

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR MEIO DE MÉTODOS VERDES

Leonardo Vidal Zancanaro¹, Franciane Batista Nunes, Guilherme Oliveira Vargas², Franciele da Silva Bruckmann³, Theodoro da Rosa Salles⁴, Sergio Roberto Mortari⁵ e Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden⁶

RESUMO

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um nanomaterial derivado do grafeno o qual possui uma elevada área superficial, estabilidade química e grande difusão de ligações π -conjugadas. O óxido de grafeno (GO) pode ser reduzido a rGO de diferentes formas, sendo que as metodologias comumente utilizadas envolvem o emprego de reagentes químicos, que podem causar malefícios ao meio ambiente. Tendo em vista às excelentes propriedades do rGO este trabalho teve como objetivo reduzir o GO por meio de métodos sustentáveis utilizando como agentes redutores cenoura, laranja e beterraba. A caracterização do GO e rGO foram realizadas por meio de espectroscopia de difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que mostraram a redução no espaço entre as camadas do GO indicando a formação de rGO. Em decorrência dos excelentes resultados obtidos, estudos futuros explorarão as propriedades deste nanomaterial como adsorvente de contaminantes de preocupação emergente.

Palavras-chave: nanomateriais sustentáveis; redução química, método verde.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável.

¹ Autor/Apresentador – Acadêmico do curso de Engenharia Química– Universidade Franciscana-UFN. E-mail: leonardo.zancanaro@ufn.edu

² Colaboradores. Acadêmicos do curso de Engenharia Química- Universidade Franciscana-UFN. E-mail: batistanunesfranciane@gmail.com, theodoro.rsalles@gmail.com, guilhermevargas2727@gmail.com,
Mestranda do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana-UFN. E-mail francielebruckmann2@gmail.com.

Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana-UFN mortari@ufn.edu.br

³ Orientador – Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana-UFN. E-mail: cristianorbr@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um dos materiais mais promissores da atualidade, este nanomaterial é formado apenas por ligações de carbono hibridizadas em uma estrutura de um átomo de espessura. Tal composto carbônico possui várias características, que incluem alta área de superfície específica, condutividade térmica, resistência mecânica, mobilidade e estabilidade química (RHODEN *et al.*, 2021). Tendo em vista tais propriedades este nanomaterial oferece uma ampla diversidade de aplicações como em optoeletrônicos, supercapacitores, sensores, nanocompósitos, na área biomédica, fotocatalise, filmes flexíveis para produção de placas solares, purificação de água etc. (WEI *et al.*, 2017).

O óxido de grafeno é um material bidimensional derivado do grafeno com grupos funcionais oxigenados em sua estrutura como OH, C=O e os grupos COOH, ligados à sua cadeia carbônica. O GO é obtido pela esfoliação química do grafite por meio do uso de oxidantes fortes (SALLES. Et al, 2020). Este nanomaterial possui inúmeras aplicações e possibilidades de modificações estruturais para obtenção de outros compostos como por exemplo o óxido de grafeno reduzido. Um dos métodos mais comuns para a produção de rGO envolve a oxidação inicial do grafite para óxido de grafite, sequencialmente o óxido de grafite é esfoliado para obtenção do óxido de grafeno, por último este é reduzido para rGO (ZHENG *et al.*, 2015). O rGO é um nanomaterial derivado do grafeno que possui uma elevada área superficial, estabilidade química e grande difusão de ligações π -conjugadas.

O GO pode ser reduzido a rGO de diferentes formas, como pelo tratamento por micro-ondas, redução química, redução a laser, foto redução, redução eletroquímica e redução hidrotérmica (VELASCO-SOTO *et al.*, 2015). A metodologia mais comumente utilizada é pela rota química, que emprega reagentes tóxicos causando malefícios ao meio ambiente. Esses redutores são: hidrazina, hidroquinona e borohidreto de sódio (AMARNATH *et al.*, 2011).

Tendo em vista as excelentes possibilidades de utilização do rGO este trabalho teve como objetivo reduzir o GO por meio de métodos sustentáveis

utilizando como agentes redutores cenoura, laranja e beterraba. Uma vez que estes possuem aminoácidos, sacarídeos, ácidos orgânicos e microrganismos que reduzem os grupos funcionais do GO e permitem a obtenção do rGO (THAKUR *et al.*, 2015).

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese de Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado através da oxidação e esfoliação química do grafite de acordo com o método reportado por Salles *et al.*, (2021). Inicialmente 1 g grafite e 60 ml ácido sulfúrico 98% foram adicionados em um béquer de 500 ml, sob agitação magnética à 150 rpm, a mistura foi mantida sob agitação a 20°C por 20 minutos. Sequencialmente, foram adicionados 6 g de permanganato de potássio lentamente, durante um período de 20 minutos.

Posteriormente, a reação foi aquecida a 40°C por 4 horas e deixada sob agitação *overnight* em temperatura ambiente. Após esse período 180 ml de água destilada foram gotejados no sistema reacional e mantido por mais 1h sob aquecimento à 40 °C. Sequencialmente 300mL de água destilada foram adicionados a solução lentamente. Por fim, foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio para redução das espécies químicas (Mn^{+7}).

Para a etapa de purificação, o GO foi lavado duas vezes com água destilada e posteriormente com uma solução de HCl 10% para remover qualquer íon metálico residual. A última etapa do processo foi lavagem do material até atingir o pH em torno de 7 (PENG *et al.*, 2015). Por fim o produto foi levado para secar na estufa a 60°C por 24 horas (PAULCHAMY; ARTHI; LIGNESH, 2015).

2.2 Síntese de Óxido de Grafeno Reduzido

A redução do oxido de grafeno, foi realizada partindo-se de 200 mg de GO em pó, em um erlenmeyer foram adicionados 100 mL de água ultrapura posteriormente o pH foi ajustado para 9,5. Esta mistura foi imediatamente levada para tratamento ultrassônico durante 1 hora, em seguida foram adicionados 20 g de cenoura/beterraba, cortado em cubos de 1 cm de aresta, ou ainda 100ml de suco de

cenoura filtrado e foi mantido sob agitação sobre uma mesa shaker em temperatura ambiente durante 24.

Sequencialmente as partes sólidas do redutor foram retiradas e a solução contendo GO foi transferida para um balão de fundo redondo e posta em refluxo a 95 °C durante 24 horas (em um condensador de refluxo para não haver redução de volume). Após este período o material reduzido foi levado para um béquer e lavado até atingir pH neutro.

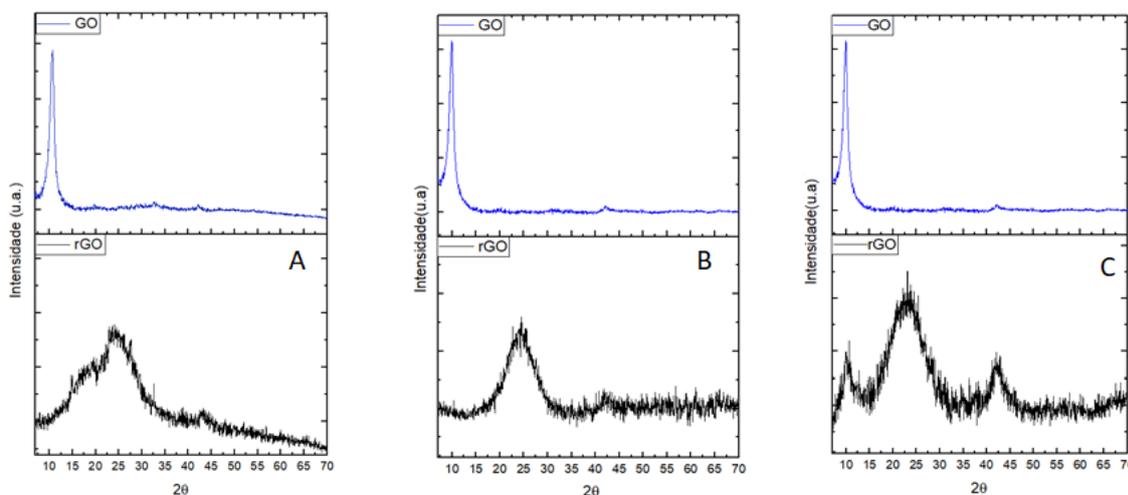
O rGO por ser altamente hidrofóbico se depositou no fundo do béquer, permitindo que o sobrenadante fosse descartado. Por último o material obtido foi lavado com acetona para remover qualquer presença de água e então foi levado para secar na estufa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Difrações de raios-X

Os padrões do DRX do GO e do rGO são mostrados na figura 1, para o GO existe uma difração nítida e marcante em $2\theta \approx 10,5^\circ$ com uma distância entre as camadas de aproximadamente 8,69 Å. Essa distância entre as camadas denota a presença dos grupos funcionais epóxi, hidroxila, carboxila (RHODEN *et al.*, 2021). Já no DRX do rGO, sendo laranja(A), beterraba(B) e cenoura(C), é possível verificar a presença de picos estreitos em $2\theta \approx 25^\circ$ e $2\theta \approx 45^\circ$ que evidência a redução do GO. Também é possível analisar a diminuição entre as camadas do rGO para 3.65 Å, sugerindo a efetiva redução do GO (CUI *et al.*, 2011).

Figura 1: gráfico de DRX do GO e GO após o processo de redução.



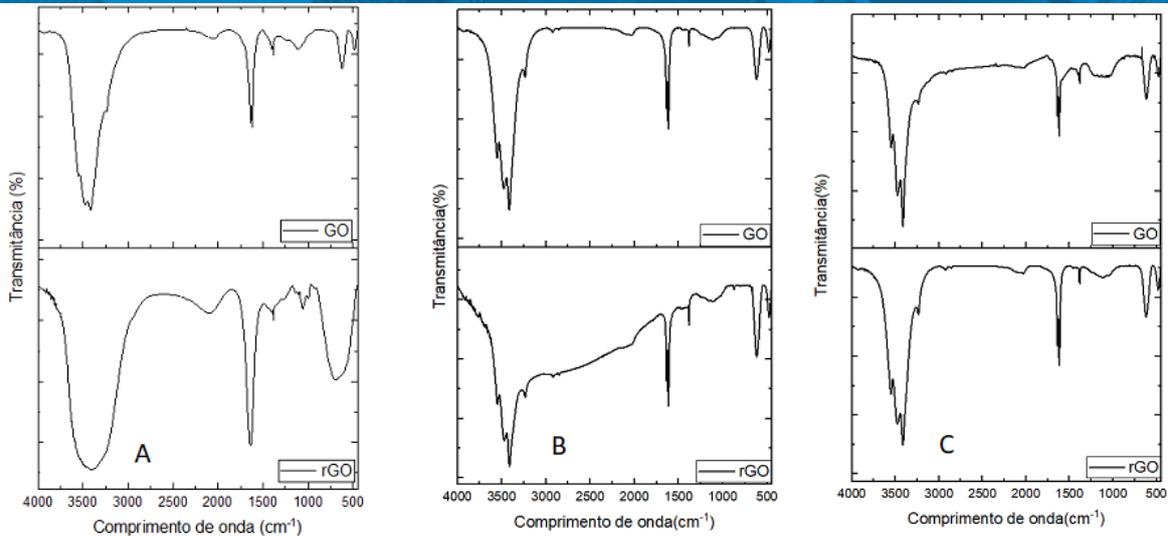
3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

As figuras A, B e C mostram o Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do GO e rGO, sendo laranja(A), beterraba(B) e cenoura(C) respectivamente. No espectro do óxido de grafeno o pico de absorção em 3416 cm^{-1} correspondentes as vibrações de alongamento O-H, em 2904 cm^{-1} denota-se o alongamento vibracional de CH_2 . O pico em 1751 cm^{-1} indica a vibração de alongamento das ligações de C=O do grupo COOH e em 1443 cm^{-1} tem-se o alongamento vibracional da ligação C=C.

As bandas em 1254 e 1048 cm^{-1} , correspondem as vibrações das ligações de C-OH e C=O em grupos álcoois e epóxi, respectivamente (BHARGAVA; KHAN, 2018).

Após a redução do GO é possível observar que os picos são deslocados ligeiramente sendo que sua intensidade é reduzida significativamente ou suprimida. No espectro do rGO é possível evidenciar os picos em 1590 cm^{-1} referentes as ligações C-C, 1362 cm^{-1} demonstra-se os picos das ligações C-OH e em 1057 cm^{-1} observa-se as ligações C-O do rGO (Zhang, *et al.* 2016).

Figura 2: FTIR do óxido de grafeno e óxido de grafeno após a redução utilizando laranja (A), beterraba (B) e cenoura(C).



4. CONCLUSÃO

Por meio das análises de FTIR e DRX, pode-se concluir que o processo de redução do óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido foi realizado satisfatoriamente. A utilização de agentes redutores verdes, diminui os defeitos na estrutura do rGO, pois os redutores presentes não são agressivos. Em decorrência dos excelentes resultados obtidos, estudos futuros explorarão as propriedades deste nanomaterial como adsorvente de contaminantes de preocupação emergente.

5. AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, FAPERGS e Universidade Franciscana

6. REFERÊNCIAS

AMARNATH, C. A. *et al.* Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent. **Carbon**, v. 49, n. 11, p. 3497-3502, 2011.

BHARGAVA, R.; KHAN, S. Effect of reduced graphene oxide (rGO) on structural, optical, and dielectric properties of Mg (OH) ₂/rGO nanocomposites. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 11, p. 2812-2819, 2017.

BHARGAVA, R.; KHAN, S. Structural, optical and dielectric properties of graphene oxide. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2018. p. 030011.

CUI, P. *et al.* One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. **Chemical Communications**, v. 47, n. 45, p. 12370-12372, 2011.

RHODEN, C. R. B. *et al.* Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102262, 2021.

SALLES, T. *et al.* Graphene oxide optimization synthesis for application on laboratory of Universidade Franciscana. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 21, n. 3, p. 15-26, 2020.

THAKUR, S. KARAK, N. Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. **Carbon**, v. 94, p. 224-242, 2015.

PAULCHAMY, B.; ARTHI, G.; LIGNESH, B. D. A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 1 - 4, 2015

PENG, L. *et al.* An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2015.

VELASCO-SOTO, M. A. *et al.* Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. **Carbon**, v. 93, p. 967-973, 2015.

WANG, T. *et al.* Synthesis of graphene/ α -Fe₂O₃ composites with excellent electromagnetic wave absorption properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 74, p. 60114-60120, 2015.

WEI, M. *et al.* Engineering reduced graphene oxides with enhanced electrochemical properties through multiple-step reductions. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 735-743, 2017.

ZHANG, W. *et al.* In situ preparation of cubic Cu₂O-RGO nanocomposites for enhanced visible-light degradation of methyl orange. **Nanotechnology**, v. 27, n. 26, p. 265703, 2016.

ZHENG, F. *et al.* Charge transfer from poly (3-hexylthiophene) to graphene oxide and reduced graphene oxide. **RSC advances**, v. 5, n. 109, p. 89515-89520, 2015.