

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE COMPÓSITO A BASE DE SÍLICA COM ÓXIDO DE GRAFENO

Gustavo Arantes Lorga (IC) e Maura Vincenza Rossi (Orientadora)

Apoio: PIVIC Mackenzie

RESUMO

No presente trabalho o compósito de óxido de grafeno e sílica foi sintetizado *in situ* em condições de bancada pelo método *sol-gel*, com diferentes teores de óxido de grafeno (GO), pelos métodos tanto de catálise ácida, quanto básica. Os compósitos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e sistema de energia dispersiva, bem como microscopia confocal Raman, e suas capacidades de adsorção para o corante azul de metileno foi avaliada. Foi possível obter xerogéis monolíticos macroscópicos de estrutura compacta e uniformes, com uma eficiente combinação entre o nanomaterial óxido de grafeno e a matriz polimérica de sílica, como demonstrado pelo Raman. Os compósitos sintetizados empregando catálise básica mostraram um baixo rendimento em relação aos obtidos por catálise ácida. Os resultados obtidos nos testes de adsorção com o emprego de GO mostrou maior regularidade na eficiência de adsorção e um aumento médio de cerca de 20% quando comparados com o material de sílica pura, além de uma aparente alteração no mecanismo de adsorção, quando submetidos aos modelos de isotermas. Estudos posteriores poderiam ser realizados visando a utilização e o aperfeiçoamento dos métodos empregados no presente trabalho, no desenvolvimento de colunas cromatográficas alternativas ou mesmo na modificação de eletrodos.

Palavras-chave: Compósito. Sílica. Óxido de Grafeno.

ABSTRACT

In this work the composite of graphene oxide and silica was synthesized *in situ* in bench conditions through *sol-gel* method, with various contents of graphene oxide, through the acids and the basics methods of catalysis. The composites obtained was characterized with the techniques of Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive system, as well as Raman confocal microscopy, and its capacities of adsorption for the cationic dye methylene blue was evaluated. It was possible to obtain macroscopic monolithic xerogels with a compact structure and uniform, with an efficient combination between the graphene oxide nanomaterial and the polymeric matrix of silica, as shown in Raman. The composites that was synthesized through basic way of catalysis

presented a low yield compared with the ones obtained through acid way. The results obtained in the adsorption tests to the materials with application of graphene oxide showed a higher regularity in the adsorption efficiency and a demonstrated an average increase of approximately 20% compared to the pure silica material, besides an apparent change in the adsorption mechanism, when submitted to the isotherms models. Further studies could be performed in order to use and improve the methods employed in this work in the development of alternative chromatographic columns or even in the modification of electrodes.

Keywords: Composite. Silica. Graphene oxide.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história da humanidade pode-se traçar uma relação direta entre a emissão de poluentes e o nível de desenvolvimento tecnológico e industrial. Se a tecnologia avançou a passos largos, ainda engatinhamos com relação ao que fazer com os resíduos dos seus processos. Neste campo, os materiais usados como adsorventes se mostram como uma alternativa possível para o tratamento e remoção seletiva de certas espécies em soluções, como, por exemplo, metais pesados e compostos aromáticos (como BTEX). A adsorção se dá como uma interação, da qual se constitui um equilíbrio dinâmico, entre um adsorvente (como por exemplo, carvão ativado) e um adsorvato, sendo este o soluto que se tem interesse em que seja removido de solução. Trata-se de um processo que se dá na interface entre a fase do adsorvente e do fluido no qual se encontra o adsorvato. Têm-se, então, uma ampla gama de fatores que podem influir na eficiência de um adsorvente para determinado soluto (pretendido como adsorvato), tais como área superficial da partícula de adsorvente, natureza da “adesão” –física ou química- do adsorvato ao adsorvente, solvente, pH, temperatura, dentre outras. (IUPAC, 2014) Uma vez removido o material adsorvente, têm-se a remoção do composto nele “aderido” e a purificação da solução.

Gong e colaboradores (2015) relatam a deficiência do tratamento de efluentes que frequentemente apresentam metais pesados e pigmentos, sendo, assim, necessário investigar métodos eficientes para adsorção de ambos. Foram capazes de demonstrar eficiência nessa tarefa ao utilizar areia recoberta com óxido de grafeno (GO) como adsorvente. O GO possui capacidade de dispersar em água, assim a areia foi empregada como substrato com o intuito de diminuir a dispersão do GO em água e aumentar a área superficial do material.

Costa e colaboradores (2008) destacam vantagens nos compostos híbridos organoinorgânicos, cujas características são combinadas dos seus predecessores e cujo componente inorgânico é a sílica, como a capacidade de controlar os processos químicos envolvidos nas reações de gelificação. O método sol-gel para síntese de compostos a base de sílica consiste num método no qual há formação de uma rede polimérica de sílica (fórmula mínima geral, SiO_2) tridimensional produzida e macroscopicamente observável. Adicionalmente, salienta a possibilidade de realizar essa síntese do híbrido através da reação de gelificação, dada pelo processo sol-gel, em uma dispersão do material de caráter orgânico na presença do alcóxido de silício.

O óxido de grafeno obtido a partir do método de Hummers demonstra possuir alto nível de funcionalização predominantemente por meio de grupos alcoóis e epoxys, além de remanescentes regiões cuja hibridização do carbono permanece sp^2 (DIMIEV, 2012). Este

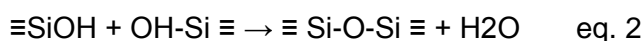
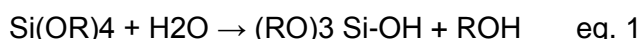
contraste se mostrou influente na adsorção de p-nitrofenol por Fang Liu e colaboradores (2016), no qual é postulado que a adição de óxido de grafeno ao material é capaz de aumentar a área superficial e a intensidade das interações π - π entre o óxido de grafeno e os anéis aromáticos existentes no p-nitrofenol. Rui Shi e colaboradores (2015) destacam que a presença de grupos hidrófilos na estrutura garante, conseqüentemente, a possibilidade de adsorção de substâncias hidrofílicas, polares, pigmentos, íons de metais pesados, aldeídos, ésteres, espécies básicas, dentre outros.

Assim sendo, o presente trabalho tem por objetivo obter compósito de óxido de grafeno e sílica sintetizado *in situ* em condições de bancada pelo método *sol-gel*, com diferentes teores de óxido de grafeno tanto em catálise ácida quanto básica e avaliar sua eficácia quanto adsorvente

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Hintzea e colaboradores (2016) relatam um método bem sucedido para obtenção de um nanocompósito de sílica e GO, empregando uma razão molar de 1:1:0,1, a mesma empregada por Watcharotone e colaboradores (2007) na produção de filmes finos condutores, relativos, respectivamente, a etanol, água e tetrametil ortossilicato.

A reação de gelificação pode ser resumidamente descrita em duas etapas: a hidrólise do ortossilicato de tetra-alquila (equação 1) e a condensação dos grupos Si-OH formados, resultando em uma rede polimérica (equações 2 e 3). (Brinker, 1990)



O uso de diferentes tipos de catalisadores, sendo estes ácidos ou bases, tem papel fundamental no produto da síntese, como destacado por Benvenuti e colaboradores (2009), sendo o produto seco da síntese em meio ácido genericamente dotado de uma matriz compacta e reticulada, possuidora de microporos (2 nm) (PAVAN, 2003); enquanto que na síntese catalisada em meio básico, o produto será um composto com partículas primárias esféricas e constituído por mesoporos (2-50 nm).

Minitha e colaboradores (2017) destacam as características de adsorção do GO e rGO (óxido de grafeno reduzido) com relação ao corante catiônico azul de metileno e ao corante aniônico alaranjado de metila, possuindo o GO uma eficiência de adsorção superior a 90% até

uma concentração de 125 ppm e um tempo ótimo para alcançar o equilíbrio de adsorção de 50 minutos relativo ao azul de metileno.

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente na dissolvido em um fluido é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os modos de adsorção subdividem-se basicamente em dois blocos, sendo estes a do tipo física ou do tipo química. A adsorção física ocorre por interações não-covalentes, do tipo forças de Van der Waals. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A quimissorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual há constituição de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente. (Droguett, 1983; Masel 1996).

Parte fundamental do estudo dos fenômenos de adsorção consiste nas isotermas de adsorção, estas se baseiam nas relações existentes nos equilíbrios entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, sob temperatura constante. O comportamento de cada tipo de mecanismo de adsorção é estudado por meio de modelos matemáticos que correlacionam as concentrações e/ou massas de adsorvente e adsorvato em determinado momento do estudo.

No modelo da isoterma de Langmuir, têm-se, na sua forma linear, a equação:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} K_L} \quad \text{eq. 4}$$

Onde:

Q_e : massa de soluto adsorvido por massa do adsorvente (mg/g); C_e : Concentração de equilíbrio (mg/l); $Q_{m\acute{a}x}$: Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g); K_L : Constante de Langmuir.

A eficiência de um material no que diz respeito a sua qualidade como adsorvente o se relaciona de forma diretamente proporcional ao módulo do $Q_{m\acute{a}x}$, bem como para baixos valores de K_L , sendo ótimo para aplicação em concentrações baixas (Metcalf & Eddy, 2003).

A fim de avaliar o caráter quanto favorável ou desfavorável, pode-se utilizar o parâmetro de R_L . Se o módulo deste for superior a unidade, têm-se um processo desfavorável; se igual a 1, têm-se isoterma linear; se encontrada no interior de 0 a 1, têm-se um processo favorável; se igual a zero, têm-se um processo irreversível. Tal parâmetro é calculado pela equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_{m\acute{a}x}} \quad \text{eq. 5}$$

Já no modelo das isotermas de Freundlich, têm-se, em sua forma de descrição linear, a equação:

$$\ln Q_e = \ln K_{ad} + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{eq. 6}$$

Onde:

Q_e : Massa de soluto adsorvido por massa do adsorvente (mg/g); C_e : Concentração de equilíbrio (mg/L); K_{ad} e n : Constantes experimentais. K_{ad} se relaciona com a capacidade da adsorção do adsorvente, “ n ” correlaciona o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção, sendo que esta será classificada quanto favorável quando o valor de “ n ” se encontrar entre 0 e 10.

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O ácido sulfúrico (P.A.), o etanol absoluto (99,5%), o ácido clorídrico (P.A.) e hidróxido de sódio (microperolado) foram comprados da Casa Americana de Artigos para Laboratórios LTDA. O permanganato de potássio foi obtido da Synth. O tetraetil ortossilicato 99,5% (TEOS) foi comprado da Sigma-Aldrich Inc. Foram utilizados nas etapas de síntese: uma centrífuga FANEM Baby®/Centrifuge Mod 206; Agitador mecânico Quimis e magnético Fisatom 752 A; Banho de ultrassom Cole-Parmer 8891; Estufa de secagem Quimis. Nas demais etapas utilizaram-se ainda: Espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453; Espectro infravermelho com transformada de Fourier IRAffinity-1 Shimadzu; pHmetro DM-22 Digimed; Prensa Shimadzu SSP-10A e bomba de vácuo Fisatom 825; Microscópio Confocal Raman WITEC® Alpha 300R e microscópio eletrônico de varredura e sistema de energia dispersiva JEOL JMS6510.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese e Caracterização do Óxido de Grafeno

Vistos os pontos de interesse nos itens supracitados, propõe-se no presente trabalho primeiramente a obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado, este extensivamente descrito na literatura e essencialmente consistente na oxidação do grafite em meio ácido sulfúrico e permanganato de potássio, seguidos de lavagem do material, esfoliação em meio aquoso por banho de ultrassom e caracterização pelas técnicas de espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman (Raman), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raio X (XDR).

3.2.2 Síntese e Caracterização do Material Compósito

3.2.2.1 Síntese do Material

O compósito foi obtido pela síntese em reator de vidro sob agitação magnética frequente e subsequente adição de etanol absoluto, tetraetil ortossilicato (TEOS) e água em razão molar 1:1:0,1, vide razão de WATCHARONE, 2007, respectivamente, seguindo-se de 200 μL de solução 0,5 mol/L de catalisador, sendo este ou HCl ou NaOH. O compósito foi preparado com teores variando de 0,00% a 0,10% (m/m) de óxido de grafeno, por meio de volumes de suspensão aquosa 3,0 mg/mL, relativo a massa de TEOS adicionada, com subsequente adição de água q.s.p. razão molar estipulado. Após o início da gelificação, a agitação foi desligada e o material deixado em repouso sob capela de exaustão por um dia para digestão. O material foi macerado à pó fino e lavado em papel de filtro com várias porções de água deionizada e etanol, secos sob capela e estufa a 50°C e guardados em dissecador para posteriores caracterizações de MEV, FTIR e Raman.

Aqui se opta por nomear as amostras com diferentes teores de óxido de grafeno com o teor deste empregado na síntese em questão seguida da letra “a” caso a amostra tenha sido obtida por catálise pela via ácida, no caso com uso de ácido clorídrico, ou “b” caso a via de catálise utilizada seja catálise básica, no caso com uso de hidróxido de sódio.

3.2.2.2 Caracterização do Material

3.2.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

Foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aplicação de uma fina camada de ouro sobre a amostra, a fim de melhorar a resolução das imagens, para as amostras de 0,00% a 0,10%. Juntamente foi empregado o sistema de energia dispersiva (EDS) a fim de obter-se a composição elementar das amostras.

3.2.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os Espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos transferindo uma porção do material a ser analisado juntamente a KBr anidro para um cadinho de ágata e macerando-os até “ponto de talco”, sendo transferidos e prensados para formação de pastilha em prensa hidráulica sob vácuo, seguindo-se rapidamente da análise em FTIR, empregando-se uma pastilha de KBr puro como “branco”.

3.2.2.2.3 Microscopia Confocal Raman (Raman)

As análises em microscópio e espectrofotômetro Raman se deram com utilização da linha de laser correspondente a 522 nm (verde). As amostras foram preparadas a partir dos produtos das sínteses nos teores de 0,00% a 0,10% macerando-as em cadinho de ágata até pó fino, sendo transferidas para tubos de ensaio nos quais foram preparadas suspensões em água, das quais 5 μ L foram pipetadas para placas de Si, seguido de repouso sob capela de exaustão para secagem da amostra.

3.2.3 Testes de Adsorção

Para os testes de adsorção foram preparados corpos monolíticos do xerogel, visando uma aplicação prática para o material como adsorvente final. Para tal fim, volumes conhecidos da mistura reacional foram transferidos para “formas”, sendo que o processo de digestão, lavagem e secagem foi repetido para estes, submetendo-os, tanto antes quanto após a adsorção de azul de metileno (MB) à microscopia confocal e espectroscopia Raman. Os testes de adsorção se deram para os corpos preparados com teor máximo de GO, 0,10% e para o “branco”, 0,00%.

Foram realizadas as cinéticas de adsorção, com quantificação do MB por espectroscopia UV-Vis pelo método da Curva Analítica, e comparada a eficiência da adsorção dos corpos antes e após banho em solução aquosa de hidróxido de sódio 3,0 mol.L⁻¹ por um período de 30 horas, visando aumentar a área superficial do compósito e, conseqüentemente, a eficiência de adsorção. Determinado o tempo ótimo para a adsorção, foram realizadas as modelagens de Langmuir e Freudlich.

3.2.3.1 Construção da Curva Analítica para o Azul de Metileno

Soluções de concentração conhecida de azul de metileno (MB) foram usadas para a construção das curvas analíticas, obtendo-se seus espectros eletrônicos com uso de cubeta de quartzo com 1,000 cm de caminho óptico.

3.2.3.2 Estudos Cinéticos de Adsorção

Os estudos de cinéticos de adsorção foram realizados em duplicata com uso de um béquer de 10 ml, empregando-se os corpos monolíticos de xerogel em formato de “pastilha”, preparados como descrito no item 3.2.2. Para todos os testes, duas pastilhas foram imersas em 5,00 ml de solução de MB de concentrações iniciais conhecidas, sob agitação magnética constante, com uso de uma rede metálica de aço-inox. Para realização das medidas, a

agitação magnética foi desligada, uma alíquota das soluções foi transferida para a cubeta de quartzo com emprego de uma pipeta de Pasteur, sendo repostas na sequência ao meio, ligando-se a agitação magnética e dando prosseguimento a cronometragem. A partir dos dados de absorvância obtidos para as diferentes soluções foi possível determinar, com o uso da curva analítica, as concentrações de equilíbrio do MB.

3.2.3.2.1 Estudo Comparativo Entre A Eficiência de Adsorção antes e após Banho dos corpos em solução de NaOH

Tendo em vistas que a adsorção é um processo de superfície e se relaciona de forma diretamente proporcional à área superficial, e sabendo que as bases fortes atacam quimicamente a sílica, constituindo um equilíbrio com o hidrogenossilicato, pensou-se em tratar quimicamente as pastilhas com uso de solução aquosa de hidróxido de sódio por um período de 30 horas, seguidas de lavagem e secagem empregando-se o mesmo procedimento utilizado nas sínteses. Partindo disso optou-se por analisar de um ponto de vista do comportamento cinético a adsorção decorrente da interação entre o material, com teor máximo de GO (0,10%a), e o MB.

3.2.3.2.2 Estudos das Isotermas de Adsorção

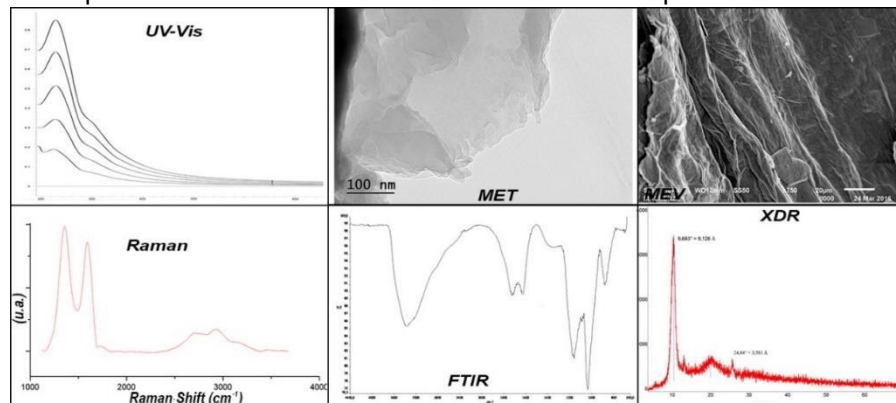
Para os estudos de adsorção foram preparadas dez soluções aquosas de MB em diferentes concentrações, a partir das quais se construiu novas curvas analíticas, para os picos nos comprimentos de onda relativos a 292 e 664 nm. Foram transferidos 2,50 ml de cada solução empregada na construção da nova curva analítica, juntamente a um corpo de teste na forma de “pastilha”, preparado como descrito no item 3.2.3, à tubos de ensaios devidamente tampados, sendo submetidos na sequência a agitação em mesa agitadora orbital à velocidade de 230 rpm, com inclinação de 45° para maximizar a eficiência da agitação, por um período de 50 minutos. Após esse tempo os tubos foram retirados da mesa e o MB restante em solução quantificado com o uso da curva analítica. Para as soluções de concentração elevada, foi empregado o pico de menor sensibilidade à 292 nm; enquanto para as soluções de concentrações mais moderadas o pico de maior sensibilidade à 664 nm foi usado. Os testes foram realizados para os corpos preparados com o teor máximo de GO, 0,10%a, e para os de “sílica pura”, 0,00%a.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e Caracterização do Óxido de Grafeno

O GO foi obtido e caracterizado pelas técnicas supracitadas, sendo tais dados coerentes com os encontrados na literatura, como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Dados de caracterização, respectivamente, UV-Vis, MET, MEV, Raman, FTIR e XDR do óxido de grafeno obtido pelo método Hummers modificado e utilizado no presente trabalho.

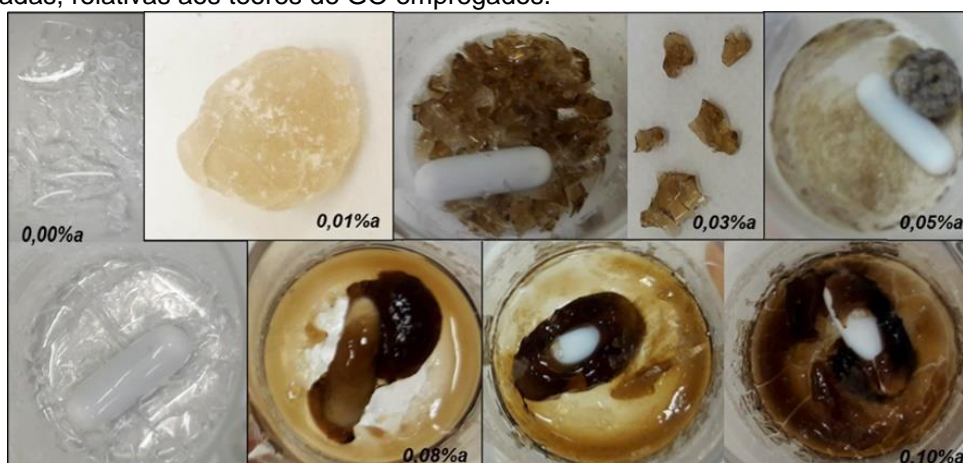


4.2 Síntese e Caracterização do Material Compósito

4.2.1 Síntese do Material Compósito

O material compósito xerogel foi obtido com diferentes teores de óxido de grafeno. Nas amostras das sínteses com via de catálise ácida, 0,03%a, 0,08%a e 0,10%a foi obtido um material de aparência vítrea, enquanto nas amostras 0,01%a e 0,05%a, o material possuía aparência menos cristalina, fato que pode ser atribuído a uma possível demora no desligamento da agitação uma vez iniciado o processo de gelificação. Foi possível obter um rendimento muito próximo ao previsto pela estequiometria da reação global (Equação 1), sendo maceradas e lavadas em papel de filtro Sartorius 390 (3 – 5 μm). As fotos dos produtos de gelificação obtidos podem ser observadas na Figura 2.

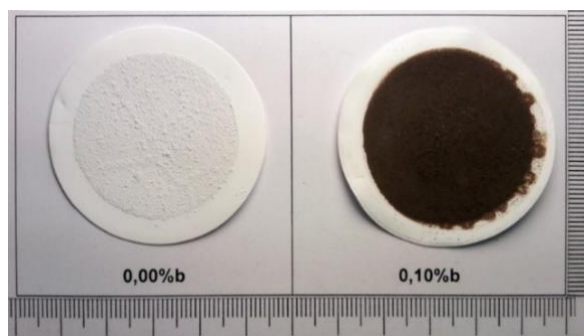
Figura 2 - Produtos de gelificação das sínteses com emprego da catálise ácida com as respectivas notações adotadas, relativas aos teores de GO empregados.



Autor: Gustavo Arantes Lorga

Para emprego de catálise básica os rendimentos foram muito inferiores ao previsto estequiometricamente, sendo necessária raspagem com espátula das paredes do frasco para recuperação do material, seguidos de filtração e lavagem em membrana de Nylon 66 0,2 μm x 47 mm de forma a recuperar quantitativamente o material, tal qual pode ser visto na Figura 3 dos materiais 0,00%**b** e 0,10%**b**. Tal via de catálise talvez tenha sido pouco favorecida em função de uma possível diminuição da solubilidade do TEOS com aumento do valor de pH, pois foi possível evidenciar que, diferentemente da catálise ácida, não foi formada uma fase homogênea no meio reacional. Possivelmente esta reação poderia ser viável por esta via de catálise com uso de base mais fraca, como hidróxido de amônio, todavia o aporte da espécie catalisadora (OH^-) seria em uma ordem muito inferior se comparada com o obtido com o uso de ácido clorídrico (H^+), não sendo possível a comparação entre os produtos obtidos entre estes. Por estas razões e em função de tão baixo rendimento, optou-se por abandonar esta via de catálise.

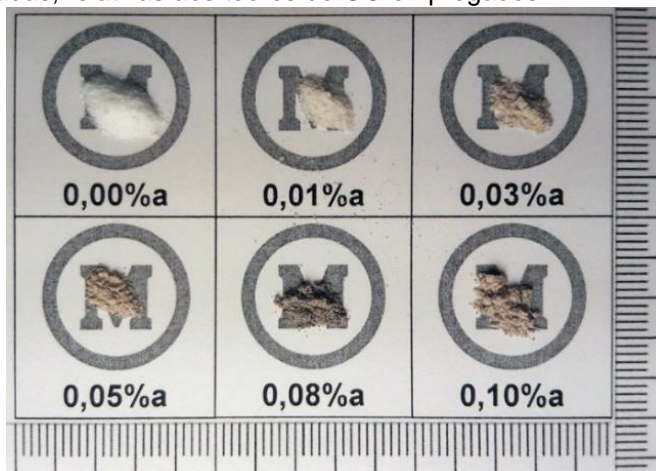
Figura 3 - Produtos sínteses obtidos pela via de catálise básica sobre membrana de Nylon com as respectivas notações adotadas, relativas aos teores de GO empregados.



Autor: Gustavo Arantes Lorga

Os produtos obtidos por catálise ácida (0,00%**a** – 0,10%**a**), foram macerados para caracterização, foi possível observar que estes formam um gradiente partindo do branco para um amarronzado mais intenso. Notou-se, porém, que amostra 0,08%**a** ficou com uma intensidade de marrom-acinzentado superior à de 0,10%**a**, fato que pode ser explicado por alguma transformação química não intencional do GO no processo de secagem em estufa. As imagens dos materiais macerados podem ser vistas na Figura 4.

Figura 4 - Pós finos obtidos pela maceração dos produtos das sínteses por catálise ácida com as respectivas notações adotadas, relativas aos teores de GO empregados.



Autor: Gustavo Arantes Lorga

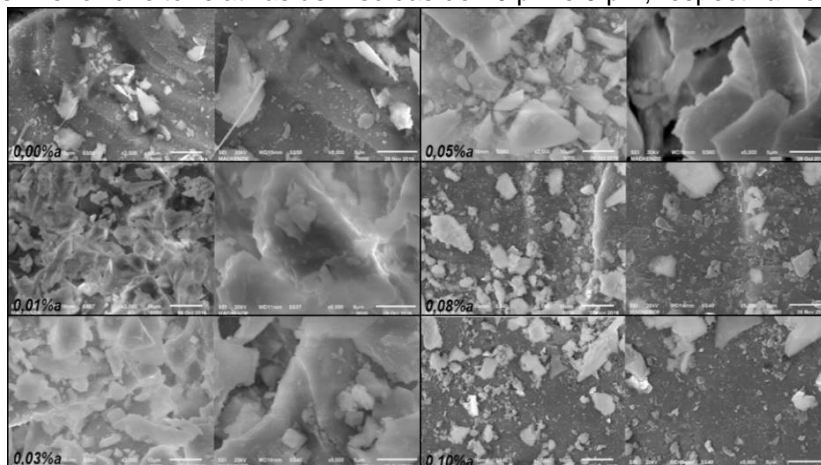
Pode-se observar, porém, que o pó fino obtido a partir do material de maior teor de GO obtido por catálise básica ficou visivelmente mais escuro do que o de mesmo teor obtido por catálise ácida, desta forma mais estudos de caracterização com finalidade comparativa se fazem necessários.

4.2.3 Caracterização do Material Compósito

4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva

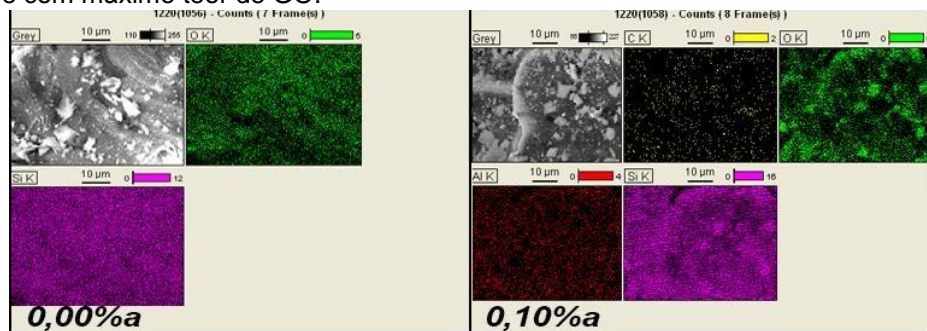
Os dados obtidos por tais técnicas podem ser observados nas Figuras 5 e 6. É possível notar que os cristais de sílica obtidos pela catálise ácida apresentam uma estrutura compacta característica desta via.

Figura 5 - Imagens de MEV dos pós finos dos produtos das sínteses por catálise ácida. Barras de referência nos cantos inferior-direito relativas às medidas de 10 μm e 5 μm , respectivamente.



O EDS foi capaz de detectar em todas as amostras nas quais o GO se encontrava presente os elementos Silício, Oxigênio e Carbono, tal qual seria esperado, tratando-se de um híbrido de óxido de silício (SiO_2) com óxido de grafeno ($\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$). Também foi possível notar a detecção de alumínio, nestas com carga de GO aplicada, possivelmente em função de impurezas resultantes da síntese deste. Na amostra 0,00%a a análise mostrou tão somente a presença de Si e O, não sendo capaz de detectar outros elementos.

Figura 6: Imagens de EDS dos pós finos dos produtos das sínteses por catálise ácida, respectivamente 0,00%a e 0,10%a, com as respectivas notações adotadas, relativas aos teores de GO empregados na síntese. Contagem elemental com os diferentes elementos detectados nas amostras sem, e com máximo teor de GO.

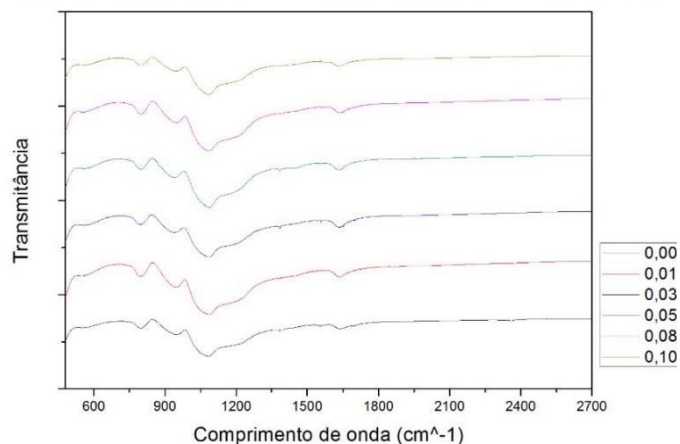


4.2.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os Espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos da forma supramencionada, podendo ser vistos na Figura 7.

Figura 7 - Espectros FTIR relativos às amostras dos compósitos de sílica obtidas por catálise ácida. O eixo das ordenadas não mantém seus valores para fins de comparação.

Espectro Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)



Como relatado por Ramezanzadeh e colaboradores (2016), as vibrações do tipo Si-O-Si se encontram evidenciadas na faixa de 1.090 cm^{-1} correspondem a vibrações assimétricas entre estes átomos, enquanto que na faixa 465 cm^{-1} vibrações do tipo *bending* evidenciam o mesmo tipo de ligação. Ligações do tipo Si-O-C são evidenciadas nos comprimentos 1124 cm^{-1}

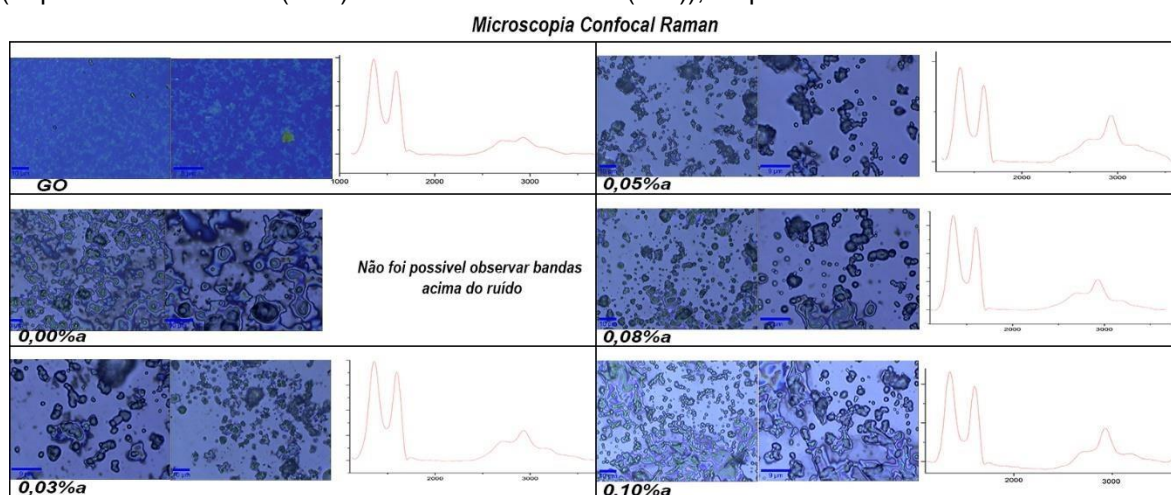
¹ (assimétricas) e 694 cm^{-1} (*bending*), como não é possível verificar bandas nesses comprimentos, conclui-se que tanto a gelificação foi quantitativa (transformação do TEOS em SiO_2), quanto que a sílica e o GO não interagem quimicamente entre si compondo ligações químicas covalentes nas condições de síntese.

De maneira geral, os espectros FTIR com diferentes teores de GO, bem como o “branco” 0,00%a, se apresentaram homogêneos. Postula-se que tal homogeneidade nos espectros resultantes possa ser devida à contaminações por álcool usado na lavagem, não quantitativamente seco ou ainda em função do baixo teor de GO aplicado, uma vez que o Raman comprova sua presença nas mesmas.

4.2.3.1 Microscopia Confocal Raman (Raman)

Na amostra 0,00%a não foi possível verificar as bandas D e G que são características dos materiais gráfiticos, no caso o óxido de grafeno (DIENG, 2011). Na amostra 0,01%a as bandas relativas ao GO se encontraram pouco evidentes em contraste com o ruído, enquanto em todas as outras amostras, porém, estas bandas se mostraram claramente, e com intensidade crescente, o que evidência em favor da obtenção do híbrido. Como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Imagens de Microscopia Confocal com lentes 50x e 100x e espectro Raman (Espalhamento Raman (cm^{-1}) X Intensidade do sinal (u.a.)), respectivamente.



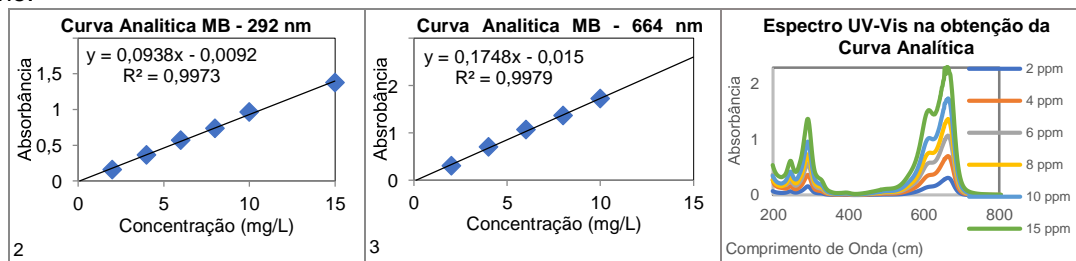
Adicionalmente, pode-se perceber que no híbrido de sílica obtido houve aumento considerável na intensidade da banda também característica por volta de 2900 cm^{-1} .

4.3 Testes de Adsorção

4.3.1 Construção da Curva Analítica para o Azul de Metileno

Obteve-se as equações da reta, com valores de R^2 superiores a 0,9970 e os coeficientes de absorvidade para o composto nos comprimentos de onda relativo ao seu pico de maior sensibilidade, 664 nm, e ao pico de menor sensibilidade, 292 nm, $\epsilon_{664\text{nm}} = 0,1748 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ e $\epsilon_{292\text{nm}} = 0,0938 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ respectivamente. Como mostra a figura 9.

Figura 9 - Curvas analíticas nos comprimentos de 292 nm e 664 nm, e espectros eletrônicos do azul de metileno.

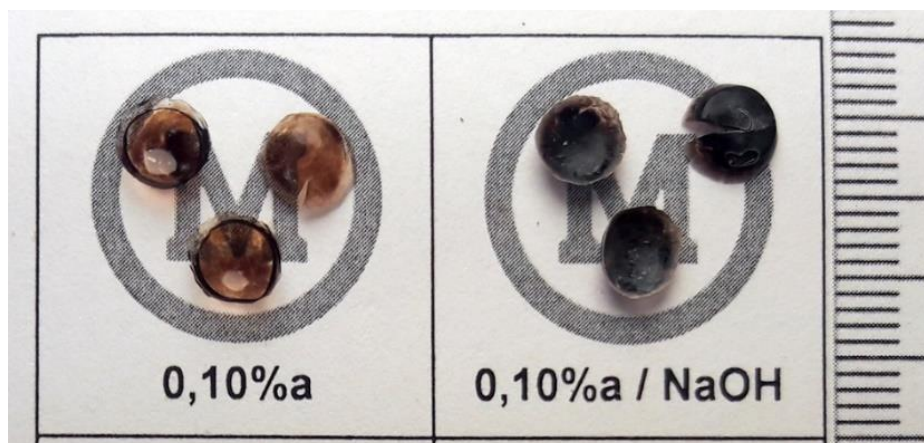


4.3.2 Estudos de Adsorção

4.3.2.1 Estudo Comparativo Entre a Eficiência de Adsorção antes e após Banho dos corpos em solução de NaOH

Os resultados dos corpos de prova antes e após banho com solução de NaOH, pode ser visto na Figura 10. Observa-se a alteração no padrão de reflexão da luz de especular para difusa, indicando que houve aumento na irregularidade da superfície, o que não foi possível notar visualmente, porém, nos corpos 0,00%a.

Figura 10 - Corpos de compósitos xerogéis obtidos nas condições de síntese 0,10%a, respectivamente, antes e após serem submetidos a banho em solução de NaOH.

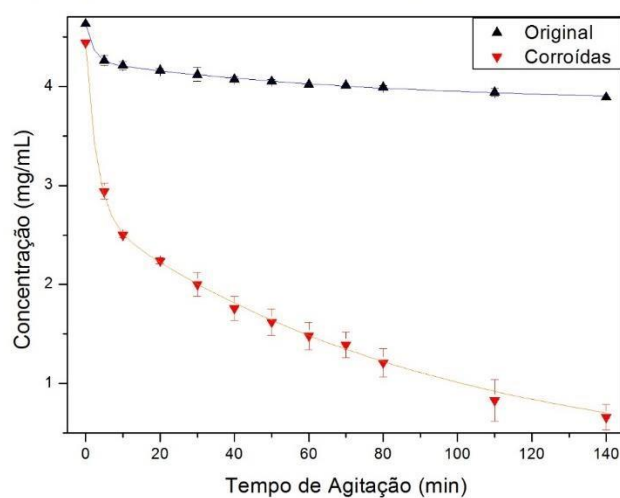


Autor: Gustavo Arantes Lorga

Além disso, para um teste comparativo de adsorção, as pastilhas 0,10%a corroídas em NaOH apresentaram desempenho notavelmente superior quando comparadas com as pastilhas não tratadas. Como pode ser evidenciado na Figura 11.

Figura 11 - Estudo cinético comparativo de solução de MB com corpos tratados (corroídas) ou não (original) com solução de NaOH.

Comparação entre Eficiência de Remoção de Azul de Metileno

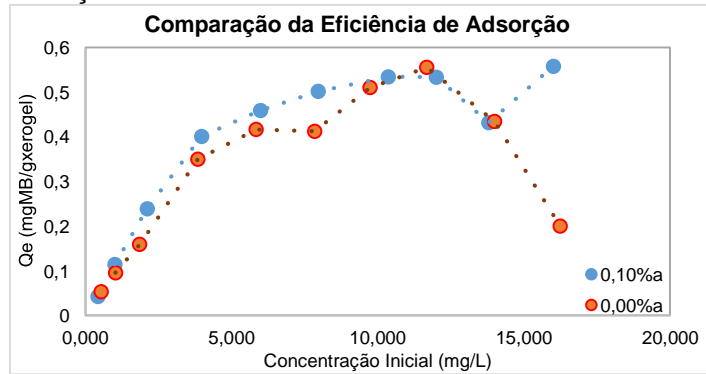


Desta forma, optou-se por realizar todos os testes de adsorção após tratamento e lavagens dos corpos em solução alcalina.

4.3.2.2 Estudos das Isotermas de Adsorção

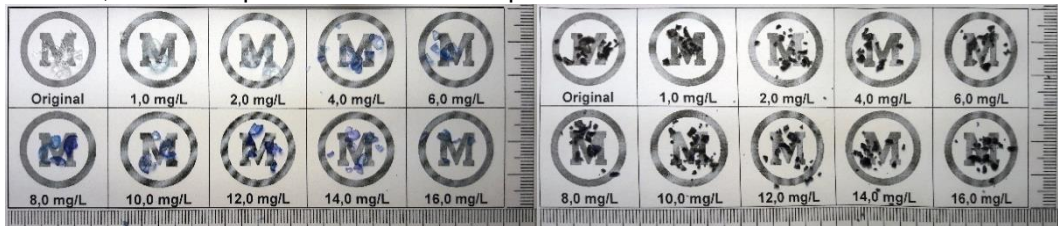
Após realizar os testes e quantificar o MB remanescente em solução, foi possível notar que houve um aumento médio de $\cong 20\%$ nos valores de Q_e com a adição GO, denotando melhora na eficiência de adsorção para os corpos preparados da forma supracitada nos itens 3.2.3 e 4.3.2.1.

Figura 12 – Comparação entre dos valores de Q_e obtidos pelas médias das duplicatas em função da variação do valor da concentração inicial de MB utilizada em cada teste.



Pode-se notar visualmente que o MB efetivamente adsorveu aos materiais de sílica, pois após o tempo de agitação estipulado no experimento os corpos xerogéis adquiriram uma tonalidade azulada crescente em função do aumento da concentração de MB empregada no teste, vide Figura 13.

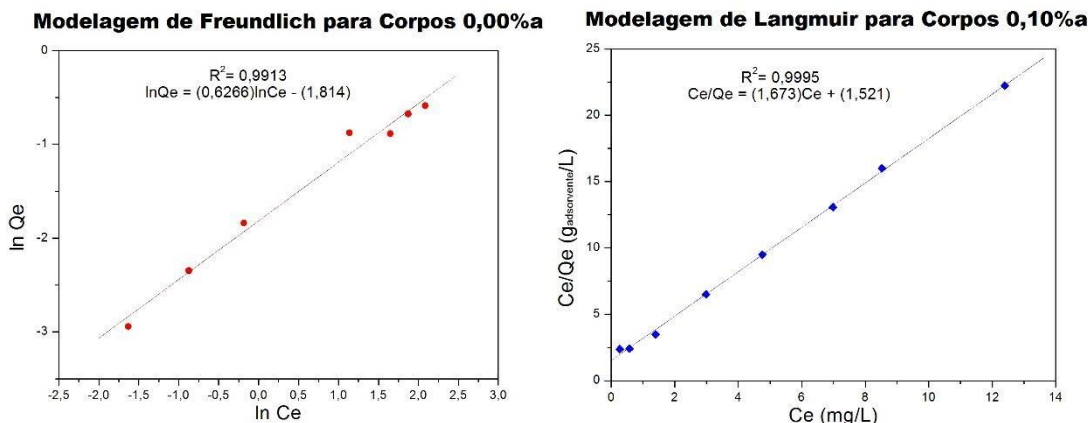
Figura 13 - Fotografia dos materiais 0,00%a e 0,10%a respectivamente, após agitação em soluções de azul de metileno, retirados após os 50 minutos estipulados.



Autor: Gustavo Arantes Lorga

Os pontos referentes às médias das medidas de concentração para na determinação das isotermas de adsorção para o material 0,00%a se mostraram pouco ordenados com maior tendência ao modelo de Freundlich, já para os materiais 0,10%a os mesmos pontos se ordenaram de maneira mais regular, adequando-se ao modelo de Langmuir. Vide Figura 14.

Figura 14 - Isotermas de adsorção que mais se adequaram às modelagens de Freundlich e Langmuir para os materiais 0,00%a e 0,10%a, respectivamente. Sendo C_e a concentração no tempo estipulado e Q_e a razão m/m (mg/g) entre adsorvato e adsorvente.



Quando comparadas as isotermas nas modelagens cujos valores de adequação linear R^2 corresponderam a valores mais próximos de 1, foi possível observar que, entre os experimentos realizados para os corpos 0,00%a e para 0,10%a, houve mudança do modelo mais adequado, sendo na ausência de GO, isto é, sílica pura, mais adequada à modelagem de Freundlich, enquanto quando adicionado óxido de grafeno, a adsorção passou a se adequar mais à Modelagem de Langmuir.

Uma vez definidas as isotermas, pelas relações do modelo de Freundlich, pôde-se calcular que a adsorção na ausência de GO possui valores de $n = 1,60$ e $K_{ad} = 6,14$. Estando K_{ad} no intervalo de 1 a 10, o processo de adsorção é classificado como favorável.

Já com a adição de GO, pelas relações do modelo de Langmuir, foi possível obter valores de $Q_{máx} = 0,60$ mg/g e $K_L = 1,10$, sendo desta forma o valor de $R_L = 0,60$. Desta forma, como R_L para o material 0,10%a se encontra no intervalo de 0 a 1, a isoterma em questão é classificada como descritiva de um processo favorável.

O modelo de Langmuir se adequa quando três condições básicas são satisfeitas: o processo de adsorção ocorrer em monocamada; todos os sítios disponíveis para adsorção são equivalentes em termos de energia, sendo a superfície disponível uniforme; não existir interação entre as moléculas adsorvidas (Atkins, 1997). Disto, pode-se inferir que o material 0,10%a satisfaz tais condições, pois bem se adequa a este modelo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível sintetizar e obter o composto combinando óxido de grafeno e sílica por síntese *in situ* pelo método sol-gel com uso de catálise ácida e básica, resultando em xerogéis macroscópicos de estrutura polimérica compacta, sendo este caracterizado quanto a suas propriedades químicas e a sua capacidade de adsorção, tendo ainda seu mecanismo de adsorção alterado em função da adição de GO.

O GO foi incorporado de forma eficiente à matriz polimérica da sílica, com diferentes cargas, sendo detectado pela técnica Raman após extenso processo de lavagem com água e etanol.

Logrou-se ainda aumentar a regularidade e a eficiência no processo de adsorção em função da adição de GO, além de haver uma aparente alteração em seu mecanismo, sendo para ambos os materiais classificadas como processos favoráveis, todavia mais estudos se fazem necessários.

6. AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Anamaria Alexiou, por auxiliar e permitir o uso de seus equipamentos na realização deste projeto; aos Professores Tiago Carnevari e Abner Cabral Neto pelo excepcional auxílio nas questões relativas, respectivamente, ao método de síntese e a realização das análises de MEV e EDS; ao Prof. Dr. Christiano J. S. de Matos e Dr. Daniel Grasseschi, pela disposição em autorizar e treinar para uso do Raman; à companheira equipe do Laboratório de Pesquisa em Química da UPM, estagiários: Dayane Akamini, Mayara Resende de Souza e Ítalo Reis Machado, ao técnico e mestrando no Mackgraphe, Nei Carlos, bem como à Prof^a Dra. Márcia Guekezian, por proporcionarem um ambiente propício à pesquisa e aprendizado; aos colegas e pares de laboratório, sempre dispostos a conversar e ouvir sobre os respectivos projetos, os quais não serão citados aqui por limitação de espaço.

7. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.W.; **FÍSICO-QUÍMICA**; 6^a ed., LTC Editora; 1997; vol. 3.

AZOLIN, D.R.; *et al*; **EFFECTS OF ORGANIC CONTENT AND H₂O/TEOS MOLAR RATIO ON THE POROSITY AND PORE SIZE DISTRIBUTION OF HYBRID NAPHTHALENEAMINEPROPYLSILICA XEROGEL**; Journal of Non-Crystalline Solids 337; (2004); 201–206

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; **SOL–GEL SCIENCE: THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOL–GEL PROCESSING**, Academic Press: San Diego, 1990

COSTA, T. M. H.; MORO, C. C.; BENVENUTTI, E. V. **EM TÓPICOS EM NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA**; Pohlmann, A. R.; Petter, C. O.; Balzaretti, N.M.; Guterres, S. G., eds.; Ed. da UFRGS: Porto Alegre, 2008, p. 203.

DIENG, D.; HOLLRICHER, O.; TOPORSKI, J; **CONFOCAL RAMAN MICROSCOPY**; SPRINGER SERIES IN OPTICAL SCIENCES 158; Springer, 2011.

DIMIEV, A.M.; ALEMANY, L.B.; TOUR, J.M.; **GRAPHENE OXIDE. ORIGIN OF ACIDITY, ITS INSTABILITY IN WATER, AND A NEW DYNAMIC STRUCTURAL MODEL**, ACS Nano 7 (2013) 576–588. <http://dx.doi.org/10.1021/nn3047378>.

DROGUETT, S; **ELEMENTOS DE CATALISIS HETEROGENEA**; Serie de Química; Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos; Monografía No. 26. 1983.

HINTZEA, C.; MORITAB, K.; RIEDELA, R.; IONESCUA, E.; MERAA, G.; **FACILE SOL–GEL SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE/SILICA NANOCOMPOSITES**; Journal of the European Ceramic Society 36; (2016); 2923–2930.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC); **COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY GOLD BOOK**; Version 2.3.3; 2014-02-24

LIU, F. et al; **MAGNETIC POROUS SILICA-GRAPHENE OXIDE HYBRID COMPOSITE AS A POTENTIAL ADSORBENT FOR AQUEOUS REMOVAL OFF P-NITROPHENOL**; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 490, 2016, 207-214

MASEL, R; **PRINCIPLES OF ADSORPTION AND REACTION ON SOLID SURFACES**; Wiley Series in Chemical Engineering; 1996.

MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L., RAJENDRAKUMAR, R.T., **ADSORPTION BEHAVIOUR OF REDUCED GRAPHENE OXIDE TOWARDS CATIONIC AND ANIONIC DYES: COACTION OF ELECTROSTATIC AND $\pi - \pi$ INTERACTIONS**, Materials Chemistry and Physics (2017), doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.03.048.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; Colloid Polym. Sci. 2003, 281, 173.

RAMEZANZADEH, B.; HAERI, Z.; RAMEZANZADEH, M.; **A FACILE ROUTE OF MAKING SILICA NANOPARTICLES-COVERED GRAPHENE OXIDE NANOHYBRIDS (SIO₂-GO); FABRICATION OF SIO₂-GO/EPOXY COMPOSITE COATING WITH SUPERIOR BARRIER AND CORROSION PROTECTION PERFORMANCE**; a Department of Surface Coatings and Corrosion; Institute for Color Science and Technology; Chemical Engineering Journal 303; (2016); 511–528.

WATCHAROTONE, S.; DIKIN, D.A.; STANKOVICH, S.; PINER, R.; JUNG; DOMMETT, I.; G.H.B.; EVMENENKO, G.; WU, S.E.; CHEN, S.F.; LIU, C.P.; NGUYEN, S.T.; RUOFF, R.S.;

GRAPHENE–SILICA COMPOSITE THIN FILMS AS TRANSPARENT CONDUCTORS, Nano Lett. 7
(2007) 1888–1892.

Contatos: lorga.quimica@gmail.com; maura.rossi@mackenzie.br