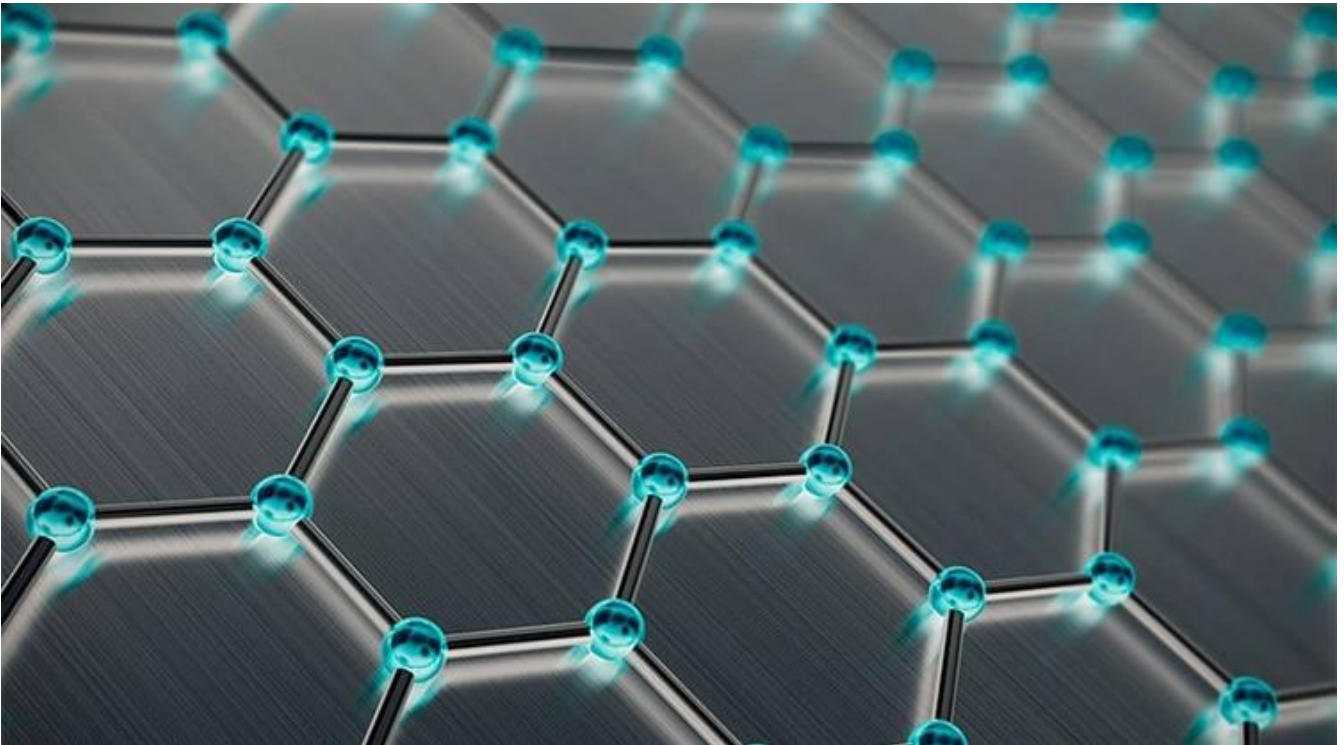

INFORME FINAL

PRÁCTICA SUPERVISADA

CARRERA: INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE REDUCCIÓN QUÍMICA Y TÉRMICA DE ÓXIDO DE GRAFITO



Alumno: Vergalito Agustin

Tutor: Amalvy Javier Ignacio

Supervisor de campo: Pardini Oscar

Lugar de desarrollo: CITEMA (UTN-CIC)

RESUMEN

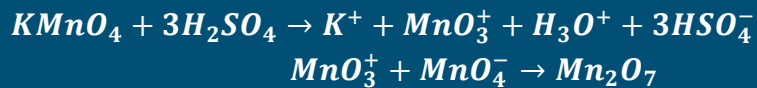
En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de grafeno, la cual consta de las siguientes etapas:


- Síntesis de óxido de grafito a partir de grafito utilizando como agentes oxidantes H_2SO_4 y $KMnO_4$.
- Exfoliación y dispersión en agua del óxido de grafito mediante ultrasonido obteniendo óxido de grafeno.
- Conversión del óxido de grafeno a grafeno por reducción térmica y química, utilizando como agentes reductores el ácido ascórbico y aumento de la temperatura de la muestra ($300^\circ C$).
- Caracterización las muestras mediante espectroscopia infrarroja IR.

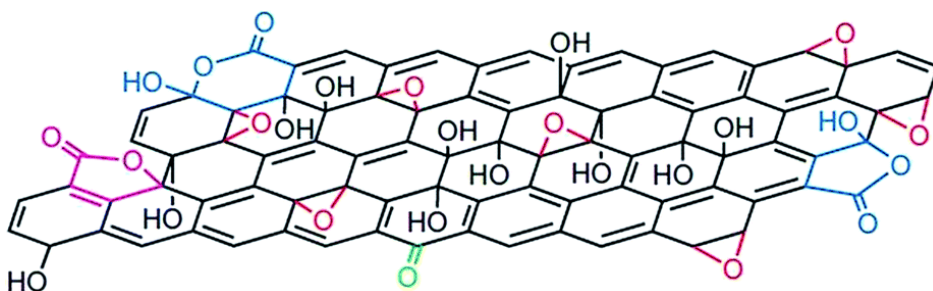
SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFITO

Esta etapa consistió en la oxidación de grafito a óxido de grafito utilizando como agente oxidante $KMnO_4$ en medio ácido con H_2SO_4 .

Aunque se emplea como agente oxidante $KMnO_4$ la especie reactiva es en realidad el óxido de manganeso (VII) (Mn_2O_7).



En la reacción de oxidación el Mn_2O_7 reacciona con los enlaces dobles del carbono generando **grupos epoxídicos**  e **hidroxilo OH**, mientras que en los carbonos terminales de la molécula se forman **grupos carboxilos C(O)OH** y **carbonilos C=O**. Estos grupos aumentan el espacio intermolecular de las láminas de grafito produciendo separación entre las mismas disminuyendo las fuerzas de Van der Waals que son las fuerzas que mantienen unidas a las láminas entre sí.



Un alto grado de oxidación contribuye a la separación de las láminas facilitando la exfoliación. La reacción de oxidación debe llevarse a cabo a temperaturas menores a 55°C ya que el Mn_2O_7 es explosivo. La reacción es exotérmica, siendo esta muy violenta.

Por lo que esta reacción se lleva a cabo a 0°C empleando un baño de hielo con agitación, durante la primera etapa de la reacción que es la más violenta, luego se mantiene la temperatura entre unos 30-35°C hasta su finalización.

En la finalización de la reacción de oxidación se le adiciona agua destilada aumentando la temperatura de reacción a 98°C durante 15 minutos.

Se retiró la muestra y se vació en un contenedor con agua oxigenada, H_2O_2 , al 30%.

El peróxido de hidrogeno H_2O_2 oxida el $KMnO_4$ remanente que allá quedado sin reaccionar eliminándolo de la muestra.



Al finalizar la reacción con el peróxido de hidrogeno la solución se tornó de un color amarillento.

La siguiente etapa es la de lavado y purificación en la cual nuestro objetivo fue retirar el óxido de grafito de la solución y purificarlo.

Se tomó la muestra y se la filtro al vacío para separar la solución del sólido (óxido de grafito). Una vez separada la torta se lavó primero con ácido clorhídrico para eliminar los restos de metales provenientes de los reactivos que puedan quedar en la misma, y luego con agua destilada para neutralizar el pH llevándolo a la neutralidad.

Se repitió el ciclo de lavado otra vez para asegurarnos de que hayan sido removidas todas las impurezas.

La etapa de purificación es de vital importancia ya que el óxido de grafito contaminado con sales de potasio es altamente inflamable y puede ocasionar un incendio.

Una vez que se obtiene la torta de óxido de grafito purificada se procedió a secarla en la estufa a 75°C durante 24h.

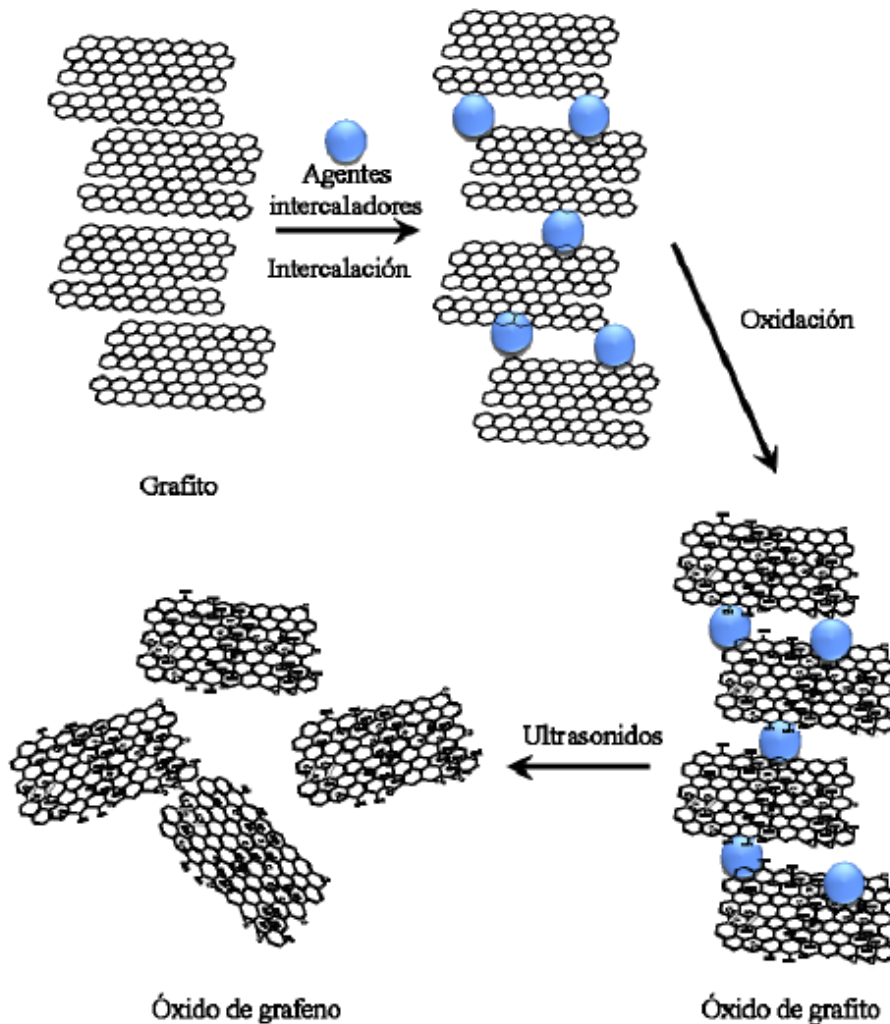
EXFOLIACIÓN Y DISPERSION DE ÓXIDO DE GRAFITO

El óxido de grafeno se obtuvo mediante la exfoliación del óxido de grafito.

Se introdujo el óxido de grafito en un vaso de precipitados con agua destilada y se lo colocó en un sonicador por 4 horas a una frecuencia de 40 kHz.

El óxido de grafito, al igual que el de grafeno es higroscópico e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre ellas, de forma reversible, de 6 a 12 Å.

Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumenta la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonidos. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que hacen que las suspensiones de GO sean estables.



Tras el proceso de sonicación, se tomó la muestra y se separó mediante centrifugación el óxido de grafeno disuelto del óxido de grafito en dispersión.

Se obtuvieron 2 fases, una sólida en el fondo del resiente de color negro óxido de grafito y una líquida de color marrón que es el óxido de grafeno en solución.

Se tomó la fase líquida que contiene la solución de óxido de grafeno y se la introdujo en la estufa por 24 horas a 75°C.

Por último, se retiró el recipiente de la estufa, el cual contiene el óxido de grafeno seco.

OBTENCIÓN DE GRAFENO POR REDUCCIÓN QUÍMICA Y TÉRMICA

La presencia de grupos funcionales oxigenados y defectos en el óxido de grafeno hacen que este no posea las mismas propiedades que el grafeno prístino, por lo que se hace importante eliminar dichos grupos.

Para reducir el óxido de grafeno a grafeno se utilizaron 2 métodos complementarios:

El primer método de reducción empleado es reducción térmica, en el cual se tomó el óxido de grafeno obtenido anteriormente y se lo calentó en estufa a 300°C con el fin de eliminar parcialmente los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno mediante una expansión violenta del material, en la expansión se logra que las láminas del óxido de grafeno se separen y se reduzcan los grupos oxigenados presentes en la molécula.

Una vez obtenido el óxido de grafeno parcialmente reducido se lo molió en un mortero de ágata reduciendo su tamaño de partícula significativamente.

Luego para poder separar las láminas del óxido de grafeno, se le agregó agua destilada y se puso la solución en el sonicador por 1 hora, obteniéndose óxido de grafeno parcialmente reducido con un espacio interlaminar mayor.

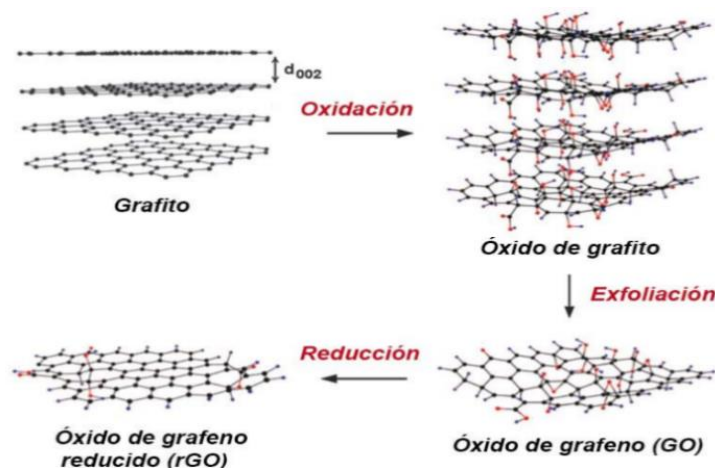
El segundo método de reducción consistió en una reducción química.

Utilizando el óxido de grafeno parcialmente reducido de la etapa reducción térmica se lo hizo reaccionar con ácido ascórbico, el cual se empleó como agente reductor. La reacción se llevó a cabo con agitación continua a temperatura ambiente por 48 horas.

Luego del proceso de reducción química, la solución se centrifugó a 1000 rpm durante 1 hora obteniéndose 2 fases, una sólida en el fondo del recipiente (óxido de grafeno reducido) y una fase líquida que es el ácido ascórbico remanente en solución.

Luego se filtró al vacío el sólido óxido de grafeno reducido y se lo lavó varias veces con agua destilada para remover cualquier resto de ácido ascórbico remanente.

Se introdujo en estufa a 75°C por 24 horas para secarlo y posteriormente se lo almacenó.



MATERIALES Y MÉTODOS

Inicialmente se pesó en balanza analítica 7,5 g de grafito y 22,5 g de KMnO_4 .



Se midió con una probeta 200mL de H_2SO_4 (98%) y se los introdujo en un Erlenmeyer de 1 litro.

Luego se introdujo el Erlenmeyer en un baño de hielo, una vez que el H_2SO_4 llega a una temperatura de 0°C se adicionó 30 g de la mezcla de KMnO_4 y grafito.

La reacción se llevó a cabo a 0°C durante 1 hora a agitación constante, luego se dejó reaccionar durante 24hs a temperatura ambiente (30°C).

Para finalizar la reacción se agregó a la muestra peróxido de hidrogeno H_2O_2 al 30% hasta observarse el cambio de color violeta a ámbar.

Terminada la etapa de oxidación, se filtró al vacío la muestra separando el óxido de grafito de la solución oxidante.

Una vez separada la torta de óxido de grafito se la lavó reiteradas veces con ácido clorhídrico al 5% para eliminar los metales presentes que pudieran quedar en la torta como impurezas.

Luego se lavó la torta de óxido de grafito con agua destilada reiteradas veces para neutralizar el pH y eliminar los restos presentes de ácido de la etapa anterior.

Terminada la etapa de purificación, la torta se secó en estufa a 75°C durante 24 hs.

Se midió con probeta 500mL de agua destilada y se la vertió en un vaso de precipitado de 1000 mL.

Se retiró el óxido de grafito de la estufa y se lo introdujo en el vaso de precipitados a agitación constante .

Luego se introdujo el vaso de precipitado dentro de una lavadora ultrasónica (TESTLAB) durante 4 hs a 40kHz, obteniéndose una solución de óxido de grafeno y agua, y una dispersión de óxido de grafito y agua.

Se introdujo la muestra en tubos de ensayo y se centrifugó obteniéndose 2 fases. Una líquida que es la solución de óxido de grafeno y agua, y una sólida en el fondo del tubo que es el óxido de grafito.



Con pipeta se extrajo el contenido líquido de los tubos que es el óxido de grafeno en solución y se descartó el óxido de grafito. El óxido de grafito que se extrajo del fondo del tubo puede utilizarse nuevamente para producir óxido de grafeno mediante sonicación.

El contenido líquido de color marrón que contiene el óxido de grafeno en solución se lo vertió en un cristalizador y se secó en estufa por 24 horas a 75°C.

Luego se retiró de la estufa y se extrajo el óxido de grafeno seco.

Para realizar la etapa de reducción térmica se tomó el óxido de grafeno seco obtenido en la etapa anterior y se lo introdujo dentro de una cápsula de cerámica poniéndolo en mufla a 300°C durante 2 horas.

Se retiró la cápsula de porcelana de la mufla con la muestra del óxido de grafeno parcialmente reducido.

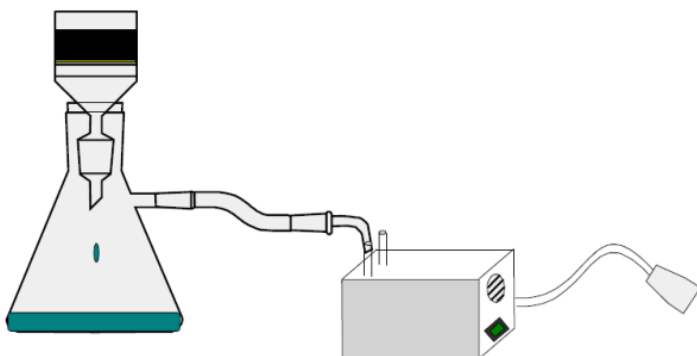
Se tomó la muestra de óxido de grafeno parcialmente reducido y se la disolvió en un vaso de precipitados en 500 mL de agua destilada. Luego se introdujo el vaso de precipitados en el sonicador a 40 kHz durante 2 horas.

Para el proceso de reducción química, se agregó a la solución de óxido de grafeno parcialmente reducido 50 g de ácido ascórbico.

Se realizó la reacción con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 hs.

Se retiró la solución del agitador magnético y se procedió a filtrarla al vacío, quedando así en el papel de filtro el óxido de grafeno reducido y en el recipiente la solución reductora la cual se descartó.

Se lavó la torta de óxido de grafeno reducido con agua destilada para eliminar los restos de ácido ascórbico.



Para asegurarse que no allá presencia de impurezas en el óxido de grafeno reducido obtenido, se realizaron varios ciclos de lavado. Se introdujo el óxido de grafeno reducido obtenido en un vaso de precipitado y se le agregó agua destilada en agitación constante durante 15 minutos, luego se introdujo la dispersión en tubos de ensayo y mediante centrifugación se obtuvieron 2 fases. En el fondo, el grafeno purificado y en el sobrenadante agua destilada con las impurezas removidas.



Se descartó el líquido y se extrajo el grafeno.

El óxido de grafeno reducido fue secado en estufa a 75°C durante 24 horas.

CARACTERIZACIÓN

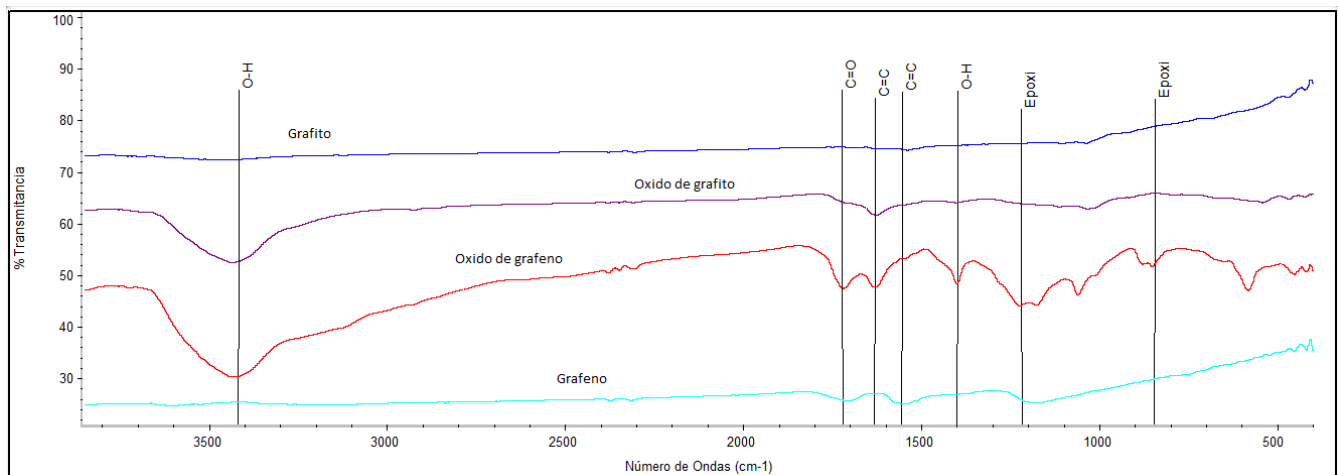
Para caracterizar la muestra en cada una de las etapas, se realizaron ensayos de espectroscopia infrarrojo IR empleando un equipo Shimadzu (IRAffinity-1).

Se tomaron muestras del grafito (materia prima), óxido de grafito, óxido de grafeno y grafeno. Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata junto con KBr para preparar las pastillas que se utilizaron en el equipo de espectroscopia infrarroja.



RESULTADOS

En la siguiente Figura se muestran los espectros infrarrojos de cada una de las etapas de síntesis.



Espectros FTIR del grafito, óxido de grafito, óxido de grafeno y oxido de grafeno reducido.

Al oxidar el grafito a óxido de grafito se observó en el espectro infrarrojo la incorporación de grupos oxigenados a la estructura.

Se observa en el espectro del óxido de grafito entre la banda $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ la vibración de tensión y estiramiento del enlace O-H hidroxilos distribuidos sobre los planos basales de las hojas. La banda de 1720 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión y estiramiento de los grupos C=O carbonilos y carboxilos ubicados principalmente en los extremos de las hojas. Las bandas a 1624 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} corresponden a los grupos aromáticos C=C, de las regiones gráficas de las láminas que permanecen sin oxidar.

Luego de exfoliar el óxido de grafito se obtuvo el óxido de grafeno el cual presenta en el espectro infrarrojo un marcado aumento de los grupos oxigenados. La banda entre $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de tensión y estiramiento del enlace O-H hidroxilo distribuidos sobre los planos basales de las hojas. En la banda 1720 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión y estiramiento de los grupos C=O carbonilos y carboxilos ubicados principalmente en los extremos de las hojas. En la banda 1400 cm^{-1} se observa la vibración

de flexión de los grupos O-H. En la banda 1220 cm^{-1} y 830 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de tensión del grupo C-O-C epoxi, los cuales están ubicados sobre la superficie de las hojas.

Al reducir el óxido de grafeno química y térmicamente se aprecia en el espectro infrarrojo la reducción de los grupos oxigenados para obtener finalmente el óxido de grafeno reducido. Se observa que la banda $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente la vibración de tensión y estiramiento del enlace O-H hidroxilo desapareció junto con la banda 1400 cm^{-1} vibración de flexión de los grupos O-H. La banda 1720 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión y estiramiento de los grupos C=O carbonilos y carboxilos se redujo considerablemente al igual que la banda 1220 cm^{-1} de tensión del grupo C-O-C epoxi, mientras que la banda 830 cm^{-1} del grupo C-O-C epoxi se eliminó completamente.

La banda 1587 cm^{-1} corresponde a los dominios aromáticos C=C se restableció debido a la reducción de los grupos oxigenados, obteniéndose nuevamente la estructura grafítica.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un alto grado de oxidación del grafito empleado una menor cantidad de reactivos que los que se emplean generalmente en otros trabajos de investigación, ya que generalmente en la reacción de oxidación del grafito se utiliza por cada 1 g de grafito entre 80-120 mL de H_2SO_4 y en este caso se utilizó por cada 1 g de grafito 27 mL de H_2SO_4 .

También se eliminó el uso de otros agentes oxidantes empleados generalmente como es el caso del NaNO_3 y KClO_3 los cuales producen la emisión de gases tóxicos a la atmosfera como NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 . Se eliminó el uso de H_3PO_4 generando un proceso de obtención de óxido de grafito más económico y amigable con el medio ambiente.

Se pudo remplazar la hidracina que es un agente reductor muy eficaz, pero a la vez extremadamente tóxico por una reducción doble, una reducción térmica realizada a 300°C y una química empleando como agente reductor ácido ascórbico obteniendo un alto grado de eliminación de los grupos oxigenados como se puede observar en el espectro infrarrojo perteneciente al óxido de grafeno reducido, obteniendo así una reacción de reducción más segura y menos contaminante.

Bibliografía consultada

- Rodríguez González, C. (2012). Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- Lv, Y. N., Tao, C. A., Liu, H. P., Wang, J. F., Zhu, H., Zhang, Y. Y., & Li, H. T. (2013). Synthesis of Stable Colloidal Suspension of Graphene. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 328, pp. 794-797). Trans Tech Publications.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- López, M. D. P. L. (2017). Definición y optimización de la síntesis de nanomateriales basados en grafeno (Doctoral dissertation, Universidad de Castilla-La Mancha).
- Fernández Merino, M. J. (2013). Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones.

-
- Martínez, V. G., Lopez, R. M., & Velasco, C. B. (2013). Estudio de la estabilidad del Óxido de grafeno con el tiempo. Universidad de Oviedo. Trabajo fin de Master..
 - Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., De la Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. Ingenierías,14(52), 34-42.