

ADSORÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA COM ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM CITRATO DE SÓDIO

Marina Barim do Nascimento, João Guilherme dos Santos Caramês
Ilum School of Science, CNPEM, Campinas - Brasil
email: marina220055@ilum.cnpem.br, joao220064@ilum.cnpem.br

ABSTRACT

A água é um recurso fundamental para o equilíbrio do ecossistema, para a produção e para a sobrevivência humana. Nesse contexto, a água é diversas vezes contaminada com diferentes poluentes, como os metais de transição, esses que podem ser removidos de diversas formas. Além disso, o Óxido de Grafeno funcionalizado de diferentes formas é capaz de adsorver materiais orgânicos e inorgânicos. Sendo assim, o presente trabalho visa verificar a capacidade do Óxido de Grafeno funcionalizado com Citrato de Sódio para adsorver metais de solução da água. Assim, foi possível encontrar uma leve diminuição da concentração (3%) de níquel em solução aquosa. Por fim, também foi feita a caracterização do Óxido de Grafeno não funcionalizado em FTIR, Microscopia Ótica e Raman, as quais indicaram a presença de ligações químicas comuns do material, como a ligação dupla entre em Carbono e Oxigênio, além da possibilidade de verificar a presença do material em duas e três camadas. Então, foi possível concluir o funcionamento da síntese utilizada para obter o Óxido de Grafeno e que, para as condições utilizadas, o material não apresentou grande capacidade de adsorver o metal de transição poluente.

Introdução

O óxido de grafite é composto por carbono, oxigênio e hidrogênio, e é obtido através do tratamento de grafite com oxidantes fortes e ácidos. Foi descoberto em 1859, pelo químico Oxford Benjamin C. Brodie, e preparado durante o tratamento de grafite com uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico fumegante. A partir daí, diversos outros procedimentos foram propostos para a formação de óxido de grafite, os quais muitos deles dependiam de misturas oxidantes e fortes contendo um ou mais ácidos concentrados e materiais oxidantes. Em 1957, Hummers e Offeman desenvolveram uma técnica mais segura e rápida para o desenvolvimento de óxido de grafite chamado de método de Hummer, ou esfoliação química, o qual utiliza uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. [2]

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono densamente empacotados em uma

estrutura de anel benzênico, os quais estão ligados entre si e se repetem por toda monocamada. O nome é derivado de "grafite" e o sufixo -eno, refletindo o fato de que o alótropo de carbono contém numerosas ligações duplas. [7]

Durante décadas, cientistas teorizaram a potencial existência do grafeno, material esse que provavelmente foi produzido acidentalmente em pequenas quantidades durante muito tempo, por meio do uso de lápis e outras aplicações semelhantes de grafite. Em 2004, o grafeno foi redescoberto, isolado e investigado na Universidade de Manchester, por Andre Geim e Konstantin Novoselov, os quais receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010. [7]

O grafeno tornou-se um nanomaterial valioso e útil, devido à sua resistência à alta tração, condutividade elétrica, transparência e também por ser o material bidimensional mais fino que há conhecimento. É um condutor transparente e flexível que possui diversas aplicações em materiais e dispositivos, tais

como células solares, telefones, dispositivos de circuitos fotônico etc. [7]

O método de Hummer também pode ser utilizado para a obtenção do Óxido de Grafeno (GO). Nesse sentido, é possível obtê-lo a partir da ação dos fortes agentes oxidantes citados anteriormente sobre o grafite, os quais funcionalizam ele e facilitam o processo de esfoliação para obter o grafeno. Além disso, por possuir características como ser facilmente dispersado em diferentes solventes e possuir sua condutibilidade elétrica facilmente manipulada, o GO se mostrou versátil e é utilizado em diversas aplicações, tais como a proteção de instrumentos sensíveis contra danos induzidos por laser, drug delivery e um método escalonável de produção de grafeno. [1][2]

O GO pode ser alterado de muitas maneiras, cada qual gerando um composto com características diferentes e apropriadas para a resolução de um problema. Para enfatizar isso, a fim de melhorar a adsorção de diferentes metais e compostos orgânicos, é possível citar algumas das funcionalizações responsáveis por essa característica, tais como o Amino Óxido de Grafeno (GONH₂), o composto entre Óxido de Grafeno e de Zinco (GO/ZnO) e o bio-adsorvente composto da junção de Alginato de Sódio (SA), Hidroxietilcelulose (HEC) e GO (SA-HEC/GO), os quais são usados para adsorver metais de transição (como Chumbo e Cobre) e o composto orgânico Violeta de Genciana (CV), respectivamente. [3]

Além disso, é importante ressaltar que a adsorção é um processo responsável pela transferência de uma molécula em fluído à superfície de um material sólido (adsorvente), o qual é resultado da ação de forças intramoleculares nessa superfície. [5]

A água é um recurso primário para a sobrevivência humana, para a produção e para o equilíbrio do ecossistema terrestre como um todo. Todavia, a poluição da água é um problema que vem se agravando ao longo das últimas décadas devido a diversos motivos e, dentre os poluentes principais, alguns metais de transição (hodiernamente chamados de metais pesados) são frequentemente encontrados. Essas substâncias provem naturalmente ou da ação humana, são tóxicas, é comum achá-las em concentrações acima do permitido em corpos de água na superfície, não são biodegradáveis, sofrem o processo de bioacumulação e podem ser causa de doenças como o câncer e a Alzheimer. [4]

Por fim, é importante ressaltar que diversos métodos estão sendo testados e utilizados para remover poluentes, como os metais de transição citados, da água, tais como a redução eletroquímica, a biossorção e a adsorção. [6]

Objetivos

Tendo em vista os conceitos até aqui apresentados, o presente trabalho possui dois objetivos.

O primeiro objetivo é o de sintetizar o Óxido de Grafeno pelo método Hummers e caracterizar as características físico-químicas do GO obtido com diferentes técnicas.

O segundo objetivo é o de verificar a possibilidade e capacidade de adsorção de metais de transição em solução aquosa do Óxido de Grafeno funcionalizado com Citrato de Sódio (GO-C).

Materiais e métodos

O óxido de grafeno foi obtido por meio da modificação do método de Hummers, com base no artigo “Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles”[13]. Para isso utilizamos:

- 0,5 g de grafite;
- 0,375 g de NaNO₃;
- 2,25 g de KMnO₄;
- 17 g de H₂SO₄.

Iniciamos a prática colocamos o Nitrato de Sódio e o Grafite submersos em gelo dentro de um balão volumétrico. Adicionamos o ácido sulfúrico, enquanto o balão era agitado por agitador magnético com uma barra magnética(peixinho), isso porque como o grafite é uma substância magnética, precisávamos uniformizar a distribuição dos agentes oxidantes entre as camadas do grafite. Durante uma hora fomos adicionando o permanganato de potássio, com intervalos de cinco minutos. A reação é muito exotérmica e libera muita energia, isso devido ao KMnO₄. Por conta disso, a presença de gelo durante o processo era muito importante, para não deixar a solução aquecer.

Para realizar o processo de funcionalização do óxido de grafeno, era necessário retirar todo o meio ácido e outros reagentes (como o KmnO₄ e o NaNO₃) presentes na solução para que o material ficasse livre de impurezas, que poderiam prejudicar

a performance da amostra, e então assim, pudéssemos utilizá-lo em segurança.

Para isso, realizamos o método de diálise. O saco utilizado para o método é uma membrana semipermeável que separa as em uma substância por meio do tamanho das estruturas, portanto o fluxo das substâncias de um lado para o outro depende da pressão osmótica.

No processo, colocamos em torno de 300 ml de água para realizar a diálise e emergimos o saco de diálise até ferver. Em seguida, retiramos ele da água e lavamos com água destilada.

Em paralelo, retiramos um pouco do sobrenadante da solução de $MnCl_2$ e após isso, dividimos em 2 falcons e centrifugamos durante 15 minutos a 5000 RPM em 20°C, para que fosse possível retirar o restante do sobrenadante.

Adicionamos água destilada em um dos falcons e homogeneizamos utilizando o vórtex e o agitador ultrassônico. Quando a solução estava homogênea, a transferimos para o saco de diálise. Agitamos o experimento no agitador, dentro de um recipiente com aproximadamente 1600 ml de água destilada a 200 RPM durante uma semana, enquanto era monitorada por um Arduino, o qual tinha a função de monitorar o pH da água, a fim de indicar o momento ideal para a troca da água, já que o saco de diálise deve ser usado numa faixa de 5 até 9 de pH. Para isso, foi utilizada a placa ESP WROOM 32, conectada a um sensor de pH DFrobot de maneira semelhante à [9] e os dados recebidos foram enviados para o ThingSpeak, sistema de nuvem, a fim de monitorar os resultados fora do laboratório. Infelizmente, após a configuração ser feita, foram verificados valores de pH distintos dos que deveriam aparecer em testes com amostras padrão de pH 4, 7 e 10, o que incapacitou o uso do sensor disponível.

Após essa etapa, misturamos 2 gramas de citrato de sódio com 160 ml de água destilada, e colocamos no agitador até a dissolução ficar completa. Adicionamos 30 mg de GO até formar uma suspensão homogênea. Em seguida, preparamos outra solução com 1 ml de TEOS e 10 ml de etanol. Fomos colocando a segunda solução na primeira durante uma hora, enquanto ela estava no agitador em uma temperatura de 60°C.

Em seguida, fizemos uma separação por centrifugação e depois retiramos o sobrenadante. Misturamos 3 gramas de sulfato de níquel hexahidratado com 70 ml de água ultrapura do tipo

1, e solubilizamos por meio de agitação. Misturamos o GO-C concentrado com a solução de níquel, homogeneizamos e centrifugamos, para que fosse possível analisar se houve ação do óxido de grafeno com citrato de sódio sobre o níquel.

Resultados

A microscopia óptica funciona a partir da incidência de luz em amostras preparadas em lâminas finas e transparente, assim a luz que é refletida pela amostra e passa pelas lentes do equipamento permitem a formação de imagens das amostras. Nesse sentido, é possível determinar a quantidade de camadas existentes no GO, onde cada camada absorve cerca de 2.3% da luz incidente, pela comparação entre a quantidade de luz absorvida pela amostra com a do ar. [8]

Sendo assim, foram geradas 4 imagens a fim de determinar a presença de GO e em quantas camadas estaria presente, das quais a Figura 1 ilustra uma visão geral da amostra utilizada para caracterização com grande aglomerado do material e alguns flakes pequenos espalhados.

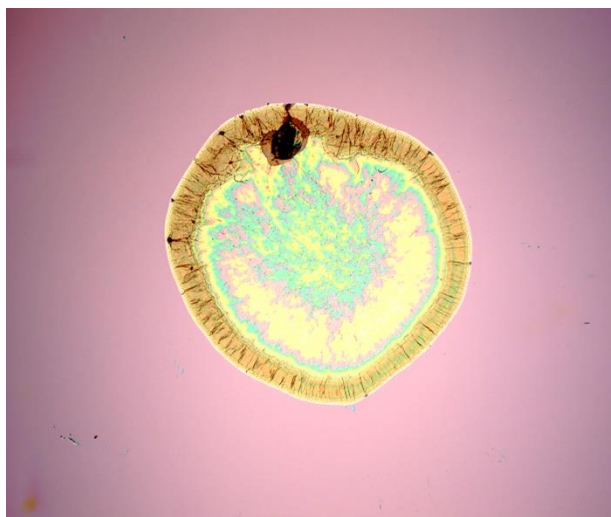


Figura 1: Amostra de Óxido de Grafeno observada em lente com aumento de 5 vezes

A partir dessa visão geral, foram escolhidas três regiões de interesse, as quais foram trabalhadas no software ImageJ para estimar a quantidade de luz absorvida. Tal estimativa é feita pela divisão entre a amplitude pela máxima reflectância como exemplificado na Figura 3, onde o traço amarelo é amplitude e a máxima reflectância é o pico do espectro do flake 1, presente na Figura 2. Assim, o

flake 1 possui amplitude de 9.58 e máxima reflectância de 172.314, o que resulta em cerca de 5.56% de luz absorvida, ou seja, o flake 1 possui duas camadas de grafeno.



Figura 2: Flake 1 observado em lente com aumento de 50 vezes.

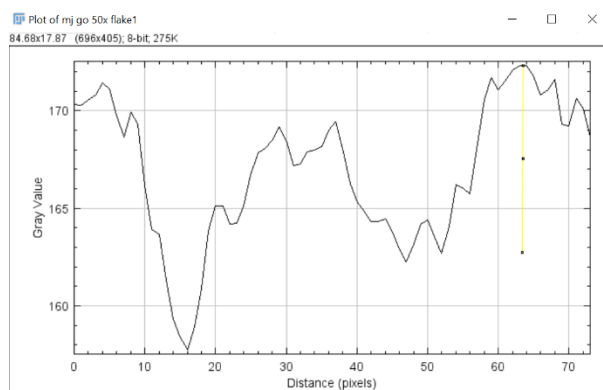


Figura 3: Espectro de reflectância do flake 1.

O processo feito com o flake 1 foi repetido com os flakes 2 e 3, Figura 4 e Figura 6, respectivamente. Para isso, foram usados os espectros de cada flake, Figura 5 e Figura 7, respectivamente. Assim, foi possível concluir que o flake 2 possui duas camadas de GO e o flake 3 possui três camadas.



Figura 4: Flake 2 observado em lente com aumento de 50 vezes.

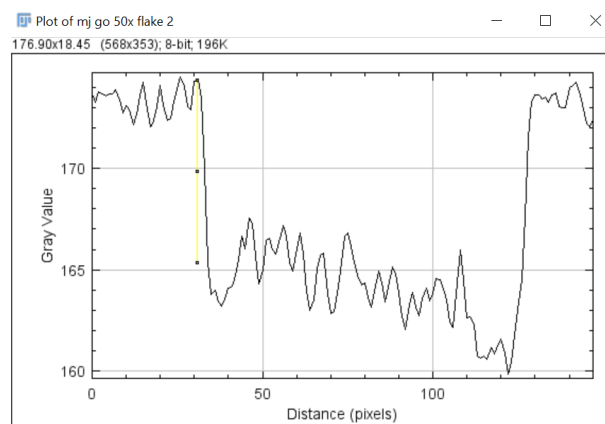


Figura 5: Espectro de reflectância do flake 2.

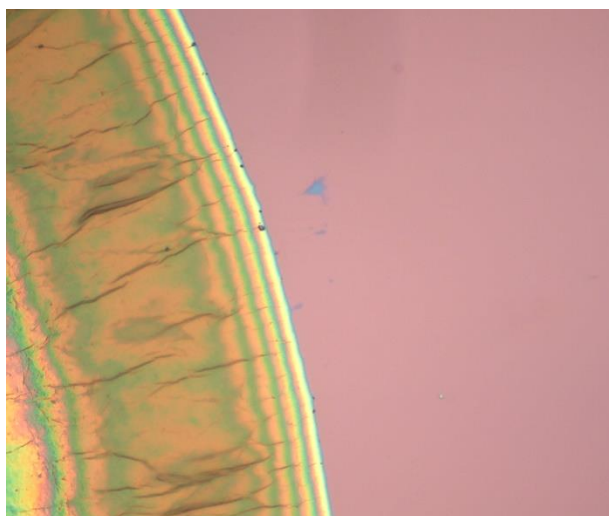


Figura 6: Flake 3 observado em lente com aumento de 50 vezes.

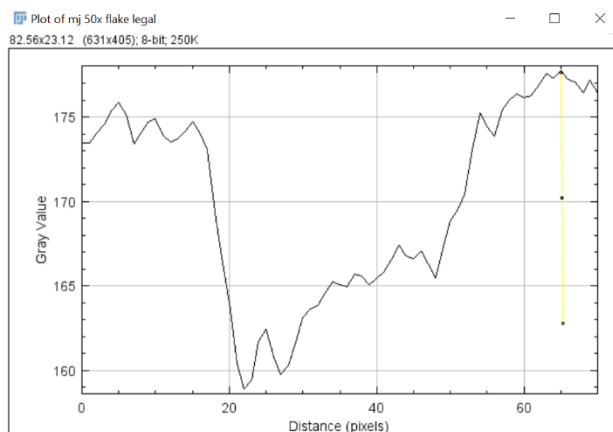


Figura 7: Espectro de refletância do flake 3.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que analisa como as amostras refletem ou transmitem as ondas na faixa do infravermelho (IR), onde a energia do IR causam transições vibracionais. Portanto, o resultado da técnica é um espectro de transmissão ou absorção de cada número de onda nessa faixa, que depende da quantidade de cada ligação química existente na amostra.

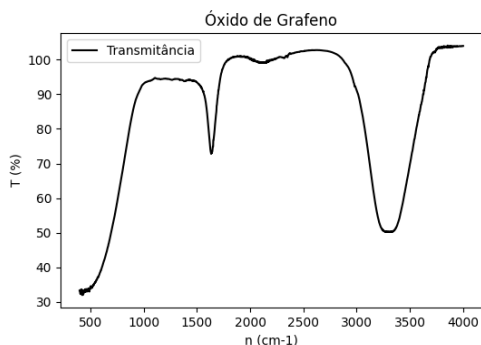


Figura 8 8: Espectro FTIR do Óxido de Grafeno.

Pode-se observar dois picos, dos quais o menor (número de onda entre 1600 e 1800 cm^{-1}) pode corresponder a dupla ligação entre carbono e oxigênio, que estão presentes no óxido de grafeno. Além disso, o maior (número de onda entre 3000 e 3500 cm^{-1}) provavelmente corresponde ao grupo hidroxila da água.

O Raman, assim como o infravermelho, é um tipo de transição vibracional de energia, mas se difere no efeito físico, já que o espectro é obtido a partir da detecção dos fótons inelasticamente espalhados pelas amostras que possuem frequência diferente dos incidentes (Espalhamento Raman), os quais são presentes em menor quantidade que os de

frequência igual (Espalhamento Rayleigh) e funciona em algumas faixas no espectro eletromagnético. Dessa forma, a espectroscopia Raman é capaz de fornecer detalhes sobre as ligações químicas da amostra. [10].

Nesse contexto, a técnica foi utilizada na tentativa de obter o espectro com os picos característicos das ligações presentes no Óxido de Grafeno. Entretanto, ao realizar a análise, não foi possível detectar esses picos, como pode-se visualizar na Figura 9. Isso aconteceu, provavelmente, por causa da fluorescência de moléculas presentes na amostra, a qual é muito mais intensa que o Espalhamento Raman e é detectável pelo equipamento. [11]

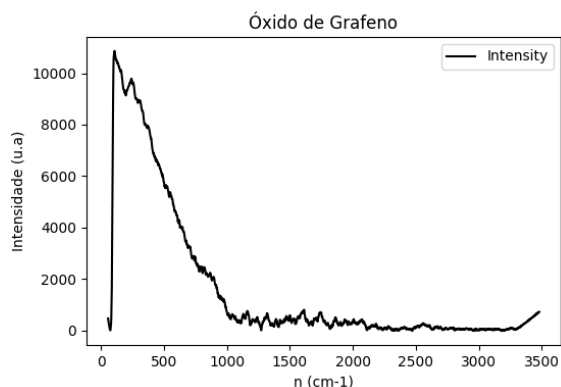


Figura 9 9: Espectro Raman do Óxido de Grafeno.

O espectrofotômetro é comumente usado para medição de refletância de soluções, sólidos transparentes ou opacos [12]. Foi utilizado 11 micro poços da microplaca presente no aparelho, para que fosse feita a curva de calibração da solução de sulfato de níquel. Utilizamos também um micro poço para que fizéssemos a comparação de solução após a limpeza feita pelo óxido de grafeno funcionalizado com citrato de sódio. Os resultados nos mostraram que houve uma leve adsorção de níquel pelo GO-C, que possivelmente teria sido melhor se tivéssemos misturado os dois componentes por mais tempo antes de centrifugarmos. A concentração de sulfato de níquel na água, após a aplicação do adsorvente, diminuiu em cerca de 3% em relação ao micro poço com 100% da concentração inicial.

Conclusão

O óxido de grafeno modificado com citrato de sódio foi utilizado na tentativa de remover sulfato de níquel em solução com água. Além disso, foi caracterizado antes da adsorção através de microscopia óptica, FTIR e Raman. O GO-C modificado demonstrou uma leve capacidade de adsorção, que pode ter sido afetada pelo pouco tempo de agitação na última etapa do experimento. O processo de adsorção é uma reação endotérmica e espontânea. Em conclusão, não foi possível demonstrar a verdadeira capacidade de adsorção do óxido de grafeno funcionalizado com citrato de sódio, mas ainda assim, foi possível obter resultados relevantes, pois apesar de a porcentagem de sulfato de níquel que foi retirada da água ser pequena, o experimento demonstra potencial.

REFERENCES

- [1] Graphenea. (2018, 04 de julho). **Properties and Applications of Graphene Oxide and Functionalized Graphene**. AZoNano. Disponível em: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044>. Acesso em: 18 de outubro de 2022.
- [2] **Graphite Oxide**. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Conte%C3%BAdo_aberto. Acesso em: 21 de outubro de 2022.
- [3] Abd-Elhamid, A.I., Elgoud, E.M.A., Emam, S.S. *et al.* **Superior adsorption performance of citrate modified graphene oxide as nano material for removal organic and inorganic pollutants from aqueous solution**. *Sci Rep* **12**, 9204 (2022). Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13111-6>.
- [4] Zamora-Ledezma C. et al. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>. Acesso em 20 de outubro de 2022
- [5] **Adsorption**. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption>. Acesso em 21 de outubro de 2022.
- [6] A.I. Abd-Elhamid, H.F. Aly, Hesham A.M. Soliman, Ahmed A. El-Shanshory, **Graphene oxide: Follow the oxidation mechanism and its application in water treatment**. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 265, 2018, Pages 226-237, ISSN 0167-7322. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.127>. Acesso em: 20 de outubro de 2022.
- [7] **Graphene**. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>. Acesso em: 20 de outubro de 2022.
- [8] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NM, Geim AK. **Fine structure constant defines visual transparency of graphene**. *Science*. 2008 Jun 6;320(5881):1308. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1156965>. Acesso em: 20 de outubro de 2022.
- [9] **pH meter Arduino, pH Meter Calibration, DIYMORE pH Sensor, pH Sensor Arduino Code, pH of liquids**. Publicado pelo canal Electronic Clinic. 2020. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=zUEl3Y3yKL4>. Acesso em: 22 de agosto de 2022.
- [10] Nakamoto, John Wiley & Sons. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinatio Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. Volume 6. Wiley-Interscience. 2008. K
- [11] ong Wei, Shuo Chen & Quan Liu. **Review of Fluorescence Suppression Techniques in Raman Spectroscopy**. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2005. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10356/107475>. Acesso em: 21 de outubro de 2022. D
- [12] **pectrophotometry**. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry>. Acesso em 21 de outubro de 2022. S
- [13] asukazu Hirata, Takuya Gotou, Shigeo Horiuchi, Masahiro Fujiwara, Michio Ohba, **Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles** *Carbon*. Volume 42, Issue 14, 2004, Pages 2929-2937, ISSN 0008-6223. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.07.003>. Acesso em: 22 de agosto de 2022. M