

SÍNTESE FÁCIL E DIRETA DO ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO¹

EASY AND DIRECT SYNTHESIS OF THE MAGNETIC GRAPHENE OXIDE

**Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden², Vitória Farina Azzolin³, Letícia Siqueira³,
Maiara Cesa Perini³, Luis Otavio de Sousa Bulhões⁴ e Sergio Roberto Mortari⁵**

RESUMO

Recentemente, foi reportado que óxido de grafeno pode ser empregado como oxidante para oxidar Fe²⁺ em nanopartículas de ferrita (Fe₃O₄), depositadas simultaneamente na superfície do óxido de grafeno. Nanopartículas de óxido de grafeno e ferro combinadas (GO.Fe₃O₄) apresentam comportamento magnético e eletroquímico em aplicações no armazenamento de energia, aplicações catalíticas, biomédicas, assim como para a oxidação de íons metálicos ou não metálicos. Nas últimas décadas, os nanomateriais têm atraído grande atenção. Materiais com absorção antimicrobiana e metálica tem sido objeto de pesquisa para aplicação biotecnológica no desenvolvimento de materiais com alta eficiência e baixa toxicidade. Este trabalho reporta a obtenção do óxido de grafeno magnético a partir do uso de catalisador óxido de ferro, de forma eficiente e com otimização do tempo de processo utilizado. Para a magnetização, água, óxido de grafeno, cloreto de ferro II e hidróxido de amônia foram adicionados e submetidos a radiação ultrassônica por duas horas. Através de testes iniciais de magnetização, bem como pelo uso de técnicas instrumentais de espectroscopia no infravermelho e de difração de raios-X, foi confirmada a presença de óxido de ferro (Fe₃O₄) decorando a superfície do óxido de grafeno.

Palavras-chave: óxido de ferro, oxidação, irradiação ultrassônica, economia de tempo.

ABSTRACT

It has been reported that graphene oxide could be used as a strong oxidant to effectively oxidize Fe²⁺ in ferrite nanoparticles (Fe₃O₄) that are deposited simultaneously on the surface of graphene oxide. Nanoparticles of graphene oxide combined with iron (Fe₃O₄.GO) present magnetic and electrochemical behavior useful for potential energy storage applications, catalytic, biomedical applications, as well as for oxidation of metallic or non-metallic ions. In the last decades, nanomaterials have attracted great attention. Materials with antimicrobial and metallic absorption have been the object of research for biotechnological application in the development of materials with high efficiency and low toxicity. The aim of this work was to obtain the magnetic graphene oxide from the iron oxide catalyst in an efficient way and with optimization of the process time used. For magnetization, water, graphene oxide, iron oxide II and ammonium hydroxide were added and submitted to ultrasonic irradiation for 2 hours. Through tests of magnetization, infrared spectrometry and atomic diffraction, the presence of iron chloride (Fe₃O₄) confirmed decorating the surface of the graphene oxide. This proved to be an efficient method, with time saving and low operating cost.

Keywords: iron oxide, catalyst, oxidation, ultrasonic irradiation, time saving.

¹ Trabalho oriundo do doutorado.

² Aluno do Doutorado em Nanociências - Centro Universitário Franciscano. E-mail: cristianorbr@gmail.com

³ Acadêmicos do curso de Engenharia Química - Centro Universitário Franciscano. E-mails: vitoriafarina_@hotmail.com; leh_sq@hotmail.com; maiaracperini@gmail.com

⁴ Colaborador. Docente do Centro Universitário Franciscano. E-mail: losbulhoes@gmail.com

⁵ Orientador. E-mail: mortari@unifra.br

INTRODUÇÃO

O óxido de grafeno (GO) é uma forma altamente oxidada de grafeno, podendo ser obtido em grandes quantidades através da esfoliação do grafite. Este procedimento é dependente de rotas químicas, iniciando-se pela oxidação química do grafite a óxido de grafite, onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , com a adição de grupamentos funcionais oxigenados, seguindo-se pela esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno, através da separação das folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Por possuir uma estrutura única e superfície com características mecânicas específicas, o grafeno vem sendo amplamente estudado nas mais diversas áreas (SANCHEZ et al., 2012). O uso deste material pode melhorar as propriedades retardadoras de chamas e funcionar como uma barreira física que previne a penetração do calor e dos gases, além de possuir potencial para prevenir a decomposição térmica e aumentar a resistência à abrasão e ruptura das fibras, podendo ser utilizado em Equipamentos de Proteção Individual (EPI) (SINGH, 2016).

Óxido de grafeno é considerado um material promissor para aplicações biológicas devido a sua funcionalidade superficial e excelente processabilidade aquosa. Essas propriedades são derivadas principalmente da estrutura química composta e uma grande variedade de grupos funcionais como epóxi, hidroxila, carbonila e carboxila (LOH et al., 2010). Sua estrutura química e sua larga área superficial fazem com que sejam possíveis várias modificações químicas e suas funcionalizações fazem do óxido de grafeno uma excelente plataforma para carrear nanopartículas magnéticas (KASSAEE et al., 2011). O GO pode ser utilizado para oxidação de íons metálicos ou não metálicos. Entretanto, materiais com propriedades antimicrobiana e metálica geram grandes desafios, proporcionando importantes avanços científicos e tecnológicos. Assim, é importante o desenvolvimento de materiais para manter a eficiência e proteção à saúde humana. As nanopartículas magnéticas possuindo as propriedades superficiais e físico-químicas apropriadas têm sido amplamente estudadas para várias aplicações, tais como hipertermia, ressonância magnética (RM), reparação tecidual, fármacos, biossensibilidade e bioanálise (YU et al., 2008).

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma técnica fácil, direta e sem a utilização de reagentes agressores ao meio ambiente (princípios da química verde) para a incorporação de nanopartículas de ferro ao óxido de grafeno (GO), rastreando a consolidação de novas metodologias com aplicações orgânico-sintéticas.

MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os reagentes comerciais e equipamentos de análise listados a seguir: Acetona - Synth[®] (Brasil); Ácido clorídrico - Synth[®] (Brasil); Água

milli-q - Millipore® (Alemanha); Álcool metílico - Synth® (Brasil); Hidróxido de amônia - Synth® (Brasil); Hidróxido de potássio - Synth® (Brasil); Cloreto de ferro II - Sigma® (Brasil); Agitador magnético - Fisaton® (Brasil); Balança analítica AUW 220D - Shimadzu® (Japão); Balão de fundo redondo - Ilmabor® (Alemanha); Balão de fundo redondo - Poliglass® (Brasil); Béquer de vidro - Laborglas® (Brasil); Capela de exaustão - Permutation® (Brasil); Espectrofotômetro de infravermelho - Spectro One, Perkin Elmer (EUA); Estufa de esterilização - J Prolab® (Brasil); **Glovebox (Confecção própria)**; Ultrassom - Unique® (Brasil); pHmetro - Denver Instrument® (China); Rotaevaporador - Fisaton® (Brasil); Difractômetro de Raios-X - D2 Phase, Bruker® (Alemanha); Espectrômetro de Raman - Renishaw in via Spectrometer System® (UK).

CONFECÇÃO DA GLOVE BOX

No presente trabalho foi realizada a confecção de uma glove box (Figura 1). Glove box é um recipiente selado que permite manipular objetos ou reagentes (pesagem, adição, entre outros) em atmosfera específica de acordo com o gás escolhido ou substâncias sob atmosfera inerte. Foi utilizada uma caixa transparente de polietileno, com 60 cm de comprimento, 40 cm de largura e 45 cm de altura. Essa caixa foi aberta lateralmente para a inserção de luvas fixadas em canos de cloreto de polivinila (PVC) por abraçadeiras, para operação do equipamento. Foram empregadas válvulas de entrada e saída para o gás. Na parte inferior da caixa transparente de polietileno utilizou-se borracha isolante para que não houvesse vazamento de gás ou entrada de oxigênio, nos locais onde foram realizadas modificações na estrutura da caixa. Nos locais de inserção de luvas e válvulas utilizou-se cola de silicone para a vedação. Através de teste para esgotamento de oxigênio, a caixa se mostrou eficiente, mantendo a atmosfera desejada. A caixa se mostrou economicamente viável, sendo em seu valor final 30 vezes menor quando comparada a análoga comercial.

Figura 1 - Representação da Glove Box produzida para o desenvolvimento deste trabalho.



Fonte: autoria própria.

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi realizada através de adaptação no método de Hummers (1958). Uma mistura contendo 5 g de grafite e 5 g de nitrato de sódio foi oxidada utilizando 200 mL de solução concentrada de ácido nítrico e ácido sulfúrico (em proporção de 1:3) e mantidas em banho de gelo sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se lentamente 2,5 g de permanganato de potássio sob agitação vigorosa durante 2 horas. Após, agitou-se a solução a 60 °C durante 30 minutos e adicionou-se lentamente 40 mL de peróxido de hidrogênio 30% sob agitação magnética. Logo após, adicionaram-se 50 mL de solução de ácido clorídrico 10% e 450 mL de água purificada e, após, a mistura foi mantida em um refrigerador a 4 °C durante 24 horas. O sobrenadante castanho claro foi recolhido e o óxido de grafeno foi separado por centrifugação e seco no dessecador durante 24 horas.

OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO (GO.Fe₃O₄)

Para a magnetização do óxido de grafeno, a um balão de 1000 mL, contendo 500 mL de água MilliQ® previamente deoxigenada, adicionou-se 0,2 g de GO, 2,0 g de cloreto de ferro II e aproximadamente 9,0 mL de hidróxido de amônio (pH 9). Após, a mistura foi submetida a irradiação ultrasônica por 120 minutos. Sequencialmente, aproximando-se um ímã ao becker a mistura ficou retida no becker, podendo ser lavada consecutivamente com metanol e acetona, sem perda de material. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 80°C durante 20 minutos para a evaporação dos solventes remanescentes e armazenada a temperatura ambiente por tempo indeterminado. A quantidade de GO.Fe₃O₄ obtido no procedimento foi de aproximadamente 0,8 g.

RESULTADOS

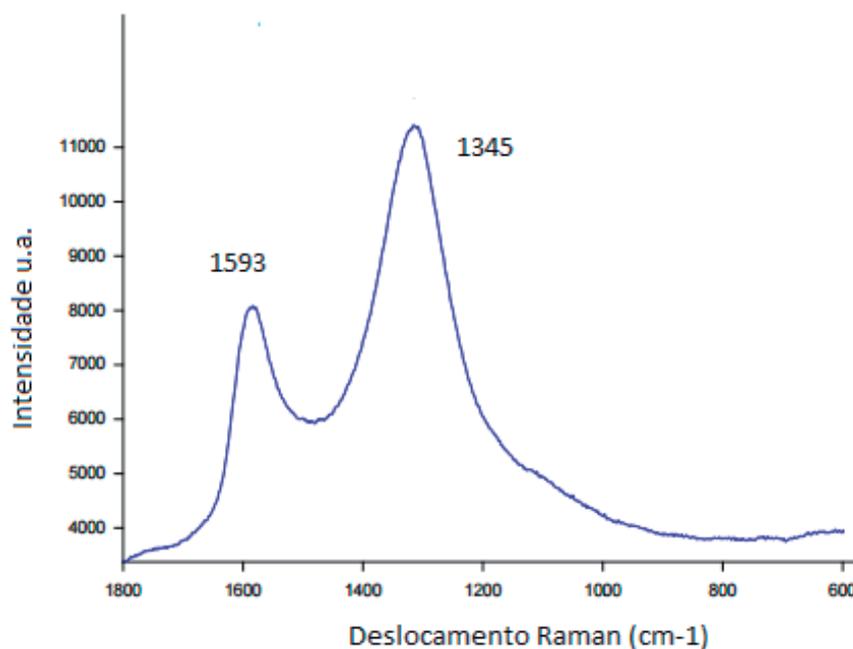
ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas utilizadas para caracterização de óxido de grafeno, principalmente por se tratar de um método não destrutivo e eficiente para se determinar as propriedades estruturais e eletrônicas. Além disso, todas as formas alotrópicas de carbono são ativas na espectroscopia Raman, permitindo uma distinção entre óxido de grafeno, fulerenos diamantes, grafite e carbono amorfo (JAURIS et al., 2011). As medidas em espectroscopia Raman foram obtidas pelo equipamento Renishaw in via Spectrometer System, com Laser disponível em 532 nm e 785 nm.

Conforme espectro apresentado na figura 2, verifica-se a presença de duas fortes bandas (Banda G) em 1593 cm⁻¹ e (Banda D) em 1345 cm⁻¹, indicando defeitos estruturais gerados no

processo de oxidação, no qual os grupos orgânicos funcionais se ligam aos átomos de carbono da estrutura do grafeno.

Figura 2 - Espectro Raman do óxido de grafeno magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GO}$).



Fonte: autoria própria.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Outra técnica instrumental de análise utilizada na caracterização de óxido de grafeno é a Difração de Raios-X. Métodos de difração medem diretamente a distância entre os planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Essa informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado.

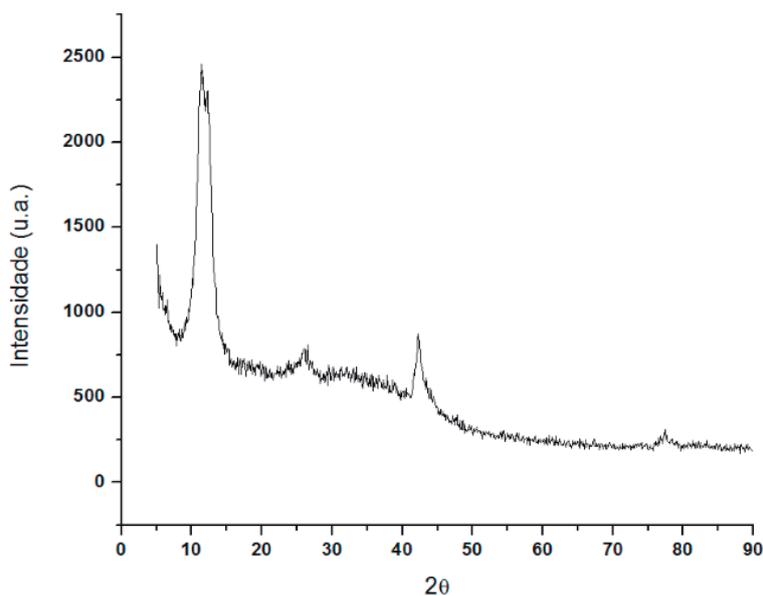
No difratograma apresentado na figura 3 é possível observar a presença de um pico $2\theta \approx 11,10^\circ$, indicando uma total oxidação do material gráfitico. A ausência de pico em 26° indica que todo o grafite, produto de partida, foi oxidado (KUILA et al., 2012).

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) é uma ferramenta muito importante, pois fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura orgânica. O Infravermelho médio compreende comprimentos de onda entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, região de maior utilidade para caracterizar as estruturas de carbono. As amostras foram caracterizadas por FTIR Spectro One, Perkin-Elmer, após a confecção de pastilha, tendo KBr como suporte. O espectro aparece, em forma de bandas, resultante das vibrações das moléculas ao absorverem a radiação infravermelha.

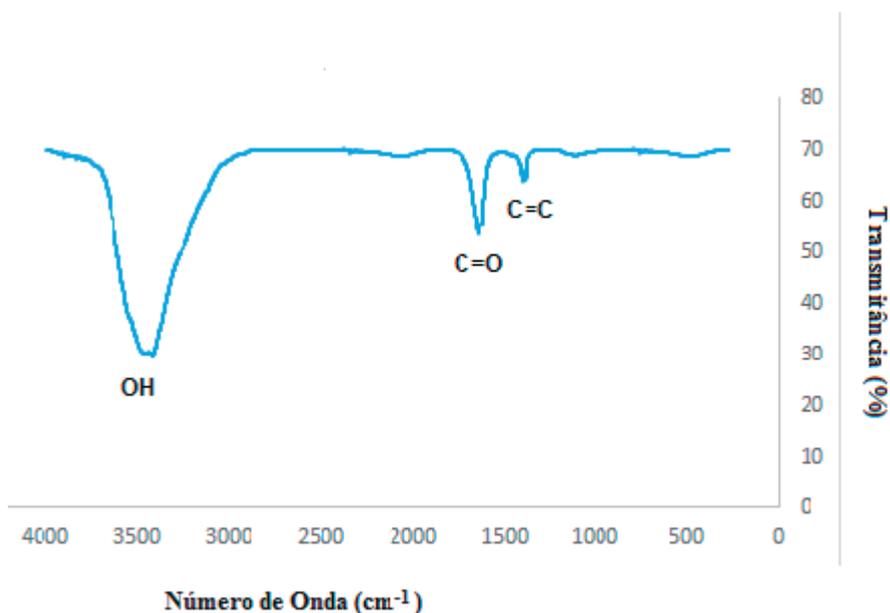
Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os resultados FTIR obtidos para o GO e para o óxido de grafeno decorado com óxido de ferro ($\text{GO.Fe}_3\text{O}_4$) sintetizados. Na figura 4 é possível observar uma banda expressiva em $3460,16 \text{ cm}^{-1}$, referente à deformação axial do grupo hidroxila, mostrando a presença do grupo $-\text{OH}$ nas superfícies do nanomaterial. A frequência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) apresenta um pico em $1625,26 \text{ cm}^{-1}$ indicando a presença dos ácidos carboxílicos e as bandas remanescentes, que aparecem entre $1497,04 - 1452,60 \text{ cm}^{-1}$, relacionam-se ao estiramento ou deformação axial das ligações $\text{C}=\text{C}$ (RAMANATHAN et al., 2005).

Figura 3 - Difratoograma de Raios-X do óxido de grafeno magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GO}$).



Fonte: autoria própria.

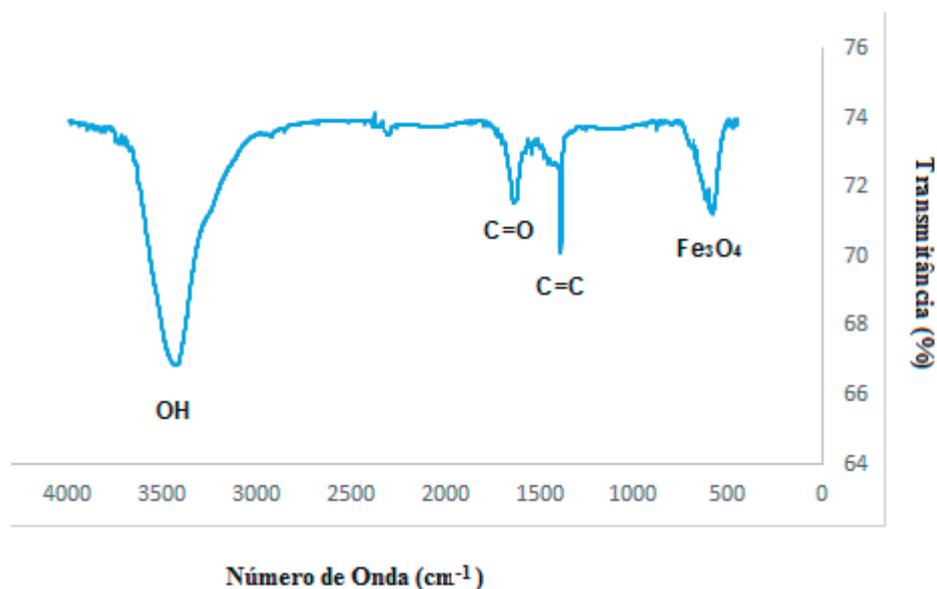
Figura 4 - Espectroscopia de Infravermelho do óxido de grafeno.



Fonte: autoria própria.

Na figura 5, além das bandas em aproximadamente 3450 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} e entre 1480 cm^{-1} constantes no GO sintetizado (Figura 4) tem-se o aparecimento de uma banda em 588 cm^{-1} originada pelas vibrações de estiramento Fe-O do grupo Fe_3O_4 que foram incorporado ao óxido de grafeno (BAJAJ; MALHOTRA; SUNJU, 2010).

Figura 5 - Espectroscopia de Infravermelho do óxido de grafeno magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GO}$).



Fonte: autoria própria.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, desenvolveu-se um simples e inovador método de incorporação de Fe_3O_4 ao óxido de grafeno, obtendo-se o $\text{GO.Fe}_3\text{O}_4$ magnético. Comparando-se os métodos citados atualmente na literatura, tais como Wang (2005), que utiliza síntese hidrotérmica, ou Verma (2015) que emprega agentes redutores metálicos, ou ainda co-precipitação empregando amônia líquida utilizada por Muthukumaran (2015), este método mostrou ser altamente eficiente, com redução do tempo de processo e baixo custo operacional com uma economia de tempo e energia.

Através de análises de espectrometria de infravermelho, comprovou-se a presença do grupo hidroxila e óxido de ferro (Fe_3O_4) encoberto a superfície do grafeno, bem como, através da utilização de ímãs, evidenciou-se a magnetização do óxido de grafeno.

REFERÊNCIAS

BAJAJ, B.; MALHOTRA, B. D.; CHOI, S. Preparation and characterization of bio-functionalized iron oxide nanoparticles for biomedical application. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 3, p. 1219-1223, 2010.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. J. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

JAURIS, I.; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I. Adsorption of Dyes on Carbon Nanotubes: A First Principles Approach. *Disciplinarum Scientia*, Série Ciências Naturais e Tecnológicas, v. 12, n. 1, p. 125-137, 2011.

KASSAEE, M. Z.; MOTAMEDI, E.; MAJDI, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene: fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chem. Eng. J.**, v. 172, n. 1, p. 540-549, 2011.

KUILA, T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012.

LOH, K. P. et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 10, p. 1015-1024, 2010.

MUTHUKUMARAN, T.; PHILIP, J. A single pot approach for synthesis of phosphate coated iron oxide nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 4, p. 2715-2725, 2015.

RAMANATHAN, T. et al. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. **Chem. Mater**, v. 17, n. 6, p. 1290-1295, 2005.

SANCHEZ, V. C. et al. Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review. **Chem Res Toxicol**, v. 25, n. 1, p. 15-34, 2012.

SINGH, Z. Applications and toxicity of graphene family nanomaterials and their composites. **Nanotechnol. Sci. Appl.**, v. 9, p. 15-28, 2016.

VERMA, S. et al. Palladium complex immobilized on graphene oxide-magnetic nanoparticle composites for ester synthesis by aerobic oxidative esterification of alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 17-23, 2015.

WANG, X. et al. A general strategy for nanocrystal synthesis. **Nature**, v. 437, n. 7055, p. 121-124, 2005.

YU, M. K. et al. Drug-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles for combined cancer imaging and therapy in vivo. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 47, n. 29, p. 5362-5365, 2008.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis. *Quim. Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

