

ESTUDO DE ESTABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE MAGNETITA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO SINTETIZADOS VIA FEIXE DE ELÉTRONS

**Camila L. Silva, Flávio K. Tominaga, Raynara M. S. Jacovone, Octávio A. B. Brandrão,
Solange K. Sakata**

Centro de Tecnologia das Radiações- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brazil
camilalucasdasilva@gmail.com, sksakata@gmail.com

RESUMO

O óxido de grafeno é um dos precursores do grafeno e apresenta em sua superfície vários grupos funcionais oxigenados que conseqüentemente possui dispersibilidade em diversos solventes polares, o que lhe proporciona alta competência para em diversas aplicações. Este nanomaterial possui excelentes propriedades físico-químicas, como estabilidade mecânica, mobilidade elétrica, condutividade térmica. A solubilidade pode ser aprimorada por meio da formação de uma barreira estérea quando disperso em água, que causa então a diminuição das interações eletrostática entre as partículas. Diversos metais têm sido incorporados a nanocompósitos a base de grafeno. A síntese de nanocompósitos de óxido grafeno/magnetita tem sido estudada devido ao aumento das propriedades magnéticas, catalíticas e da biocompatibilidade. Este trabalho tem como finalidade avaliar a estabilidade de nanocompósitos magnéticos de óxido de grafeno obtidos através da irradiação com feixes de elétrons. Os nanocompósitos foram irradiados em um acelerador de elétrons em diferentes doses (20, 40 e 80 kGy). Os métodos de caracterização usados foram espectrofotometria UV/VIS e potencial zeta (ζ). Nas análises de UV/VIS foi observado o pico padrão de absorção na região de 230nm, o que confirma a existência de ligações C=C. As análises do potencial zeta foram realizadas nos pH de 4, 7 e 9 e a maior estabilidade foi obtida em pH 7 nas amostras irradiada a 20 kGy e 80 kGy.

1. INTRODUÇÃO

Óxido de grafeno (OG) obtido através do exfoliação do óxido de grafite, e consiste em uma única folha formada por um arranjo de átomos de carbono e vários grupos funcionais oxigenados, o que lhe fornece uma boa solubilidade e estabilidade em suspensão aquosa [1-3].

Por conta da elevada área superficial do OG, se viu interessante a busca de possíveis formas de funcionalização com nanopartículas metálicas [4-5], como a magnetita, na intenção de aprimorar as propriedades físico químicas e possibilitar seu uso em áreas tecnológicas e biomédicas [6]. Além disso, o OG tem sido considerado como um nanomaterial com e potencial para a imobilização de nanopartículas, pois os grupos funcionais oxigenados atuam como sítios de nucleação de íons metálicos. Assim, as nanopartículas imobilizadas não só impedem a agregação de grafeno, mas também melhoram a atividade catalítica total devido à forte interação sinérgica [7].

A estabilidade depende de fatores como a concentração do nanomaterial e as interações das partículas em suspensão, portanto para isso o experimento de estabilidade é realizado em diferentes pH. O efeito na carga da superfície das nanopartículas afeta nas interações eletrostáticas [8]. Se a polaridade da superfície for de forças repulsivas, a estabilidade da dispersão é maior em consequência do aumento do tempo para que o sistema entre em equilíbrio e os nanomateriais fiquem aglomerados.

A radiação ionizante tem demonstrado uma interessante alternativa tanto para a síntese de nanopartículas [9], quanto para a incorporação de metais [10], uma vez que essa tecnologia apresenta vantagens como o não uso solventes tóxicos, curto tempo de duração, a não-geração de resíduos químicos tóxicos e nem de subprodutos [11]. O objetivo deste trabalho é o estudo da estabilidade em dispersão aquosa de nanocompósitos de magnetita/óxido de grafeno sintetizados por meio da irradiação com feixe de elétrons. O experimento foi realizado em diferentes dosagens de radiação e a estabilidade foi avaliada em diferentes pH.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Grafite em pó (99,9% de pureza), ácido sulfúrico (95-97%) (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$), sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), foram obtidos da Merck. Permanganato de potássio ($KMnO_4$), Hidróxido de sódio ($NaOH$) foram obtidos da Synth.

Ácido clorídrico (HCl) e álcool isopropílico (C₃H₈O) foram da marca Neon, e a solução de amônia (NH₄OH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foram obtidos da Casa Americana.

2.2. Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno(OG) foi obtido pelo método de Hummers modificado [12]. Foi preparada uma solução com 3g de grafite, 3g de nitrato de sódio e 40mL de ácido sulfúrico concentrado. Foram adicionados 13,5g de permanganato de potássio lentamente. Um volume de 240mL de água deionizada foi gradualmente adicionado e o sistema é transferido para uma manta pré-aquecida e mantido sob agitação e temperatura controlada. Ao final da reação, foi adicionado lentamente peróxido de hidrogênio com a solução em agitação. A solução foi deixada em repouso *overnight*. Em seguida o OG foi lavado com ácido clorídrico e hidróxido de sódio, e centrifugadas a 12.000 rpm. Ao final, a solução obtida é então despejada em placas de petri e deixadas para descansar até a ocorrer a formação de filmes.

2.3. Síntese do nanocomposito de magnetita/óxido de grafeno via feixe de elétrons

Inicialmente 48mg de óxido de grafeno foram dispersos em água deionizada e após a esfoliação e ajustado para pH=11 com uma solução de hidróxido de amônio 30%, sob agitação. À mistura foi adicionado lentamente uma solução contendo 80mg de FeSO₄.7H₂O, e em seguida as amostras foram submetidas a irradiação em uma bandeja nas doses de 20, 40 e 80 kGy e a uma taxa de dose de 10 kGy/s em um acelerador de elétrons (Dynamotron Inc., 37.5 kW, E=1,5 MeV, 25 mA). O processo foi concluído com a realização da lavagem das amostras e seco a temperatura ambiente.

2.4. Caracterização por espectrofotometria (UV-VIS)

O método consiste em medir a quantidade de luz que um material é capaz de absorver. Para isso é feita a comparação entre os valores da intensidade de luz que foi incidida no material com a luz transmitida. Cada grupo funcional apresenta um comprimento de onda específico é possível assim avaliar sua concentração em solução.

O equipamento utilizado foi da Amersham Biosciences, modelo Ultrospec 2100 pro, localizado no Ipen, no Centro de Biotecnologia. As amostras foram analisadas numa faixa de 200nm até 800nm, com concentração de 1mg/mL e a solução branco foi usada água deionizada do sistema Milli-Q.

2.5. Potencial zeta

O potencial zeta é um indicador de estabilidade de nanopartículas em suspensões. Nanopartículas apresentam cargas superficiais em meio aquoso e dependendo da natureza delas pode ocorrer uma repulsão o que levará a dispersão, ou em uma atração, na qual ocorrerá a aglomeração e/ou precipitação das nanopartículas.

As interações eletrostáticas resultarão em um potencial. Quanto maior esse potencial prevaleceram as forças repulsivas e conseqüentemente a suspensão está mais estável, ou seja, dispersa.

As análises foram realizadas de um equipamento para medição de potencial zeta da Anton Paar, modelo Lifesizer 500. Os valores para a indicação de estabilidade da suspensão são superiores a +30mV ou inferiores a -30mV [13].

2.6. Estudo de estabilidade

O estudo da estabilidade foi realizado com base no protocolo do Conselho da OECD [14] com modificações. O experimento foi conduzido em meio ácido (pH=4), meio neutro (pH=7) e meio básico (pH=9) afetando assim sua absorvância. A determinação da estabilidade da dispersão foi feita com a realização da medida da absorvância em 230 nm nos tempos 0h e 6h.

De acordo com o protocolo utilizado, é esperado que a concentração das nanopartículas não varie com tempo, o que significaria a sua estabilidade. Os experimentos foram realizados em triplicata em duas etapas:

1. O experimento preliminar consistiu numa comparação rápida, as medidas da concentração da amostras foi realizadas em dois tempos: no início (0h) e após 6h.
2. No experimento estendido foi realizado uma comparação longa, as medidas das concentrações foram realizadas nos tempos de 0h, 1h, 3h, e 6h.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterizações

3.1.1 Análise da absorvância em diferentes doses de irradiação por feixe de elétrons

A espectrofotometria (UV-VIS) foi realizada para verificar se houve a redução do OG. Foi observado nas amostras de OG, MOG 40 kGy e MOG 80 kGy, a formação de bandas de absorvância, ou bandas plasmônicas, característicos no comprimento de onda de cerca de 230 nm (conforme a figura 1). O que significa que houve um aumento das ligações C=C, restaurando assim as interações π - π . Na amostra de MOG 20kGy houve um deslocamento do pico de absorção para 237 nm, indicando uma pequena redução do MOG.

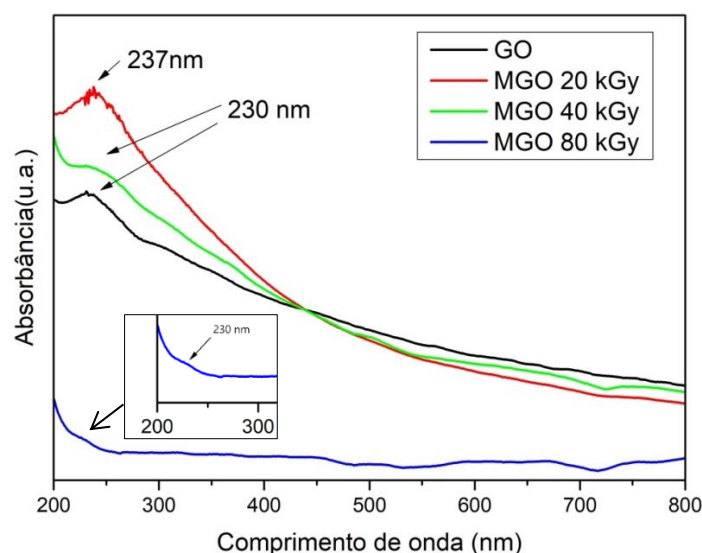


Figura 1: Espectrofotometria (UV-VIS) das amostras OG, MOG 20 kGy, MOG 40 kGy e MOG 80 kGy.

3.2. Estudo da estabilidade

A estabilidade foi estudada a partir da dispersão do nanomaterial em solução aquosa, avaliando o comportamento de agregação. As amostras foram feitas em triplicatas para obtenção de melhores resultados. Os experimentos preliminares foram feitos com as amostras com o pH 7 (Figura 2 e 3) nos tempos de 0h e 6h. Foi possível verificar alterações na coloração dos sobrenadantes retirados das soluções durante o tempo 0 e 6h dos nanocompósitos MOG 40 kGy, indicando que o material sofre aglomeração. Para as amostras MOG 20 kGy e 80 kGy foi observado pouca alterações nos tempo de 0 e 6 h.

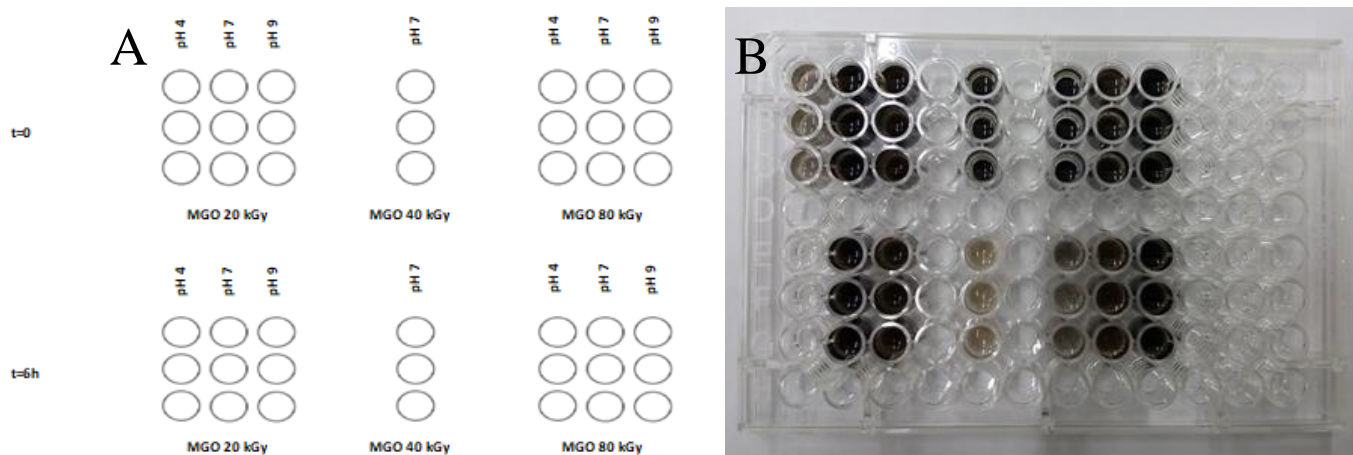


Figura 2 (A) Detalhamento do esquema experimental e (B) Esquema experimental para estudo do comportamento de aglomeração de nanomateiras em determinados pH.

O experimento estendido foi feito para confirmação dos resultados obtidos no experimento preliminar em diferentes tempos (0 1, 3 e 6h). As figuras demonstraram que as amostras MOG 20kGy (Figura 3) e MOG 80kGy (Figura 4) em pH 4 apresentaram a formação de precipitado e assim evidenciando a instabilidade da solução. A estabilidade das amostras de MOG 20 e 80 kGy em pH 7 e pH 9 mantiveram sua coloração de referência e não apresentaram a formação de precipitado. Esse resultado indica que a solução esteve dispersa e estável.

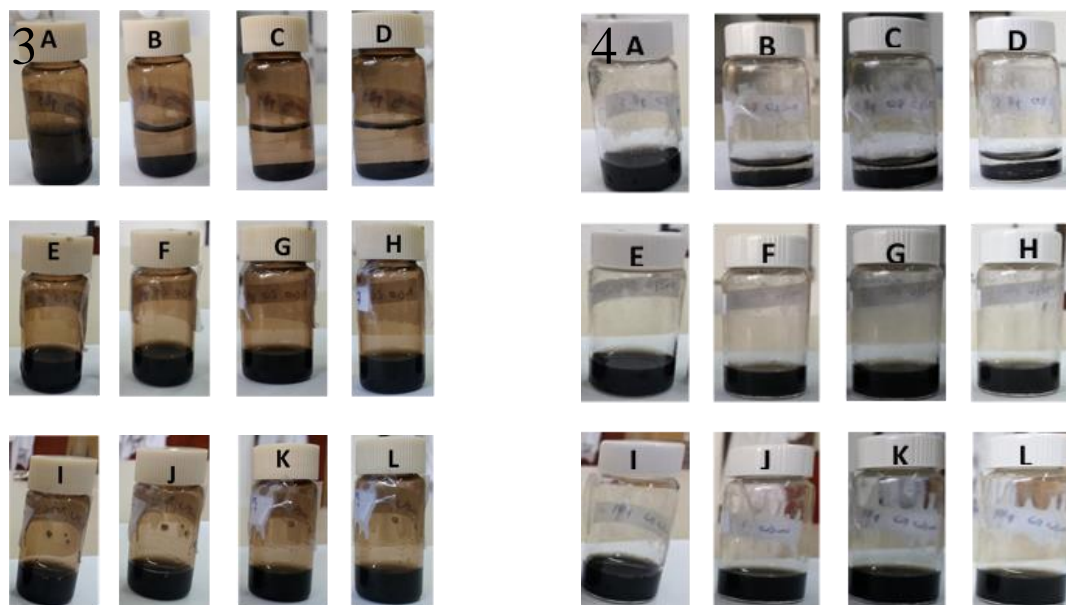


Figura 3: Comportamento de aglomeração da amostra MOG 20 kGy em (A) pH 4 e t=0; (B) pH 4 e t= 1h, (C) pH 4 e t= 3h, (D) pH 4 e t= 6h , (E) pH 7 e t=0, (F) pH 7 e t=1h, (G) pH 7 e t= 3h, (H) pH 7 e t= 6h, (I) pH 9 e t=0; (J) pH 9 e t=1h, (K) pH 9 e t= 6h, (L) pH 9 e t= 6h. Figura 4 Comportamento de aglomeração da amostra MOG 80 kGy em (A) pH 4 e t=0; (B) pH 4 e t= 1h, (C) pH 4 e t= 3h, (D) pH 4 e t= 6h , (E) pH 7 e t=0, (F) pH 7 e t=1h, (G) pH 7 e t= 3h, (H) pH 7 e t= 6h, (I) pH 9 e t=0; (J) pH 9 e t=1h, (K) pH 9 e t= 6h, (L) pH 9 e t= 6h.

A Figura 4 demonstra o comportamento das amostras de MOG 20 e 80 kGy avaliadas em diferentes pH (4, 7 e 9), mostrando que as amostras não estão exatamente estáveis. Foi verificada uma redução de 72% em pH 4, 1% em pH 7 e 9% em pH 9 da amostra MOG 20 kGy. Para MOG 80 kGy foi observada redução de 78% em pH 4, 12% em pH 7 e 20% em pH 9. Desta forma, em pH=7 as amostras apresentaram um comportamento excelente de estabilidade, com destaque para a amostra MOG 20kGy que manifestou uma alta estabilidade depois de 6 horas de experimento. Fazendo uma comparação entre as amostras MOG 20kGy e MOG 80kGy fica evidente o comportamento de maior estabilidade da dispersão da amostra MOG 20kGy pelo fato da variação de concentração ser reduzida e a aglomeração é atrasada.

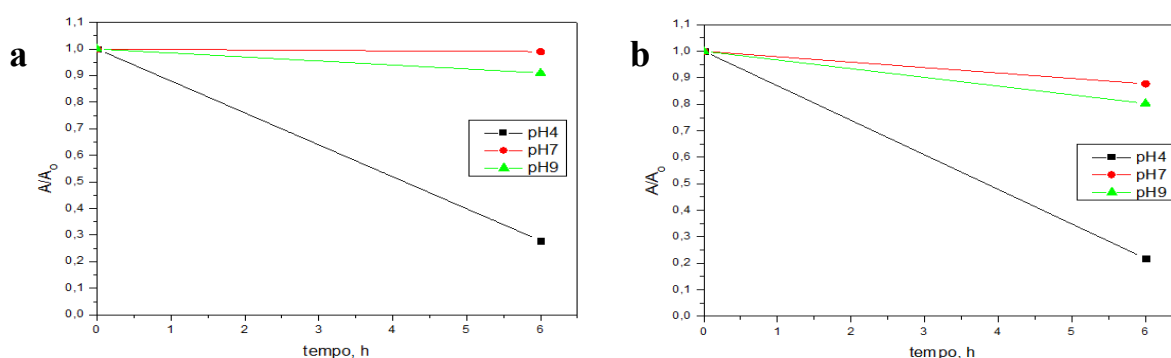


Figura 4: Comportamento de aglomeração das amostras (a) MOG 20kGy e (b) MOG 80 kGy em pH=4, pH=7 e pH=9.

3.3. Análise do efeito do pH na dispersão

A figura 5 mostra os resultados de potencial zeta obtidos das amostras MOG 20kGy e MOG 80kGy em diferentes pH. Foi possível observar que o potencial zeta resultante em pH 7 teve os maiores valores de carga negativa demonstrando que a amostra apresenta maiores estabilidade [15], com -32,5mV para MOG 20kGy e -31,7mV para MOG 80kGy. Já no pH 9, foram marcados valores de -26,5mV para MOG 20kGy e -27,8mV para MOG 80kGy,

mostrando que nesse meio alcalino as amostras perdem sua força de repulsão intermolecular indicando assim a um início da agregação. No pH 4 os valores da carga negativa tem uma variação maior, com -14,9mV para MOG 20kGy e -17,7mV para MOG 80kGy, indicando que as amostras em meio mais ácido tem uma baixa estabilidade, como previsto nos estudos anteriores.

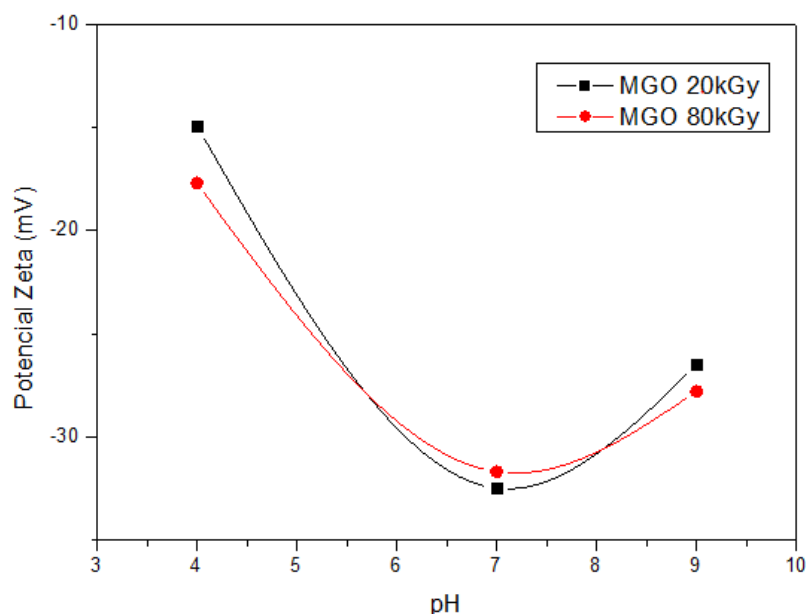


Figura 5: Potencial zeta das amostras MOG 20 kGy E MOG 80 kGy nos Ph de 4, 7 e 9.

4. CONCLUSÃO

Nesse estudo, foi possível verificar que as análises feitas de espectrofotometria (UV-VIS) demonstraram a formação da banda plasmônica característica em 230 nm, que indica a restauração de saturações e interações π - π . No estado inicial, todas as amostras se mostram dispersas, porém com o passar das 6 horas tornou-se nítido que a amostra MOG 20kGy apresentou maior estabilidade. Foi possível observar um repulsão eletrostática das partículas devido ao alto valor de carga negativa obtida, evidenciando que as amostras com pH 7 apresentaram um comportamento estável em dispersão, avaliado pelo potencial zeta. Conclui-se então que as amostras de MOG 20kGy e MOG 80kGy se mantiveram com boa dispersibilidade e estáveis. Mas no entanto, quando se aumenta a alcalinidade ou a acidez do meio, o material possui a tendência a aglomerar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo programa PROBIC/CNEN pelas bolsas de iniciação científica. A Capes e ao CNPq pelas bolsas de pós graduação.

REFERÊNCIAS

1. K. Swarnima, M. Shashank, K.B. Shantanu, "Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene," Journal of Nanoparticles, Volume 2014, pp. 6

(2014).

2. J.S.F. Camargos, A.O. Semmer, S.N. Silva, “Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese,” *The Journal of Engineering Exact Sciences*, Volume 3, pp. 1118-1130 (2017).
3. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, properties, and Applications,” *Advanced Materials*, Volume 22, pp.3906-3924 (2010).
4. X. Huang, F. Boey, H. Zhang, “A Brief Review on Graphene-Nanoparticle Composite,” *Cosmos*, Volume 6, pp.159-166 (2010).
5. M.N.L. Camargo, “Influência do grau de redução do óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido nas suas propriedades eletroquímicas,” 2015, pp. 144, Dissertação (mestrado) - UNICAMP, Campinas (2015).
6. M.C.R. Casanova, “Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis,” 2010. pp. 87, Dissertação (mestrado) - USP, São Paulo (2010).
7. N.A. Zubir, C. Yacou, J. Motuzas, X. Zhang, J.C.D. Da Costa, “Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction,” *Sci Rep-UK*, Volume 4, pp. 4594 (2014).
8. B.I. Toledo, “Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry,” *Environmental Science Technology*, Volume 39, pp. 6246–6250 (2005).
9. A. Abedini, A.R. Daud, M.A.A. Hamid, N.K. Othman, “Radiolytic formation of Fe₃O₄ nanoparticles: influence of radiation dose on structure and magnetic properties,” *PloS one*, Volume 9, pp. e90055 (2014).
10. K. Hareesh, R.P. Joshi, S.S. Dahiwale, V.N. Bhoraskar, S.D. Dhole, “Synthesis of Ag-reduced graphene oxide nanocomposite by gamma radiation assisted method and its photocatalytic activity,” *Vacuum*, Volume 124, pp. 40-45 (2016).
11. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. S.K. SAKATA, SOLANGE K.; SOUSA, T. S. E. ; SOMESSARI, E. S. R.; SILVEIRA, C. G. Incorporação de nanopartículas de metais de transição em compostos à base de grafeno para a formação de um nanocompósito em forma de pó. BR102016016445 15 jul 2016.
12. W.S. Hummers, R.E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.* 80, pp. 1339 (1958).
13. R. J. Hunter, “Eletro kinetics and zeta potencial,” *Foundations of colloid science*, Volume 2, pp. 376-377 (2001).
14. “Test No. 318: Dispersion Stability of Nanomaterials in Simulated Environmental Media,” <https://doi.org/10.1787/9789264284142-en> (2017).
15. “Potencial Zeta,” <http://nanobiotec.iqm.unicamp.br/download/Aula12-09-%20zeta.ppt> (2019).