

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA DO GRAFITE VISANDO SUAS APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO DE RESÍDUOS

Anna Flávia de Almeida*, Giulia Sayuri Fukase dos Santos, Júnior Staudt, Reinaldo Aparecido Baricatti.

*Universidade Estadual do Oeste do Paraná E-mail: annasavariz@gmail.com, bariccati@yahoo.com.br

RESUMO

O óxido de grafeno apresenta ótimas características físicas, químicas e de textura, o que fornece a este material uma capacidade de adsorção de impurezas em fase aquosa, permitindo a esta nanoestrutura uma alta capacidade de processos catalíticos de adsorção. Desta forma este trabalho tem como objetivo a síntese e aplicação do óxido de grafeno em processo de adsorção do corante eritrosina.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido de grafeno, adsorção e eritrosina.

ABSTRACT

Graphene oxide presents excellent physical, chemical and texture characteristics, which provides to this material a capacity of adsorption of impurities in aqueous phase, allowing this nanostructure a high capacity of catalytic adsorption processes. Thus, this work aims at the synthesis and application of graphene oxide in adsorption processes of erythrosine dye.

KEY WORDS: Graphene oxide, adsorption and erythrosine.

INTRODUÇÃO

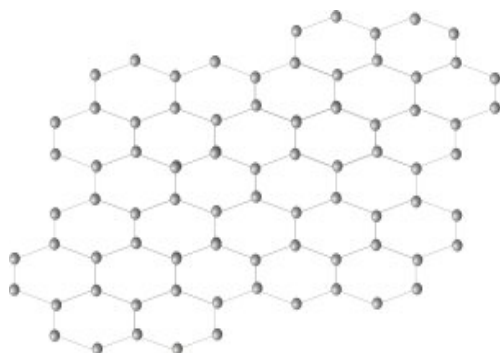
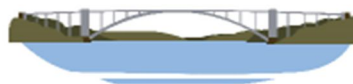
A poluição ambiental chama a atenção da ciência, pois à necessidade de desenvolver novas técnicas e o aperfeiçoamento de procedimentos existentes para a redução e até mesmo a eliminação da poluição, tem se tornado um grande desafio. (OLIVEIRA; SOUZA,2003).

Uma parcela da poluição ambiental existente é produzida nos setores industriais, seja sólido, líquidos ou gasosos, tornando-se imprescindível o tratamento de seus efluentes, obedecendo aos padrões ambientais (OLIVEIRA SOUZA,2003). Entre as novas tecnologias para a purificação de águas residuais temos as formas alotrópicas do carbono como, nanotubo, fullerenos e grafeno e seus óxidos. Estes últimos apresentam propriedades adsorção interessantes, sendo aplicadas em diversas áreas tecnológicas e com grandes possibilidades de alteração estrutural. A nanoestrutura formada pelo carbono consiste numa nova área de pesquisa na ciência e nanotecnologia, devido à versatilidade do elemento carbono. Esse depende das condições de formação, para se apresentar em diversas formas alotrópicas: diamante, fullerenos, nanotubos de carbono, grafite e grafeno (NARKSITIPAN, 2014; SILVA, 2013).

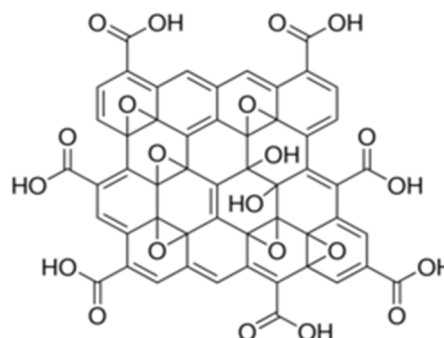
Na definição da IUPAC, grafeno consiste numa camada única de carbono com natureza de hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito (MCNAUGHT, 2018). Além do mais, o grafeno pode ser definido como estrutura 2D ideal para estudar as propriedades físico-químicas de diversos materiais nanoestruturados e suas aplicações.

O óxido de grafeno é um composto oxigenado que apresenta propriedades térmicas, ópticas e mecânicas semelhantes ao grafeno, mas durante a oxidação várias ligações π reagem para incorporar grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas, tornando-o rico em carbonos sp^3 .

Dessa forma o óxido de grafeno (Figura 1.B) pode ser utilizado na adsorção, uma vez que as vantagens adicionais da aplicabilidade em concentrações muito baixas, facilidade de operação do adsorvente e do baixo custo (MCNAUGHT, 2018).



(A)



(B)

Figura 1: Representação estrutural do grafeno (A) e a representação estrutural do óxido de grafeno (B).
Fonte: MCNAUGHT et, 2018.

Com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do óxido de grafeno foi utilizado a eritrosina, um sal dissódico da tetraiodofluoresceína, é um corante artificial, utilizado na indústria alimentícia para conferir coloração em uma grande variedade de produtos (MITTAL et al., 2006; TANAKA, 2001). A estrutura do corante eritrosina se encontra na Figura 2.

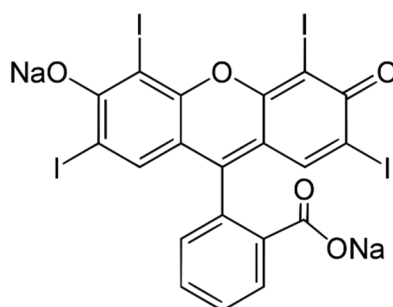


Figura 2: Estrutura da Eritrosina. Fonte: MITTAL et al., 2006; TANAKA, 2001

OBJETIVOS

Síntese, caracterização e teste de adsorção do óxido de grafeno.

METODOLOGIA

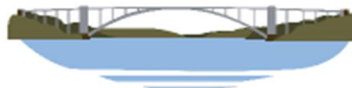
A síntese do óxido de grafeno (GO) realizou-se por meio de adaptação no método de Hummers (HUMMERS; OFFEMA, 1958). Uma mistura contendo 3 g de grafite foi adicionada à 100 mL de solução concentrada de ácido sulfúrico e mantidas em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se lentamente 1,2g de permanganato de potássio sob agitação, esta adição foi repetida 5 vezes em intervalos de 24h. Após o término da adição gotejou-se 2 mL de peróxido de hidrogênio (30%) sob agitação. Logo após, purificou-se a amostra com três lavagens de solução de ácido clorídrico 5% (v/v) e três lavagens com água destilada. O sobrenadante castanho claro foi recolhido e o óxido de grafeno foi separado por centrifugação e seco na estufa durante 24 horas.

Preparou-se uma solução mãe 1,0 L de corante eritrosina a uma concentração $9,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Em três balões volumétricos realizou-se as respectivas diluições. Desta forma, obtiveram-se novas concentrações de $8,70 \times 10^{-6}$, $7,46 \times 10^{-6}$ e $6,21 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, adicionou-se em cada Erlenmeyer 0,1 g de óxido de grafeno e 20mL de solução do corante, levou-se a agitação constante (100 rpm) por 24h na temperatura de 30° C. Após a agitação foram obtidos os espectros de absorção em um espectrofotômetro Shimadzu UV8000 na faixa de 800nm a 400nm.

As análises de FTIR foram realizadas a 25° C, na região de 4000 a 550 cm^{-1} , com resolução 1 cm^{-1} , utilizou-se espectrômetro Perkin-Elmer FTIR modelo Frontier e um acessório de ATR de diamante.

O difratograma de raios x obteve-se em um equipamento marca Bruker® modelo D2 Phaser, com radiação $K\alpha$ do Cu de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, varredura do ângulo 2θ de 5° a 80° e incremento de 0,02°.

Para a análise de calorimetria exploratória diferencial, utilizou-se um equipamento Shimadzu DSC-60. Inseriu-se a massa de 13,890 mg para a análise, a faixa de temperatura entre 30 ° C a 500° C, sob razão de aquecimento de 10°C min^{-1} e fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1} .



RESULTADOS

A síntese do óxido de grafeno obteve-se de modo adaptado a partir do procedimento de Hummers. O pó de grafite modificou sua estrutura para a de óxido de grafeno devido a reação de oxidação que ocorreu com a presença dos reagentes oxidantes. Com a síntese houve alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica), além de alterações com a presença de grupos como hidroxila e epóxi, os quais foram observados no óxido de grafeno por meio das caracterizações. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals e o efeito mais visível da oxidação mediante a formação de folhas do óxido.



Figura 3: Folhas de óxido de grafeno. Fonte: Autor do Trabalho.

A formação de grupos oxigenados à superfície das folhas de carbonos faz com que algumas propriedades físico-químicas como solubilidade, empacotamento molecular e interação adsorptiva sejam melhoradas. Assim, o óxido de grafeno obtido apresenta alta resistência mecânica e estabilidade térmica, mas também exibe excelente capacidade de adsorção em relação aos corantes orgânicos, como a eritrosina, além deste demonstrar aplicação promissora na purificação de efluentes. Logo, o óxido de grafeno adsorve o corante eritrosina e sua capacidade de adsorção é superior a 14,1 mg de corante por grama de adsorvente. Essa boa adsorção corresponde a capacidades gravimétricas do adsorvente, pois mesmo após a síntese os átomos de carbono ligados entre si com os demais grupamentos, oferecem alta adesão das moléculas da solução de corante a superfície do adsorvente.

Com isso, verificou-se a formação desse novos grupos funcionais ligados aos átomos de carbono por meio da caracterização do espectro de absorção de infravermelho do óxido de grafeno (Figura 3) apresenta bandas em 3314 cm^{-1} atribuídas à deformação axial de grupos hidroxila (O-H), em 1723 cm^{-1} , ao estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos e em 1224 cm^{-1} , referentes à presença de grupos epóxi. Estes resultados confirmam a oxidação do pó de grafite.

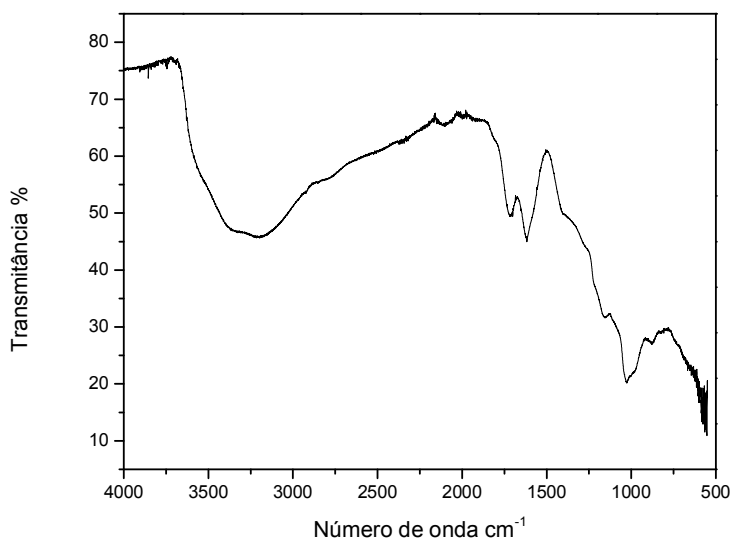


Figura 3. Espectro do Infravermelho do óxido de grafeno. Fonte: Autor do Trabalho.



Devido a estrutura do grafite ser constituída de carbonos adjacentes, ele possui ligação covalente apolar com interações de Van Der Waals fáceis de romperem-se. De acordo com o espectro do infravermelho obtido por meio da oxidação observar-se as bandas que caracterizam os grupos funcionais.

A reação de oxidação do grafeno pode ser verificada por meio do aparecimento do pico amorfo (no difratograma de raios X – Figura 4) em torno de 26° típico do óxido de grafeno.

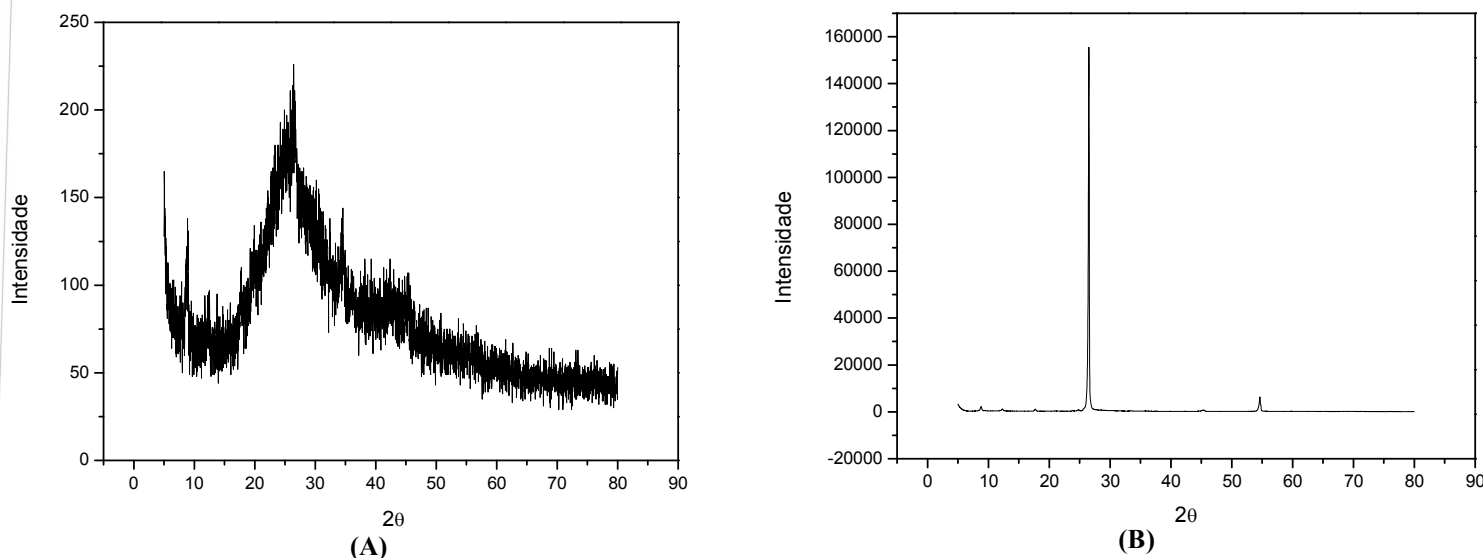


Figura 4. Difratograma de raios x do óxido de grafeno(A) e do grafite (B). Fonte: Autor do Trabalho.

No óxido de grafeno sintetizado verificou-se a presença de uma banda amorfa, característica de materiais não cristalinos, como grafeno monocamada. Todavia, percebe-se a presença de pequenos picos. O pico em 26° sugere que a oxidação da estrutura gráfitica não foi suficiente para oxidar 100% das camadas, pois quando comparado com o difratograma do grafite esse pico encontra-se muito intenso e com uma organização cristalina. O pico referente a 11° , é característico de distâncias interplanares da ordem de 0,8 nm. Esta distância é superior à separação das folhas de grafeno em grafite (0,34 nm), portanto sugere-se a formação de ácido carboxílico, grupos fenólicos e hidroxila entre as camadas gráficas durante a oxidação do grafite para a obtenção do óxido de grafeno.

Além disso difratograma de raios X o pico amorfo em 26° do óxido de grafeno pode ser proveniente das reações de oxidação romperam a estrutura eletrônica deslocalizada do grafite e forneceram uma variedade de grupamentos químicos à base de oxigênio sobre a superfície do grafite. Assim, o óxido de grafeno apresentou-se com quantidades variáveis de oxigênio, devido as condições de oxidação com permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio durante o processo de preparação.

Quimicamente o grafite e no grafeno são similares, mas o óxido deste último não é idêntico, e possui grupos funcionais como álcool, cetônicos e ácidos orgânicos. Ao invés de manter uma estrutura de lâminas empilhadas, o óxido de grafeno esfoliado encontra-se em poucas camadas de lâminas. Tanto o grafeno quanto o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes o primeiro devido à mudança organizacional de suas folhas e o segundo devido a hibridização dos átomos de carbono oxidado de sp^2 para sp^3 .

O termograma de DSC é mostrado na Figura 5, com uma banda observada em torno de 120°C , o que pode ser atribuído ao maior grau de oxidação da amostra sintetizada, e não possuir um pico de exotérmico tão intenso.

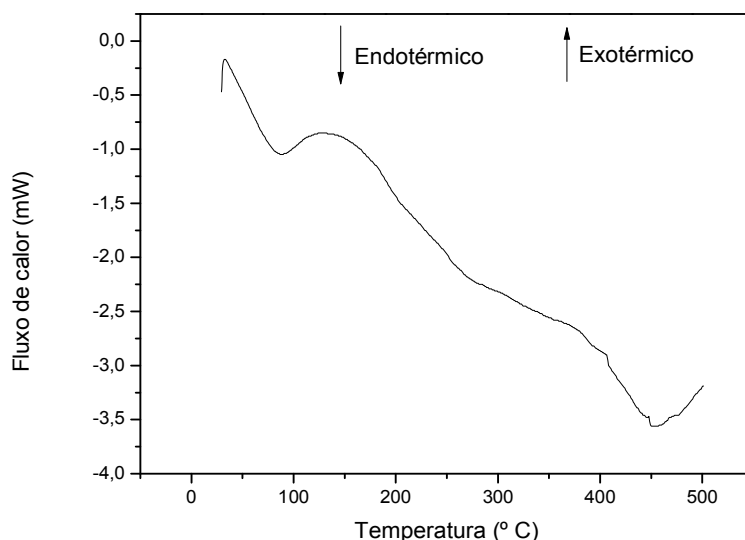
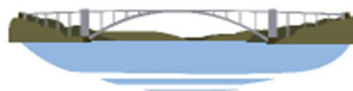


Figura 5. Curva de calorimetria exploratória diferencial do óxido de grafeno. Fonte: Autor do Trabalho

Após a caracterização da nanoestrutura de óxido de grafeno, realizou-se o teste inicial de absorção no corante eritrosina, como pode ser observado na Figura 6.

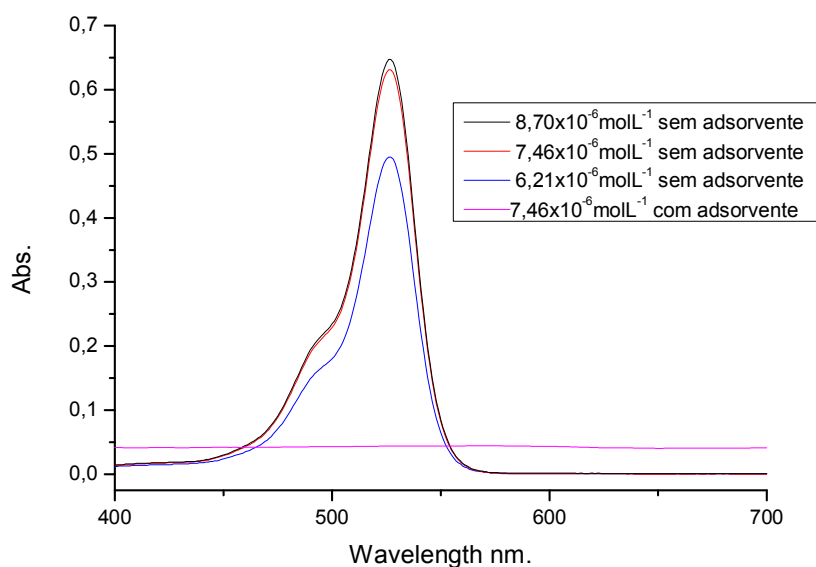


Figura 6. Espectro de absorção da solução de eritrosina, na ausência e presença na nanoestrutura do óxido de grafeno. Fonte: Autor do Trabalho

Por meio do espectro de absorção obtido, observa-se que houve a adsorção de 100% do corante eritrosina na presença do adsorvente. Ainda que a faixa de concentração estudada seja pequena, é possível afirmar que a nanoestrutura de óxido de grafeno nestas condições atua como um bom adsorvente.

CONCLUSÕES

Com base nas caracterizações pode-se afirmar que a síntese do óxido de grafeno sucedeu-se adequadamente, mas, o grafite não se oxidou completamente. Portanto, o Método de Hummers modificado apresentou-se eficiente para o presente estudo de caracterização do material sintetizado e possibilitou a aplicação do mesmo para a adsorção do corante eritrosina em meio aquoso.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Buchsteiner, A.; Lurf, A.; Pieper, J. *J. Phys. Chem. B*, v.110, p. 22328, 2006
2. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.*, v.39, p. 228, 2010.
3. Hummers, W.; Offeman, R. **Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc.**, v. 80 (6), p.1339-1339, 1958.
4. Mcnaught, A. D.; Wilkinson, A.; Publications, B. S. **Graphene layer**. Disponível em: <www.goldbook.iupac.org>. Acesso em: 5 junho de 2018.
5. Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L., Singh, A. K. Process development for the removal and recovery of hazardous dye erythrosine for wastewater by waste materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya as adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, B138, P.95-105, 2006.
6. Narksitipan, S., Thongtem, S. **Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets**. *Ferroelectrics Letters Section*, v. 41, n. 4, p. 94-99, 2014.
7. Oliveira, J. R.; Souza, R. R. Biodegradação de Efluentes contendo Corantes utilizados na Indústria Têxtil. **Seminário de Pesquisa FAP-SE, Aracajú, 2003**.
8. Silva, J. **Microscopia de Força Eléctrica em Amostra de Óxido de Grafeno**. p. 93, Tese de Doutorado, 2013.