

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO VIA ROTA QUÍMICA E TÉRMICA

TANYSE PARADA SAMPAIO¹; CAIO CÉSAR NOGUEIRA DE MELO²; ELIZETE SOUZA DE ÁVILA³; EDUARDA MEDRAN RANGEL⁴; CAROLINE DE OLIVEIRA CARVALHO⁵; FERNANDO MACHADO MACHADO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – tanyse.sampaio@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – caio12cnm@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – elizetesouzadeavila@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – eduardamrangel@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – carolineoli.car@gmail.com.com

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

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial é responsável por gerar um volume muito grande de efluentes contendo diversas espécies nocivas à saúde humana e também ao ambiente. Entre as espécies de maior relevância toxicológica presentes nos efluentes industriais, destaca-se os contaminantes emergentes, ou seja, os corantes sintéticos (MACHADO, 2011), os compostos farmacêuticos (SAUCIER, 2015) e os interferentes endócrinos (GHISELLI, 2007). Ao longo dos últimos anos, diversos são os métodos propostos para remoção desses compostos orgânicos de efluentes industriais. Em meio às diversas técnicas existentes, a técnica físico-química de adsorção é considerada a mais promissora devido a elevada eficiência e facilidade de operação (MACHADO, 2011) (SAUCIER, 2015) (MACHADO, 2012). A escolha adequado do material adsorvedor consiste na principal etapa do processo de adsorção. Nos últimos anos a Nanociência e a Nanotecnologia têm disponibilizado diferentes tipos de nanomateriais que estão sendo avaliados como possíveis materiais adsorventes como, por exemplo, o grafeno e sua família, tais como o óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) (CHOWDHURY, 2014). Esse interesse é justificado devido à grande área superficial desses nanomateriais, aliada à alta porosidade e diâmetro médio de poros adequado (quando em *bulk*), o que os tornam fascinantes para o desenvolvimento de dispositivos adsorvedores com alto grau de sensibilidade, seletividade e elevada eficiência para remoção de contaminantes emergentes de meios aquosos (CHOWDHURY, 2014) (GUPTA, 2013). Para que esses nanomateriais possam vir a ser utilizados de forma competitiva como adsorventes industriais, é necessário otimizar as suas rotas de obtenção. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido a partir de diferentes rotas, para futura aplicação como nanoadsorventes para purificação – tratamento de água.

2. METODOLOGIA

Para obtenção o óxido de grafeno reduzido via esfoliação química do grafite são necessárias três etapas: (i) oxidação do grafite, que fornece o óxido de grafite (Gr-O); (ii) esfoliação do óxido do grafite, que resulta no óxido de grafeno; e (iii) a redução química ou térmica do GO, que resulta no RGO.

(i) SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFITE (Gr-O)

O Gr-O foi preparado através do método Hummers modificado (JAURIS et al., 2016). Nesse procedimento, 1g de grafite em pó (Nacional de Grafite) e 0,5 g de nitrato de sódio (VETEC) foram diluídos em 40 ml ácido sulfúrico (DINÂMICA). Essa mistura foi submetida a agitação constante em banho de gelo durante 15 min. Passado esse tempo, 3 g de permanganato de potássio (LABSYNTH) foram cuidadosamente adicionados a solução, que permaneceu sob agitação em banho de gelo por mais 15 min. Após esse período, gotejou-se 40 ml de água destilada, sob agitação por mais 15 minutos. Finalmente a reação foi finalizada com a adição de mais 140 ml de água junto a 10 ml de peróxido de hidrogênio, durante agitação nos 30 minutos finais. Afim de separar o sólido preto (Gr-O) da solução resultante, essa foi centrifugada a 5000 rpm repetidas vezes em uma centrífuga YKA modelo YK G1. Após a separação, o material foi lavado primeiramente com uma solução de HCl 10%, seguida com a lavagem com água destilada, até a sua neutralização (pH ~ 5).

(ii) OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Para a obtenção do GO, misturou-se em um béquer 0,2 g de Gr-O e 200 ml de água destilada. Essa solução foi sonicada em um ultrassom de ponta por 20 min. Passado o tempo de sonicação, a solução foi devidamente dividida em tubos *falcon* de 15 ml e centrifugada durante 45 minutos à 5000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante (GO) foi separado do sólido sedimentado (Gr-O não esfoliado) e seco em estufa à 60°C durante 3 dia.

(iii) OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO)

Para a obtenção de RGO, utilizou-se duas rotas diferentes para fins comparativos, uma química e uma térmica. Para a redução química, utilizou-se 100 ml GO e 40 mg de Borohidreto de Sódio (Sigma - Aldrich). Tal solução foi mantida sob agitação magnética e refluxo à 100°C durante 3 horas. O sólido obtido foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada, e seco durante 24h em estufa à 50°C. Na rota térmica, 200 ml de GO foram secos em estufa à 100°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar a estrutura dos diferentes nanomateriais obtidos. Para tanto, foi utilizado um difratômetro de raios BRUKER, modelo D2 PHASER, equipado com ânodo de cobre, operado a 30 kV e 10 mA. Os dados para a determinação das estruturas foram coletados utilizando os seguintes parâmetros de ensaio: intervalo angular de varredura $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ com passos de $0,05^\circ$, por um período de 1s para cada passo.

A Figura 01 apresenta os padrões de difração do grafite precursor e também, do óxido de grafeno. A partir da Figura 01 (A) é possível verificar o padrão de difração em aproximadamente $26,5^\circ$, referente ao conjunto de planos (002) do grafite (JCPDS 00-008-0415). Após o processo de oxidação e esfoliação (difratograma da Figura 01(B)), é possível visualizar o aparecimento de um pico em aproximadamente 11° , atribuído ao conjunto de planos (002) do óxido de grafeno, relacionado à expansão das folhas do grafite devido à inserção de grupos oxigenados (JAURIS et al., 2016). Observa-se ainda na Figura 01(B) que

a amostra não foi completamente oxidada, devido a presença do pico em aproximadamente 23° .

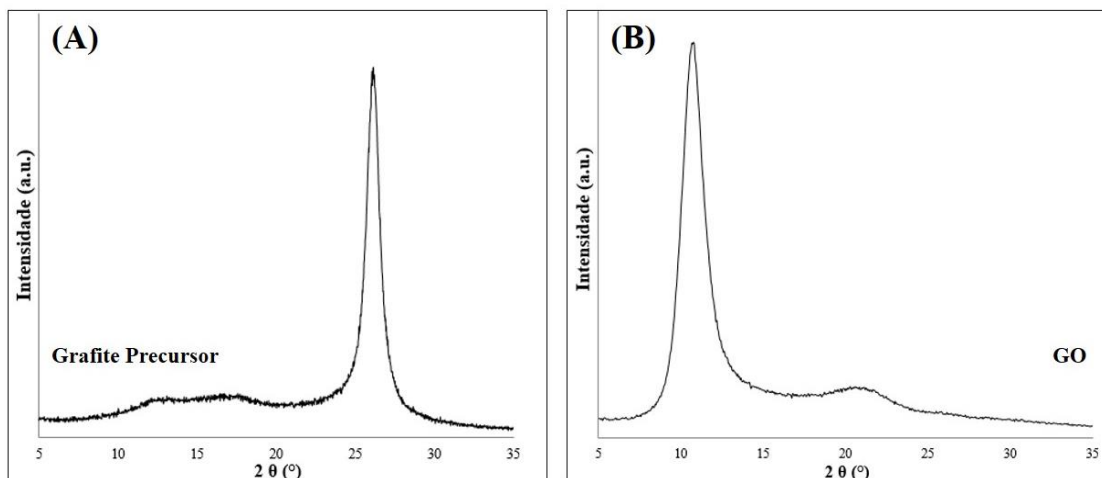


Figura 01: Difratoograma de raios X: (A) grafite precursor e (B) óxido de grafeno obtido através do método Hummers modificado.

A Figura 02 apresenta os difratogramas das amostras de óxidos de grafeno reduzido produzidos através da rota química (Figura 02 (A)) e da rota térmica (Figura 02 (B)). Em ambos difratogramas da Figura 02 é possível visualizar um padrão de difração larga centrado em aproximadamente $24,6^\circ$, que pode ser correlacionado com um espaço entre camadas de 0,36 nm da amostra do RGO, indicando que as folhas de RGO são fracamente empilhadas e apresentam um arranjo cristalino diferente do grafite precursor (Figura 01(A)) (JAURIS, 2016). No entanto, quando comparamos os difratogramas da Figura 02 com o difratograma do GO (Figura 01(B)), é possível observar que ambos procedimentos não obtiveram completo sucesso no processo de redução, pois ainda é visualizado a presença do padrão de difração em aproximadamente 11° , característico do GO. Quando comparados as rotas de redução, é possível concluir que a rota química é a rota mais promissora, pois mesmo não sendo completamente eficaz, produz RGO em maior quantidade quando comparada a rota térmica. Provavelmente com um maior tempo de refluxo, seria possível a partir da rota química a redução completa da amostra de GO.

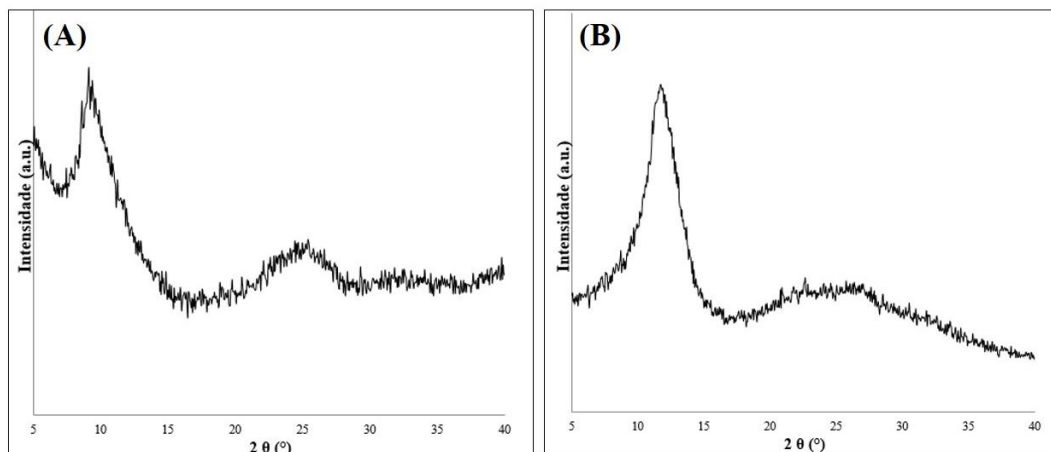


Figura 02: Difratoogramas de raios X: (A) óxido de grafeno reduzido por rota química e (B) óxido de grafeno reduzido por rota térmica.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados aqui apresentados, pode-se concluir que é possível obter de forma eficaz óxido de grafeno (GO) através do método de Hummers modificado. Com relação a produção de óxido de grafeno reduzido (RGO), a rota química foi a rota que apresentou melhor resultado. No entanto, é preciso aprimorar o processo para a obtenção de RGO de melhor qualidade, para futura aplicação como nanoadsorventes de contaminantes emergentes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 204, p.35–56, 2014.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. **Química Nova**, v.30, n.3. p. 695-706, 2007.

GUPTA V.K., SALEH, T.A.. **Environ Sci Pollut Res**, v. 20, p.2828–2843, 2013.

JAURIS, I. M.; MATOS, C. F.; SAUCIER, C. et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 18, p. 1526-1536, 2016.

MACHADO, F.M.; BERGMANN, C.P.; FERNANDES, T.H.M. et al. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1122-1131, 2011.

MACHADO, F.M.; BERGMANN, C.P.; LIMA, E.C. et al. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 11139-11153, 2012.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C. et al. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015.