

# ESTUDO DE ESTABILIZANTES PARA O ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR RADIAÇÃO GAMA.

**Octávio A. B. Brandão, Camila L. da Silva, Raynara M. S. Jacovone, Flávio K.**

**Tominaga, Solange K. Sakata\***

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP, Brazil  
[octavio.brandao189@usp.br](mailto:octavio.brandao189@usp.br) , [\\*sksakata@ipen.br](mailto:*sksakata@ipen.br)

## RESUMO

O estudo do óxido de grafeno (OG) e de nanocompósitos à base do óxido de grafeno mostra-se relevante devido à sua versatilidade em inúmeras aplicações, como na síntese de biossensores e na adsorção de nanopartículas metálicas. Por ser um nanomaterial, há uma grande dificuldade de impedir sua aglomeração em meio aquoso, gerando a necessidade de uma melhor compreensão de sua estabilidade. Este trabalho propõe-se a realizar um estudo da estabilidade do óxido de grafeno reduzido por radiação gama em diferentes dispersões: em meio aquoso básico, em poliacetato de vinil (PVA), propano-2-ol, etileno glicol (EG) e água. Os métodos empregados para a caracterização do óxido de grafeno foram o DRX, FTIR e UV-Vis. Os resultados obtidos na análise dos espectros das amostras irradiadas pelo DRX indicaram que houve a redução nas dispersões com Água, ISO, EG e PVA pelo deslocamento do pico característicos do OG de 10° nestas amostras, corroborado pelo deslocamento do pico da absorvância do UV-Vis para a faixa de 240-270 nm, entretanto a amostra de NaCl não reduziu conforme visto no FTIR. Em meio aquoso houve uma redução na intensidade dos picos indicando a aglomeração do nanomaterial com o decorrer do tempo de análise. O uso dos estabilizantes ISO, PVA e EG melhor minimizaram este processo.

## 1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um nanomaterial bidimensional que atrai inúmeros estudos devido à sua versatilidade para aplicações em diversas áreas graças às suas propriedades únicas na condutividade elétrica, térmica, e na resistência mecânica [1-3]. Entretanto, este material possui uma péssima dispersão em meio aquoso devido ao seu caráter fortemente hidrofóbico, [4] o que limita sua aplicabilidade, por exemplo, em meios biológicos, e torna sua síntese mais complicada [5].

O uso do óxido de grafeno (OG) é recorrente pois, por possuir funções oxigenadas, aumenta sua hidrofiliabilidade e pode servir como sub-etapa para a síntese do grafeno, uma vez que permite métodos de esfoliação ultrassônica do óxido de grafite em meio aquoso, gerando

monocamadas características do grafeno [6]. Note que estas funções acarretam novas propriedades, já que podem servir para capturar nanopartículas metálicas em suspensão aquosa [7], por exemplo, além de permitirem a funcionalização com biocompostos e também tornar o material melhor biocompatível [8].

Entretanto, o processo de oxidação do grafeno acarreta a diminuição das ligações  $sp^2$  que são responsáveis por boa parte das propriedades, já citadas, portanto, o processo de redução do OG faz-se necessário como forma de produzir um material que possua parte da hidrofiliabilidade do OG e parte das propriedades físico-químicas do grafeno.

Existem vários meios de reduzir o OG para um óxido de grafeno reduzido (r-OG) como através da redução térmica, redução química, por intermédio de foto-catalizadores, dentre outras formas [6], entretanto são processos demorados, com um grande uso de energia ou reagentes tóxicos, além de difícil manuseio.

Uma forma de contornar estes empecilhos é utilizar radiação ionizante para a redução do OG através das espécies radicalares liberadas com a radiólise da água [9], tornando a síntese mais barata, rápida e sem o uso reagentes tóxicos, apenas dos estabilizantes para impedir a aglomeração do óxido de grafeno reduzido.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a estabilidade e o processo de redução do óxido de grafeno reduzido (r-OG) por radiação gama em dispersões aquosas utilizando como estabilizante a solução de cloreto de sódio (NaCl), propano-2-ol (ISO), etileno glicol (EG), poliacetato de vinílica (PVA).

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Reagentes

Os seguintes reagentes que foram utilizados: grafite em pó (Merck-Millipore), ácido sulfúrico concentrado (Aldrich), nitrato de sódio (Vetec), permanganato de potássio (Vetec), peróxido de hidrogênio (30%, Casas Americana), hidróxido de sódio (Synth), Álcool isopropil (Synth), cloreto de sódio (Dinâmica Química), etileno glicol (Synth), poliacetato de vinílica (Synth).

Todos os reagentes anteriormente citados foram utilizados com o maior índice de pureza o possível.

### 3.2 Vidrarias e materiais

Béqueres, Erlenmeyers, Kitassato, balão de três bocas (250 mL), condensador provetas, termômetros, espátulas, pipetas de Pasteur, agitador magnético, manta de aquecimento, banho ultrassônico, sistema de filtração millipore, tubos específicos para centrífuga.

### 3.3 Procedimento Experimental

#### 3.3.1 Preparação do OG

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir da oxidação do grafite utilizando o método HUMMERS (1958) [10] modificado. Em um balão foram adicionados de 3 g de pó de grafite, 3 g de nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e 140 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), sob agitação

suave e em banho de gelo. Foram adicionados 18 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Posteriormente, 200 mL de água deionizada foram adicionados, gota a gota, e a mistura foi aquecida, sob agitação, a  $100^\circ\text{C}$ . Para finalizar a reação foram adicionados 100 mL de água deionizada e 18 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), e a coloração da mistura passou de marrom para amarelo. O óxido de grafite obtido foi lavado com solução 1M hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), 1M de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), seguidas por centrifugação a 12.000 rpm e o óxido de grafeno foi obtido após a esfoliação utilizando um ultra sonicador por 45 min.

### **3.3.2 Dispersão do OG em meio básico**

Em um balão de três bocas (250 ml), 500 mg de óxido de grafeno foram disperso em 50mL de água, sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 9g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e a solução foi mantida sob agitação durante 4 horas a uma temperatura de  $55^\circ\text{C}$ . Após isto, a solução foi neutralizada com 35 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e, em seguida, o óxido de grafeno foi centrifugado a 12.000 rpm por 15 minutos, etapa repetida por quatro vezes. A seguir, a amostra foi avolumada à 50 mL e guardada sobre refrigeração.

### **3.3.3 Irradiação do OG por Radiação Gama**

Foram preparadas 5 amostras de 40mL de uma solução de óxido de grafeno disperso, concentração de 1mg/mL dispersas em 15 minutos de banho ultrassônico. Em seguida adicionou-se 60 mL de uma solução aquosa 0,1% (M/V) do estabilizante em estudo e mantidas sob agitação por 15 minutos. Após esse período, as amostras foram saturadas com gás nitrogênio por 6 minutos e irradiadas a 80 KGy, protocolo análogo ao desenvolvido pelo Hassan et al. (2018) [9].

Como estabilizantes foram estudados o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), isopropil (ISO), etileno glicol (EG), poliacetato de vinilia (PVA). Na mistura ausente de estabilizante foram adicionados 60 mL de água.

### **3.3.4 Estudo da Estabilidade**

Uma fração de 20 mL de cada uma das 5 misturas, com estabilizante irradiada a 80 KGy, e a amostra da solução dispersa em meio básico não irradiada foram dispersas durante 1 hora em banho ultrassônico. Em seguida, mediu-se a absorbância das amostras em 0 hora (após o banho), e 6 horas da dispersão, protocolo análogo desenvolvida pela OECD Guidelines for the Testing of Chemicals (2017) [11].

## **3.4 Equipamentos e Caracterizações**

### **3.4.1 Reator de Cobalto 60**

O processo de irradiação por radiação gama foi realizado no irradiador de Cobalto 60 do Centro de Tecnologia das radiações (CTR), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

### **3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)**

As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8ADVANCE, no Centro de Combustível Nuclear (CCN), situado no instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

### 3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado para a análise (FTIR) foi o espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier pertencente ao Centro de Tecnologia das radiações (CTR), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

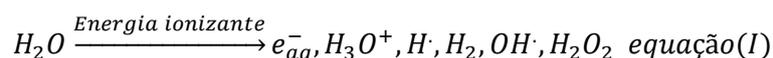
### 3.4.4 Absorbância Do Ultravioleta-Vis (UV-vis)

As análises de espectroscopia no UV-Vis foram realizadas no equipamento Ultrospec 2100 Pro da Amersham Biosciences, equipamento pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Redução do OG via radiação gama

A proposta deste trabalho em reduzir o OG por meio do uso da radiação ionizante e da radiólise da água que libera radicais redutores, elétrons aquosos e peróxidos em solução, entre outros, segue o esquema seguinte:



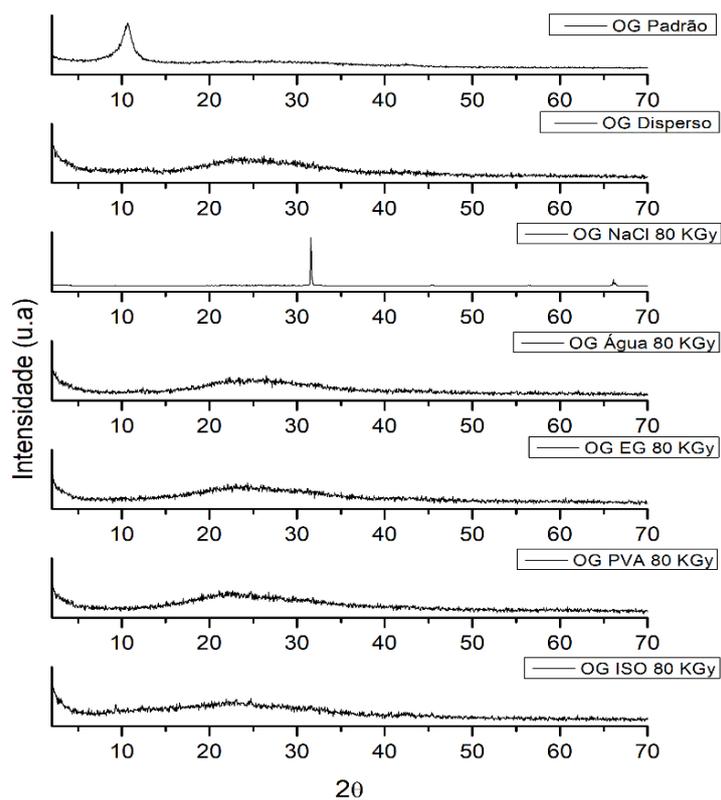
Sendo que o  $H\cdot$ ,  $e_{(aq)}^-$  são espécies que reduzem o OG.

Já a espécie da hidroxila radicalar ( $OH\cdot$ ), que é um subproduto indesejado por ser uma espécie oxidante, deve ser capturado do meio para evitar a oxidação das nanopartículas formadas. Para que ocorra sua captura, usam-se álcoois primários ou secundários como [12-13].

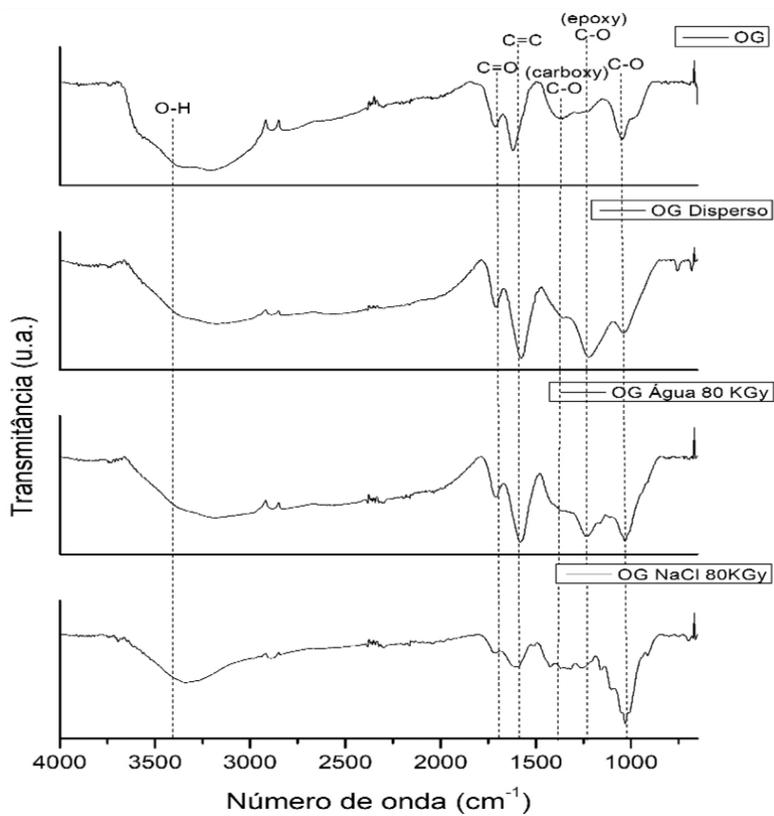
#### 4.1.1 Caracterizações: DRX, FTIR e UV-Vis.

Para avaliarmos se houve a redução do OG pela irradiação de raios gama, foram comparando três técnicas de caracterização, sendo elas a difração de raio-x (DRX), a espectroscopia de infravermelho (FTIR) e a do ultravioleta.

Na figura 1 pode-se ver a comparação entre os difratogramas das amostras de OG irradiadas, com o OG apenas disperso em meio básico, e o OG padrão. Os difratogramas mostram que houve um deslocamento do pico bem definido em  $2\theta=10^\circ$  para um pico ruidoso entre  $25^\circ$  a  $30^\circ$ , comportamento esperado para um processo de redução [9]. Este deslocamento do pico está diretamente ligado ao fato de que a distância interplanar entre as camadas de OG é reduzida à medida que as funções oxigenadas do OG são reduzidas. Sendo assim, o processo da radiólise da água por meio da radiação gama foi eficiente para a redução destas amostras em meio aquoso. Note-se, porém, que a amostra de OG irradiada com cloreto de sódio não permite uma análise por DRX uma vez que, a estrutura cristalina do NaCl acaba mascarando o sinal do OG, por tanto usou-se do FTIR para analisar se houve a redução do OG neste caso (Figura 2).



**Figura 1: Difratogramas das amostras de OG**

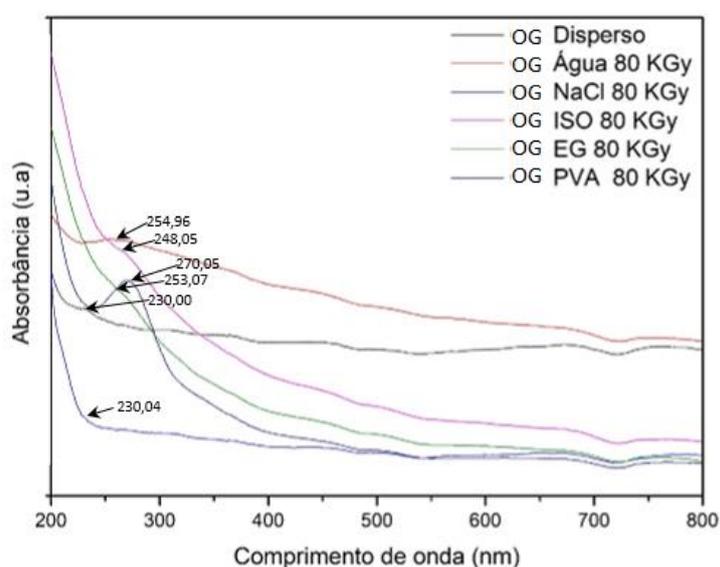


**Figura 2: espectro de FTIR das amostras de OG.**

Na análise da figura 2, qualitativamente pode-se notar que houve uma intensificação em relação a amostra de OG, na banda de absorvância mais ou menos em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , característica de ligações C=C aromática [9] nas amostras de OG Disperso em meio básico e em irradiado com água, corroborando o fato indicado pelos difratogramas (figura 1). Nota-se um encurtamento desta mesma banda na amostra de irradiada com NaCl mostrando que o material não reduziu, provavelmente houve uma competição pelas espécies radicalares entre os íons em solução com o OG.

As amostras com estabilizantes orgânicos, realçariam as bandas características as funções oxigenadas, tornando pouco agregador uma análise por FTIR.

A absorvância do UV-Vis também pode ser usada para averiguar se houve a redução do OG em todos estes casos, uma vez que o pico de absorvância do OG pode indicar se houve uma redução [9/14], como pode-se notar pela figura 3.



**Figura 3: Espectro de absorvância do UV-Vis das amostras de OG.**

Os picos de absorvância estão entre 250-270 nm (tabela 1) o que indica a formação e ligações C=C conjugadas [14], sendo que temos um deslocamento do pico em 230 nm (característico de ligações simples entre carbonos) presente no OG Disperso até o comprimento de onda de

**Tabela 1: Picos de absorvância**

Amostra	Posição do pico
OG Disperso	230
OG Água 80 KGy	255
OG NaCl 80 KGy	230
OG ISO 80 KGy	248
OG EG 80 KGy	253
OG PVA 80 KGy	270

270,05 nm presente no OG irradiado com PVA, como indicado pelo FTIR. A amostra de OG irradiado com NaCl que, pelo espectro de FTIR mostrava uma não redução do OG, foi

confirmada pelo pico da absorvância 230 nm, ou seja, não houve uma redução significativa nesta amostra mesmo após a exposição à radiação gama.

#### 4.2 Estudo da estabilidade

Para o estudo da estabilidade do óxido de grafeno reduzido em função dos estabilizantes foi realizado a comparação da agregação do nanomaterial no tempo inicial (figura 4), quando as amostras foram preparadas e após 6 horas (figura 5), utilizando a espectroscopia de UV vis [11] no comprimento de onda específico para cada amostra tabela 1, comparou-se a absorvância em cada um dos casos como visto na tabela 2.



**Figura 4:** Da direita para a esquerda dispersões antes do banho ultrassônico de OG não irradiado e as dispersões irradiadas de NaCl, Água (disperso), ISO, EG, PVA.



**Figura 5:** Da direita para a esquerda dispersões antes do banho ultrassônico de OG não irradiado e as dispersões irradiadas de Água (disperso), NaCl, ISO, EG, PVA.

**Tabela 2:** Intensidade da absorvância das amostras de OG em função do tempo e o módulo da variação.

Tempo (horas)	Intensidade da absorvância das amostras de OG					
	OG Disperso	OG Água 80 KGy	OG NaCl 80 KGy	OG ISO 80 KGy	OG EG 80 KGy	OG PVA 80 KGy
0 h	1,27	1,13	0,35	2,19	2,36	2,058
6 h	0,95	0,92	0,18	1,98	2,17	1,827
$ \Delta $	0,32	0,21	0,17	0,21	0,18	0,2307

A partir desta análise da tabela 2 pode-se inferir sobre a estabilidade dos sistemas [11], sendo que quanto menor a intensidade maior a aglomeração da nanopartícula. O NaCl foi o estabilizante que menos contribuiu possivelmente devido ao salting-out, ou seja, pode ter ocorrido a exclusão do OG da fase aquosa devida a uma preferência na solvatação dos íons liberados pelo sal.

É digno de nota que, quanto menor a diferença entre as intensidades, maior a estabilidade. Dito isto, a ordem crescente de dispersão do OG foi nos seguintes estabilizantes de PVA, ISO e EG, em relação a solução de OG irradiada apenas com água.

É importante explicitar que o r-OG passa por uma estabilização, possivelmente por um mecanismo de impedimento estérico, pois a molécula do PVA, sendo um polímero longo, interfere fisicamente no processo de aglomeração do r-OG. Já no caso do ISO e do EG a estabilização do r-OG é possivelmente ocasionada devido à presença dos grupos OH, justificando um melhor desempenho do EG, em relação ao ISO, já que este possui mais grupos de OH em sua composição.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante o exposto, é possível inferir que a redução do óxido de grafeno em 80kGy, pelos elétrons aquosos, e hidrogênios radiculares, obtido da radiólise da água, reduziram as amostras de OG com água, ISO, EG e PVA pelo DRX, Uv-vis e FTIR. Note-se, entretanto, que a solução irradiada com cloreto de sódio não reduziu.

Quanto à estabilidade das misturas que foram irradiadas, é notório realçar que a solução de cloreto de sódio demonstrou-se como péssimo estabilizante devido possivelmente ao salting-out, porém tivemos um crescimento na estabilidade das dispersões preparadas com PVA, ISO, EG, em relação a solução só com água.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedida aos pós-graduandos e ao programa PROBIC/ CNEN pelas bolsas dos alunos de iniciação científica dos alunos Octávio A. B. Brandão e Camila L. da Silva.

## REFERÊNCIAS

- [1] Lee CG, Wei XD, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321(5887):385–8.
- [2] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008;8(3):902–7.
- [3] Orlita M, Faugeras C, Plochocka P, Neugebauer P, Martinez G, Maude DK, et al. Approaching the dirac point in highmobility multilayer epitaxial graphene. *Phys Rev Lett* 2008;101(26):267601.

- [4] Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3 (2), 101–105. doi:10.1038/nano.2007.451
- [5] Z. Tang, L. Zhang, C. Zeng, T. Lin and B. Guo, *So Matter*, 2012, 8, 9214–9220.
- [6] Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010
- [7] Wei Gao, Mainak Majumder, Lawrence B. Alemany, Tharangattu N. Narayanan, Miguel A. Ibarra, Bhabendra K. Pradhan, and Pulickel M. Ajayan *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011 3 (6), 1821-1826 DOI: 10.1021/am200300u
- [8] Yong Liu, Dingshan Yu, Chao Zeng, Zongcheng Miao, and Liming Dai *Langmuir* 2010 26 (9), 6158-6160 DOI: 10.1021/la100886x
- [9] Hassan A. Abd El-Rehim, Ahmed R. Tartour, Green synthesis of water dispersed graphene nanosheets using gamma radiation and natural capping agents, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 153, 2018, Pages 208-213, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.08.027>.
- [10] HUMMERS, W. S.E OFFEMAN, R. E. (1958), “Preparation of Graphitic Oxide”. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339–1339.
- [11] OECD (2017), Test No. 318: Dispersion Stability of Nanomaterials in Simulated Environmental Media, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264284142-en>.
- [12] Liu, X., Zeng, G., Jiang, S., 2016. One-step synthesis of CdS-reduced graphene oxide composites based on high-energy radiation technique. *Radiat. Phys. Chem.* 119, 24-28.
- [13] LEE, SEUNG JUN, et al. “Synthesis of Nickel Nanoparticles Using Electron Beam Irradiation.” *Journal of Magnetism*, vol. 20, no. 3, The Korean Magnetism Society, Sept. 2015, pp. 241–245. Crossref, doi:10.4283/jmag.2015.20.3.241.
- [14] Lin, YC., Cao, Y., Jang, JH. et al. *J Therm Anal Calorim* (2014) 116: 1249. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3545-x>.