, M. Sensores Eletroquímicos à Base de Nanomateriais Carbonáceos e Catalisadores Biométricos para Determinação de Tetraciclina em Diversos Tipos de Amostras. 2015, 72 f. **Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista. Departamento de Química**, 2015.

SHAO, Y.; WANG, J.; ENGELHARD, M.; WANG, C. LIN, Y. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 4, p. 743–748, 2010.

SHIN, H.; KIM, K.; BENAYAD, A.; YOON, S.M.; PARK, H. K.; JUNG, I. S.; JIN, M. H.; JEONG, H. K.; KIM, J. M.; CHOI, J. Y.; LEE, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1987–1992, 2009.

SOLOMONS, T.W.G. Química Orgânica. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 615 f.

SYUHADA, N.I.; HUANGS, N.M.; VIJAYKUMAR, S.; LIM, H.N.; RAHMAN, S.A.; THIEN, G.S.H.; IBRAHIM, N.A.; AHMAD, M.; MORADIHAMEDANI, P. Enhanced Mechanical Properties of Chitosan / EDTA-GO Nanocomposites Thin Films. **Sains Malaysiana**, v. 43, n. 6, p. 851–859, 2014.

VARGAS, L. R.; POLI, A. K.; DUTRA, R. C.L.S.; BRITO, C.; BALDAN, M.R.; GONÇALVES, E.S. Formation of composite polyaniline and graphene oxide by physical mixture method. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 9, n. 1, p. 29–38, 2017.

VILAR, E. O. SEGUNDO, J.E.D.V. Grafeno□: Uma reão sobre propriedades , mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2016, p. 54–57, 2017.