

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE FLAKES E PÓ DE GRAFITE PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL

ELIZETE SOUZA DE ÁVILA<sup>1</sup>; CAIO CÉSAR NOGUEIRA DE MELO<sup>2</sup>; TANYSE PARADA SAMPAIO<sup>3</sup>; EDUARDA MEDRAN RANGEL<sup>4</sup>; CAROLINE DE OLIVEIRA CARVALHO<sup>5</sup>; FERNANDO MACHADO MACHADO<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – elizetesouzadeavila@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – caio12cnm@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – tanyse.sampaio@gamil.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – eduardamrangel@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – carolineoli.car@gmail.com

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@hotmail.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

Uma das principais ameaças à sobrevivência da humanidade nas próximas décadas é a possível falta de água potável. A escassez desse recurso natural é iminente, principalmente devido aos modelos de desenvolvimento adotados pelo homem para a agricultura, pecuária, e indústria, nos quais a preocupação com o meio ambiente tem, na maioria das vezes, sido relegada a um segundo plano. A falta de informação e o descaso com o tratamento de resíduos aliados com o descarte inadequado de contaminantes emergentes (CE) tais como corantes orgânicos, compostos farmacêuticos e interferentes endócrinos pode acarretar em danos irreversíveis ao meio ambiente e consequentemente, os seres humanos (SUI et al., 2011).

Efluentes aquosos podem ser tratados por diversas formas como, por exemplo, através dos processos de filtração, osmose, processos oxidativos avançados, decantação, sedimentação e adsorção (Machado, et al., 2011). Nos últimos anos o processo de adsorção tem recebido grande atenção, visto que possui vantagens quando comparada a outros métodos (KEMP, 2013). Essa técnica barata, eficiente e de fácil implementação é utilizada para a remoção de uma gama de adsorvatos, tais como de compostos orgânicos (óleos, solventes, corantes sintéticos, entre outros) (Machado, et al., 2011) e metais pesados (Cu, Pb e Hg) (CUI et al., 2015).

Dentre diversos materiais propostos como promissores adsorventes, destaca-se o óxido de grafeno (GO). Esse é um alótropo do carbono de estrutura bidimensional, que tem atraído grande atenção por possuir uma área superficial específica elevada e ótima estabilidade química, o que fazem desse um nanomaterial de grande potencial para adsorção de contaminantes em água (ZHAO et al., 2012). Ainda, o GO é constituído de uma rede hexagonal de carbonos que possui em sua superfície uma grande quantidade de grupos funcionais a base de oxigênio tais como os grupos carboxil (- COOH) e carbonila (- C = O) localizados preferencialmente nas bordas da folha, e grupos epóxi (C - O - C) e hidroxila (- OH) localizados preferivelmente no plano basal (GUPTA et al., 2013). A presença desses grupos funcionais na superfície do GO não só permite uma boa dispersão em água, como também fornecem a esses nanomateriais uma elevada densidade de carga negativa, que podem proporcionar sítios reativos para a adsorção de uma variedade de adsorvatos, especialmente aqueles com carga positiva como, por exemplo, íons metálicos e corantes sintéticos, especialmente os corantes catiônicos (BERGAMNN & MACHADO, 2015). Além disso, devido a sua estrutura aromática semelhante a do grafeno, o GO pode facilmente adsorver compostos orgânicos tais como antibióticos e interferentes

endócrinos em sua superfície devido às interações do tipo  $\pi - \pi$  (GUPTA et al., 2013; CHOWDURY et al., 2014).

Para que o GO possam vir a ser utilizados de forma competitiva ou, até mesmo, substituir os materiais habitualmente empregados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, é necessário o aprimoramento e barateamento das suas rotas de obtenção. Sendo assim, o objetivo desse trabalho consiste na síntese e caracterização de óxido de grafeno a partir de *flakes* de grafite e grafite em pó, utilizando o método de Hummers modificado (JAURIS et al., 2016), para futura aplicação como adsorvente de poluentes aquosos.

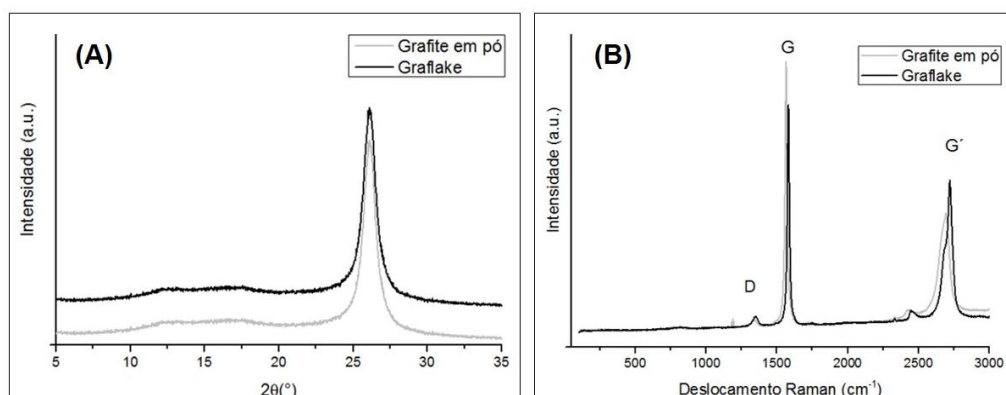
## 2. METODOLOGIA

Para obtenção do óxido de grafeno, foi empregado o método Hummers modificado (JAURIS et al., 2016), utilizando grafite na forma de *flakes* e na forma de pó como materiais precursores. Primeiramente, o grafite é oxidado para produção do óxido de grafite. Nessa etapa, misturando-se 1g ou de *flakes* de grafite (Graflake, Sigma-Aldrich) ou grafite em pó (LABSYNTH) e 0,5 g de nitrato de sódio (VETEC) em 40 mL de ácido sulfúrico (DINÂMICA). Tal mistura foi submetida a vigorosa agitação magnética em banho de gelo por 15 min. Em seguida, ainda em agitação e banho de gelo, adiciona-se lentamente a solução 3 g de permanganato de potássio (LABSYNTH). Passados 15 min de agitação, foram adicionados 40 mL de água destilada e o material permaneceu sob agitação por mais 15 min. Por fim, adiciona-se 140 mL de água destilada juntamente com 10 mL peróxido de hidrogênio (LABSYNTH) e solução foi mantida em agitação durante 30 min. Em seguida, a mistura foi deixada em repouso durante 24 h. Após, a solução foi centrifugada em uma centrífuga YKA modelo YK G1 a 5000 rpm por 5 min e lavada primeiramente com uma solução de HCl 10% e posteriormente com água destilada por diversas vezes (até obter o pH próximo a 5). Na etapa de obtenção do GO a partir da esfoliação do óxido de grafite, adiciona-se 0,2 g de óxido de grafite em 200 mL de água destilada e essa solução foi sonicada por 20 min em um ultrassom de ponta. Passada a etapa de sonicação, o material foi lavado com água destilada e centrifugado. Os sobrenadantes das soluções centrifugadas (GOs), obtido a partir dos diferentes precursores de carbono, foram então secos à 60°C em estufa. 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 ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

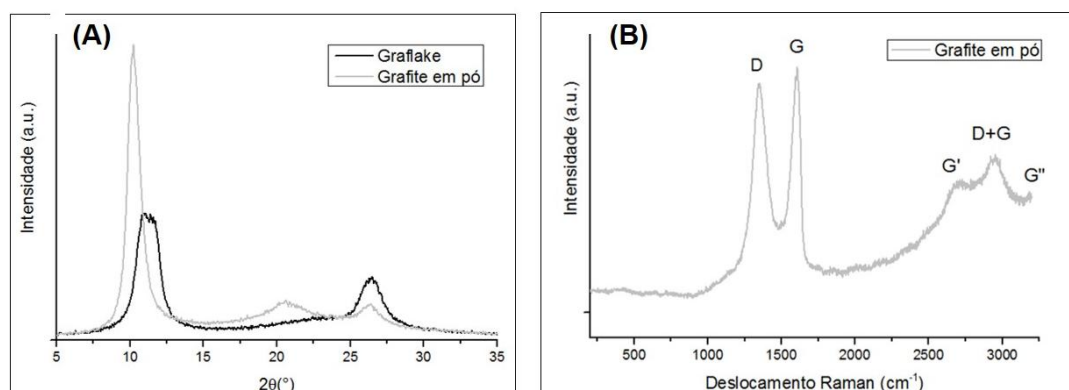
A Figura 01 apresenta, respectivamente, os difratogramas de raios X (Figura 01(A)) e os espectros Raman (Figura 01(B)) das amostras de grafite na forma de *flakes* e na forma de pó. Na Figura 01 (A) é possível verificar o padrão de difração em aproximadamente  $26,5^\circ$ , referente ao conjunto de planos (002) do grafite (JCPDS 00-008-0415), em ambas amostras de grafite. A partir dos

espectros Raman das diferentes amostras de grafite (Figura 01(B)) é possível visualizar as impressões digitais dos alótropos de carbono, como a presença das bandas D (*Disorder*), G (*Graphite*) e G' (modos de segunda ordem da banda D) aproximadamente em  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 01:** (A) Difratomogramas de raios X e (B) espectros Raman do grafite na forma de *flakes* e na forma de pó.

A Figura 2(A) apresenta os difratogramas das amostras de GOs obtidos a partir do grafite na forma de *flakes* e na forma de pó. Após o processo de oxidação e esfoliação dos diferentes precursores de grafite, é possível observar o aparecimento de um padrão de difração em aproximadamente  $2\theta = 11^{\circ}$ , atribuído ao conjunto de planos (002) do óxido de grafeno, relacionado à expansão das folhas do grafite devido à inserção de grupos funcionais a base de oxigênio (JAURIS et al., 2016; LI et al. (2014)). Ainda, é possível observar a presença de pico em aproximadamente  $2\theta = 25,6^{\circ}$ , que estão relacionados com a presença de grafite, demonstrando que as amostras não foram completamente oxidadas. Comparando os difratogramas das diferentes fontes de carbono, conclui-se que o grafite na forma de pó é o mais indicado para a produção de GO (a partir da metodologia proposta no presente trabalho) quando comparado aos *flakes* de grafite. Isso pode ser atribuído a menor granulometria do material em pó, o que facilita a etapas de oxidação e esfoliação. A Figura 02(B) apresenta o espectro Raman do GO obtido a partir do pó de grafite. Comparando esse espectro com o espectro do pó de grafite (Figura 01(B)), é possível visualizar a formação das bandas D+G (em aproximadamente  $2930\text{ cm}^{-1}$ ) e G'' (em aproximadamente  $2930\text{ cm}^{-1}$ ), bandas características de óxido de grafeno (JAURIS et al., 2016).



**Figura 02:** (A) Difratomogramas de raios X das amostras de GOs obtidos a partir de *flakes* de grafite e grafite em pó e (B) espectro Raman do GO obtido com pó de grafite.

#### 4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que é possível obter óxido de grafeno (GO) via método de Hummers modificado, utilizando tanto grafite na forma de pó, quanto na forma de *flakes* de grafite. No entanto, quando comparados os precursores de grafite, a forma de pó é a mais indicada para a metodologia proposta no presente trabalho. Isso se deve, provavelmente a maior facilidade nas etapas de oxidação e esfoliação do material. A partir das caracterizados do GO obtido com o pó e grafite, é possível verificar que o material sintetizado possui boa qualidade. Vale ressaltar que o material sintetizado está sendo caracterizado quanto as suas propriedades de textura e possui grande potencial para aplicações de purificação – tratamento de efluentes aquosos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERGMANN, C.P.; MACHADO, F.M. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. New York City: Springer International Publishing, 2015.
- CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.204, p.35–56, 2014.
- CUI, Y.; GE, Q.; LIU, X.Y.; CHUNG, T.S. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. **Journal of Membrane Science**, v.467 p.188-194, 2014.
- GUPTA V.K., SALEH, T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, p.2828–2843, 2013.
- JAURIS, I.M.; MATOS, C.F.; SAUCIER, C.; LIMA, E.C.; ZARBIN, A.J.G.; FAGAN, S.B.; MACHADO, F.M.; ZANELLA, I. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.18, p.1526-1536, 2016.
- KEMP, K.C.; SEEMA, H.; SALEH, M.; LE, N.H.; MAHESH, K.; CHANDRA, V.; KIM, K.S. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption. **Nanoscale**, v.5, p.3149-3171, 2013.
- LI, W. ; YANG, Y. J. J. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.18, p.1621-1626, 2014.
- MACHADO, F.M.; BERGMANN, C.P.; FERNANDES, T.H.M.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CALVETE, T.; FAGAN, S.B. Adsorption of reactive red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p.1122-1131, 2011.
- SUI, Z.; MENG, Q.; ZHANG, X.; MA, R.; CAO, B. Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, p.8867-8771, 2012.
- ZHAO, J.; REN, W.; CHENG, H.M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, p.20197-20202, 2012.