

ESTUDO DA REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM 3,7-DIIDROXIFLAVONA.

Débora Prada (IC) e Anamaria Dias Pereira Alexiou (Orientadora)

Apoio: PIBIC Mackenzie

Resumo

Grafeno é uma monocamada plana de átomos de carbono com estrutura bidimensional. Possui propriedades altamente funcionais, podendo revolucionar a tecnologia. Pode ser obtido por diferentes métodos, entre eles a esfoliação por solvente e a redução do óxido de grafite. Nesse trabalho serão apresentados os estudos da interação do grafeno com a 3,7 diidroxiflavona com o objetivo de verificar se é possível utilizá-la tanto para reduzir o óxido de grafeno, quanto para estabilizar o grafeno obtido por esfoliação. Os dados obtidos indicam que na ausência da 3,7-diidroxiflavona, grafeno bicamada foi obtido quando a suspensão permaneceu durante 1 hora e 30 minutos em banho ultrassônico e foi centrifugado a 3000rpm. Foram realizados procedimentos para se obter grafeno na presença da 3,7-diidroxiflavona com grafite em diferentes solventes, sendo a N-metilpirrolidona o que gerou melhor resultado. A partir da esfoliação do óxido de grafite (GrO) em água obteve-se o óxido de grafeno (GO) que foi reduzido na presença e ausência do flavonoide por meio de dois métodos, agitação a temperatura ambiente por uma semana e aquecimento a 80°C por 8h, sendo esse último o que gerou melhores resultados. Os dados obtidos são preliminares e novos estudos deverão ser feitos.

Palavras chaves: 3,7-diidroxiflavona, óxido de grafeno, grafeno.

Abstract

Graphene is a flat monolayer of carbon atoms with two-dimensional structure. Has highly functional properties, which can be revolutionize the technology. It can be obtained by different methods, including solvent exfoliation and reduction of graphite oxide. In this work will be presented the studies of the interaction between graphene and 3,7-dihydroxyflavone in order to verify if it is possible use it both to reduce the graphene oxide, and to stabilize the graphene obtained by exfoliation. The data obtained indicate that in the absence of 3,7-dihydroxyflavone bilayer graphene was obtained when the suspension remained for 1 hour and 30 minutes in ultrasonic bath and centrifuged at 3000rpm. Procedures were performed to obtain graphene from graphite, in different solvents, in the presence of 3,7-diidroxiflavone, it being that the N-methylpyrrolidone was generated best results. From the exfoliation of graphite oxide (GrO) in water was obtained the graphene oxide (GO) which was reduced in the presence and absence of flavonoid using two methods stirring at room temperature and

heating at 80°C for 8h, and this latter gave the best results. The data are preliminary and further studies should be made.

Keywords: 3,7-dihydroxyflavone, graphene oxide, graphene.

Introdução

Grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de carbono que possui estrutura bidimensional com hibridização sp^2 . É considerado um material transparente, com alta densidade, fina espessura, mais forte que o aço e que apresenta uma alta condutividade elétrica e térmica (NOBEL PRIZE, 2012).

Em 2004, o grafeno foi preparado pela primeira vez por Novoselov, Geim e colaboradores na Universidade de Manchester por meio de uma fita adesiva, método industrialmente inviável, em que o grafite é esfoliado micro mecanicamente até se obter uma monocamada. Sua produção de qualidade e em escala industrial vem sendo um grande desafio. Na literatura encontram-se diferentes métodos para a síntese do grafeno, como o crescimento epitaxial sobre as superfícies eletricamente isolantes (BERGER et al., 2004), método por deposição química de vapor (CVD) de hidrocarbonetos em substratos de metais de transição (LEE, LEE & ZHONG, 2010), descarga do arco elétrico, bem como a redução química a partir de uma solução de óxido de grafeno (GO) (STANKOVICH et al., 2007, SKALTSAS et al.; 2012).

Devido à simplicidade do processo, este último tem recebido maior atenção, pois vem sendo considerado como um caminho possível para a produção em escala industrial que consiste em oxidar o grafite em meio ácido na presença de agentes oxidantes como o permanganato de potássio e nitrato de sódio (HUMMERS, OFFEMAN, 1958) seguido da redução química do óxido de grafeno (GrO).

Na presença de ácidos, a oxidação do grafite e agentes oxidantes introduz grupos hidroxila ou epóxido na estrutura e grupos carbonila e carboxila nas bordas. Esses grupos funcionais tornam as camadas de óxido de grafite fortemente hidrofílicas e diminui a interação entre elas (MATTEVI et al., 2009). Assim, as camadas de óxido de grafite são facilmente dispersáveis em água e em diversos outros solventes, gerando o óxido de grafeno (GO).

Muitas tentativas têm sido dedicadas a redução de GO, entretanto o agente redutor mais eficiente a hidrazina, é um líquido covalente, fumegante quando exposto ao ar. Pura, queima facilmente ao ar liberando grande quantidade de calor (LEE, 2006). Além disso, forma átomos de carbono com hibridização sp^3 e alguns ligados a átomos de nitrogênio, os quais reduzem a esperada alta mobilidade e condutividade dos elétrons nesse nano material. Grafeno obtido dessa forma tende a formar agregados de modo irreversível, devido às fortes forças de Van Der Waals entre as camadas (AKHAVAN et al., 2012).

Esse trabalho teve por objetivo estudar a possibilidade de utilizar a 3,7 diidroxiflavona tanto para reduzir o óxido de grafeno (GO), quanto para estabilizá-lo. A título de comparação obteve-se grafeno por meio da esfoliação da grafite, na presença e na ausência desse

flavonoide, a fim de verificar se há diferenças significativas nas propriedades do grafeno obtido por esses dois métodos.

Referencial teórico

Devido suas interessantes propriedades eletrônicas, o grafeno e seus óxidos tem atraído muita atenção ultimamente.

O óxido de grafeno (GO) é obtido, por muitos autores, a partir de modificações do procedimento escrito por HUMMERS e OFFEMAN (1958). Na literatura são encontrados diferentes métodos para a síntese do grafeno, entre eles tem-se a redução química a partir do seu óxido, que pode ser realizada por polifenóis (LIAO et al., 2011). Esta redução pode dar-se pela reação do polifenol com o grupo epoxido e formação subsequente de uma quinona (LIAO et al., 2011). Uma das vantagens desse método é que a interação entre o polifenol e o grafeno evita a agregação de suas camadas.

Muitas técnicas têm sido utilizadas para distinguir grafeno e óxido de grafeno (GO) contendo algumas camadas (1 a 3), multicamadas (4 a 10) e camadas espessas (>10). No entanto, a espectroscopia Raman é uma das mais utilizadas. No espectro Raman de uma monocamada de grafeno são esperadas bandas em 1580cm^{-1} (banda G) e em 2690cm^{-1} (banda 2D), sendo essa última quatro vezes mais intensa. A presença de uma banda em 1350cm^{-1} (banda D) indica a presença de carbono sp^3 ou defeitos na estrutura (SUN et al., 2010).

A espectroscopia eletrônica pode ser empregada na caracterização do grafeno e seu óxido, além da difração de raios X e análise térmica. Duas transições eletrônicas podem ser observadas nos espectros eletrônicos do GO, a primeira é uma banda em 230nm, que pode corresponder ao plasmon $\pi-\pi^*$ e a outra é um ombro em $\sim 310\text{nm}$, que corresponde ao plasmon $n-\pi^*$ (LAI et al., 2012).

A partir dos estudos de espectroscopia UV-VIS, pode-se inferir que a absorção óptica do GO é dominado pela banda do plasmon $\pi-\pi^*$ ao redor de 230nm. Esse plasmon depende de dois tipos de efeito conjugativo: um esta relacionado aos clusters sp^2 em escala manométrica, e outro provém das unidades de cromóforos, tais como C=C, C=O e C-O (LAI et al., 2012)

Método

REAGENTES, SOLVENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

Nesse estudo utilizou-se grafites de diferentes tamanhos ($\leq 150\mu\text{m}$ (99,9%) e +100 mesh (*flakes*, $\geq 75\%$ min), denominados G150 e Gflakes), 3,7-dihidroxi flavona (3,7-diHF) e N-Metilpirrolidona (NMP) (teor $\geq 99\%$), todos da Sigma-Aldrich, Dimetilsulfóxido (DMSO) (teor 99,9%) e Etanol (teor 99,5%), ambos da Synth.

Os espectros eletrônicos na região de 190 a 1100nm foram obtidos num espectrofotômetro da Agilent modelo 8453, utilizado cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico.

A soluções foram sonicadas nos banhos ultrassônicos da Cole-Parmer (CP), modelo 08891-01, e da Elmassonic-P (EP).

As imagens das amostras de Gflakes em DMSO, etanol e NMP foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixa energia (Tabletop Microscop,) da HITACHI modelo TM3000, a partir de uma alíquota destas amostras em uma lamínula de vidro. As lamínulas de vidro foram limpadadas com H_2O_2 e H_2SO_4 , na proporção 1:1, em uma placa de Petri durante dez minutos e depois sonicadas com água deionizada.

Utilizou-se acetona, álcool e água deionizada para a limpeza de placas de silício, que após secas, receberam 15 μL de solução de GO, e solução de Gflakes com 3,7di-HF em NMP, DMSO e Etanol para serem analisadas no microscópio Raman (WITEC CRM200 CONFOCAL) com laser de 532nm.

ABSORTIDADE ÓPTICA DA 3,7-DIIDROXIFLAVONA EM NMP

Para determinar a absortividade óptica da 3,7-diidroxi flavona em NMP, adicionou-se 9,97mg do flavonoide em um balão volumétrico de 10mL e o volume foi completado com NMP, obtendo concentração igual a $3,9 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ (0,997mg/mL). Em seguida, 13, 16, 19 e 22 μL da solução estoque foi diluída, separadamente, em 3 mL de NMP.

ESFOLIAÇÃO DA GRAFITE EM DIFERENTES SOLVENTES

Inicialmente, foi determinado qual o melhor tempo de sonicação e velocidade de centrifugação mais favorável para a esfoliação da grafite em diferentes solventes (DMSO, etanol e NMP).

a) Diferentes tempos de banho ultrassônico e velocidades de centrifugação para solução de G150 em DMSO.

Para determinar o melhor tempo de sonicação e melhor velocidade de centrifugação, preparou-se duas soluções de mesma concentração adicionando 0,0125g de G150 em balões volumétricos de 25mL e completando o volume com DMSO (0,5mg/mL).

Na primeira tentativa o balão foi colocado num banho ultrassônico da CP por uma hora. Na segunda tentativa, o balão permaneceu no mesmo banho ultrassônico, porém, no período de uma hora e meia e teve a cubeta lavada com o próximo conteúdo a ser adicionado nela todas as vezes antes de ser colocada ao espectrofotômetro. Em seguida, para ambos, o conteúdo do balão foi dividido em cinco tubos de ensaio, que foram centrifugados, respectivamente, a 2000rpm, 2500rpm, 3000rpm, 3500rpm e 4000rpm, por 15 minutos cada. Logo após, espectros eletrônicos dos sobrenadantes foram obtidos.

Para determinar o melhor banho ultrassônico, foram preparadas quatro soluções (A, B, C e D) de mesma concentração (0,5mg/mL). As soluções A e B foram sonicadas no banho ultrassônico da CP e a C e D no da EP. A seguir, foram obtidas imagens das dispersões no MEV.

b) Obtenção do grafeno por esfoliação em NMP, DMSO e etanol na ausência e presença de 3,7-diidroxiflavona.

Adicionou-se 9,97 mg de Gflakes em dois balões volumétricos de 25 mL, acrescentado apenas em um deles 9,98 mg da 3,7-diHF, tendo o volume de ambos completado com NMP. As duas soluções foram sonicadas durante 1h30 e centrifugada a 3000rpm por 15 min. Foi necessário a diluição de 1mL de cada solução contendo a 3,7-diHF em 3mL de NMP para a obtenção dos espectros eletrônicos.

Em seis balões volumétricos de 10mL adicionou-se 9,98 mg de 3,7-di-HF, sendo o volume de dois deles completados com Etanol, outros dois com Dimetilsulfóxido (DMSO) e o restante com NMP. Em seguida foi acrescentado 9,99 mg de Gflakes em apenas um balão de cada solvente, sendo estes sonicados por um período de 1h e depois centrifugados a 4000rpm por 15 minutos. Logo após, foi obtido o espectro eletrônico de cada solução, mas para isso foi necessário a diluição delas sendo 20μL de solução com 3mL dos respectivos solventes. Para obter a imagem de cada dispersão, utilizou-se o MEV.

TENTATIVA DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE COM 3,7-DIIDROXIFLAVONA

O óxido de grafeno foi obtido a partir de dois métodos, agitação a temperatura ambiente por uma semana, usando uma mesa agitadora, e aquecimento a 80°C por 8h em banho termostático. As soluções dos dois métodos foram filtradas usando um funil de 0,45µm (Millex). Em seguida, espectros eletrônicos e Raman foram obtidos para cada uma das condições citadas e seus sólidos formados foram colocados em um dessecador.

a) Tentativa de redução do óxido de grafite com 3,7-diidroxiflavona utilizando mesa agitadora

Para o primeiro método, foi preparado duas soluções, em uma adicionou-se 24,98mg de 3,7 di-HF, 24,96mg de GO e 25mL de etanol em um balão de 100mL. Em outro balão de 100mL foi adicionado 24,97mg 3,7di-HF, 49,98mg de GO e 25mL etanol. Os dois balões foram sonicados por 30 minutos e colocados na mesa agitadora durante sete dias.

b) Tentativa de redução do óxido de grafite em 3,7-diidroxiflavona utilizando banho eletrostático

Para o segundo método, foi preparado duas soluções, em um balão de 100mL adicionou-se 24,94mg de 3,7 di-HF, 24,96mg de GO e 25mL de etanol e em outro balão de 100 mL foi adicionado 24,98mg 3,7di-HF, 49,98mg de GO e 25mL etanol. Os dois balões foram sonicados por 30 minutos e em seguida, as soluções foram levadas para o banho termostático a temperatura constante de 80°C por 8 horas. Após isso, as soluções foram centrifugadas a 1000 rpm por 10 minutos.

Resultados e discussão

ABSORTIDADE ÓPTICA DA 3,7-DIIDROXIFLAVONA EM NMP

Os espectros eletrônicos das soluções da 3,7-diHF em NMP em diferentes concentrações, são mostrados na figura 1, onde observa-se a presença de uma banda em 340nm com um ombro em 323nm, sabendo que as medidas foram realizadas do menos diluído ao mais diluído. Na tabela 1 são mostrados os valores de absorbância de cada banda que foram utilizados para o cálculo da absortividade óptica.

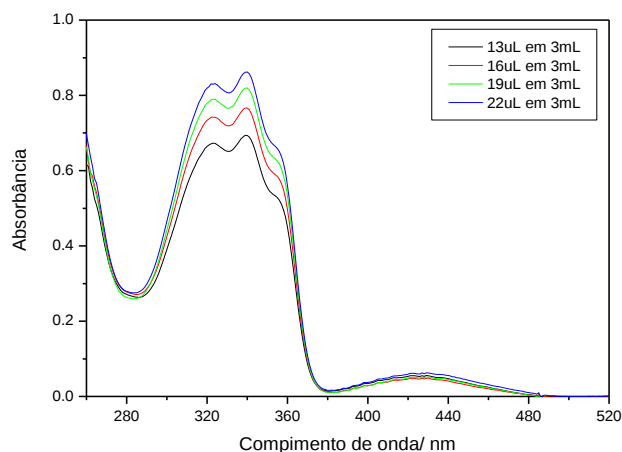


Figura1. Espectro eletrônico das soluções do flavonoide em NMP em diferentes concentrações

Tabela1. Valores de absorvância e λ_{max} observados nos espectros eletrônicos das soluções do flavonoide em NMP com diferentes concentrações.

$V_{\text{diluição}} (\mu\text{L})$ 3,7-diHF em 3mL NMP)	[3,7-diHF] (10^{-4}mol/L)	$\lambda_{1\text{max}}/$ nm	A	$\lambda_{2\text{max}}/$ nm	A	$\lambda_{3\text{max}}/$ nm	A	$\lambda_{4\text{max}}/$ nm	A
13	1,63	323	0.673	339	0.694	356	0,527	427	0,055
16	1,99	323	0.742	340	0.767	356	0,579	427	0,048
19	2,34	323	0.789	340	0.819	356	0,622	427	0,051
22	2,69	324	0.831	340	0.862	356	0,658	427	0,063

A partir dos dados da tabela 1 construiu-se um gráfico da absorvância em função da concentração e, através da regressão linear determinou-se o valor da absorvância óptica, ϵ , (tabela 2) igual a $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ com R igual a 0,99. A título de comparação foi colocado na tabela 2 os valores de absorvância óptica (ϵ) do 3,7di-HF em etanol e DMSO determinados no laboratório.

Tabela 2 Valores de absorvância óptica (ϵ) da 3,7di-HF em NMP, DMSO e Etanol.

Amostra	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	A	$\epsilon (\text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$	η
NMP	340	0,7855	$1,5 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
DMSO	340	0,8960	$1,9 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Etanol	347	0,7194	$1,9 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-5}$

ESFOLIAÇÃO DA GRAFITE EM DIFERENTES SOLVENTES

Primeiramente, foram determinados o melhor tempo de banho ultrassônico e a velocidade de centrifugação mais favorável para a esfoliação da grafite em diferentes solventes como DMSO, etanol e NMP.

a) Diferentes tempos de banho ultrassônico e velocidades de centrifugação para solução de G150 em DMSO.

Na figura 2 encontram-se os espectros eletrônicos das soluções de grafeno em DMSO em diferentes tempos de sonicação e velocidades de centrifugação, onde observou-se bandas em 275nm, podendo ser observado que quanto maior o tempo de permanência da solução no banho ultrassônico e menor a velocidade de centrifugação, maior é a absorbância das soluções

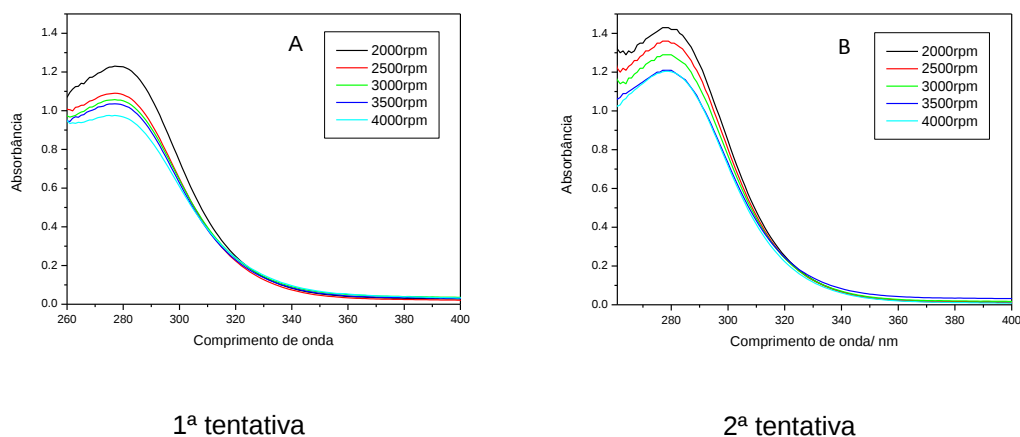


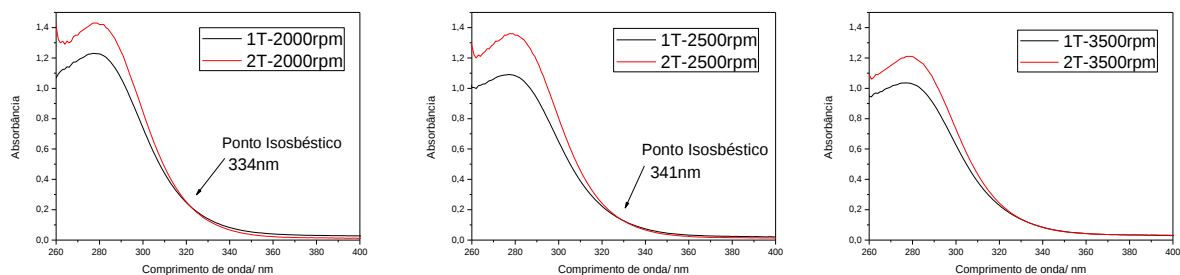
Figura 2: (A e B): Espectros eletrônicos das soluções contendo grafeno em DMSO sonicadas durante diferentes tempos, 1h(A) e 1h30(B), e centrifugadas por 15 min em diferentes velocidades.

Segundo Kuila e colaboradores (2012), grafeno monocamada apresenta uma transmitância de 97,1%, em 550nm. Assim, de acordo com essa informação e os resultados obtidos (tabela 3), pode-se verificar que as melhores velocidades de centrifugação foram as iguais a 2500rpm e 3000rpm, respectivamente, para as tentativas um e dois. Porém, lembrando que ao preparar a primeira tentativa o volume do balão ultrapassou o menisco, foi decidido que a mais eficaz foi a terceira tentativa, com transmitância de 96,7% a 3000rpm.

Tabela 3. Comparação da primeira e segunda tentativa em diferentes RPM centrifugados

Velocidade de centrifugação / rpm	Tentativa	λ_{max} / nm	A	%T (550nm)
2000	1	277	1.23084	94,9
	2	278	1.42528	98,3
2500	1	277	1.09073	96,9
	2	278	1.35871	97,7
3000	1	277	1.05772	96,5
	2	278	1.28679	96,7
3500	1	277	1.03471	95,5
	2	278	1.21027	93,5
4000	1	277	0.97556	94,1
	2	279	1.20432	99,0

Comparando-se os espectros eletrônicos, figura 3, das soluções de grafeno obtidas em diferentes tempos de sonicação e na mesma velocidade de centrifugação, confirma-se que quanto maior o tempo de permanência da solução de grafite no banho ultrassônico maior a quantidade de material obtido. É interessante notar que houve formação de pontos isosbéticos em todos os centrifugados ao redor de 325nm, indicando que a formação de duas espécies diferentes, flavonoide livre e interagindo com o grafeno.



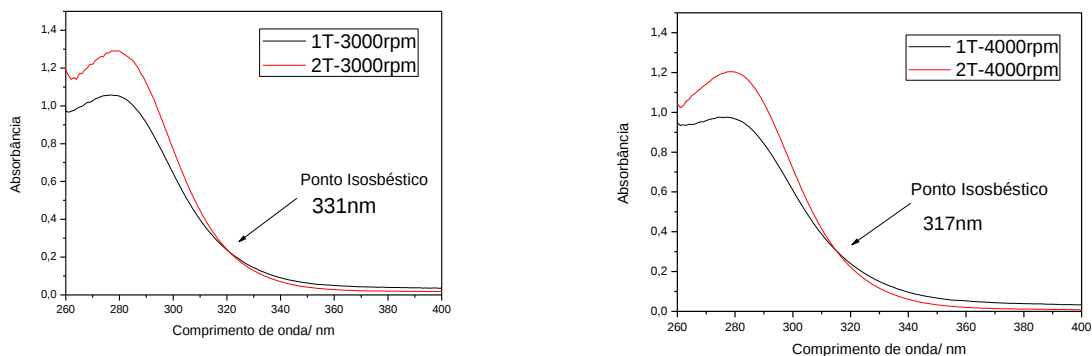


Figura 3. Espectros eletrônicos das soluções contendo grafeno em DMSO obtidas a partir de diferentes tempos de sonicação, 1h(1T) e 1h30(2T), e velocidades de centrifugação; A 2000; B-2500; C-3000; D-3500; E-4000.

Após verificar que o melhor tempo de ultrassom é 1h30 e a velocidade de centrifugação é 3000rpm, foi estudado qual banho ultrassônico seria o melhor. Utilizando dois balões, cada um foi sonificado por 1h30 ou 2h30 em dois banhos ultrassônicos diferentes conforme mostrado na tabela 4.

Tabela 4. Tempo de permanência no banho ultrassônico das suspensões de grafite em DMSO

Experimento	Tempo de permanência no banho ultrassônico	
	<i>Cole-Parmer</i>	<i>Elmassonic P</i>
A	1h30	-
B	1h30	1h
C	1h30 +1h	-
D	-	1h30

Obs.: O banho ultrassônico Elmassomic P foi programado para 32% de 100W.

Foram retiradas duas amostras, uma do experimento A (nomeada de amostra F) e outra do experimento D (nomeada de amostra E). Em seguida cada uma foi centrifugada a 3000rpm e seus espectros eletrônicos foram obtidos. As amostras das experiências B e C não foram centrifugadas, porém foram diluídas devido ao elevado valor de sua absorbância.

Pode ser encontrado, na figura 4, os espectros eletrônicos das suspensões contendo grafeno, onde se confirma que quanto maior o tempo de permanência no banho ultrassônico maior a absorbância da solução (tabela 5) e que uma maior quantidade de material foi obtida utilizando o banho da Cole Palmer (CP).

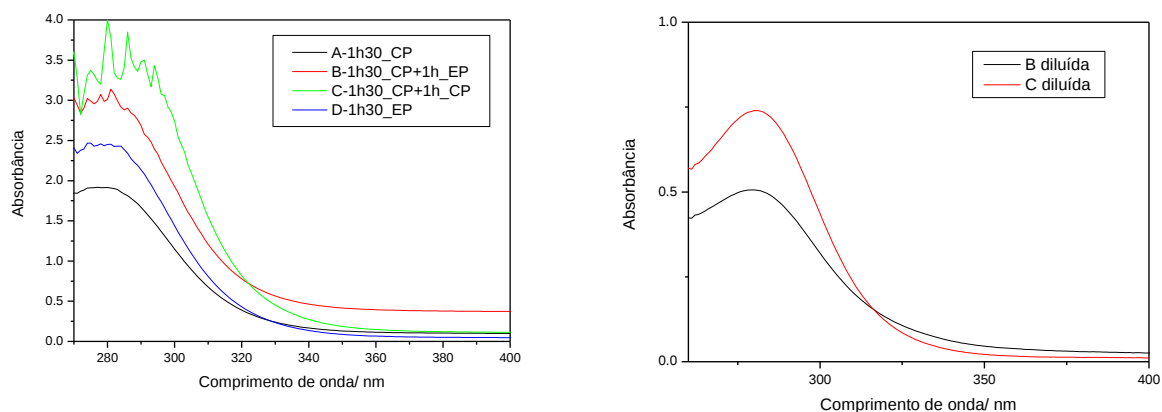


Figura 4. Espectros eletrônicos das suspensões de grafeno obtidas em diferentes tempos de sonicação e usando dois tipos de banhos ultrassônicos diferentes (a esquerda) e espectros eletrônicos das amostras diluídas (2ml da amostra B com 3mL de DMSO, e 1 mL da amostra C com 3mL de DMSO)

Tabela 5. Valores de $\lambda_{\max}$, absorbância e %Transmitância em 550nm observados nos espectros eletrônicos das suspensões de grafite em DMSO obtidas em diferentes tempos de permanência no banho ultrassônico

Experimento	$\lambda_{\max}$ / nm	A	%T (550nm)
Amostras sem centrifugar			
A	277	1,9	81
B	281	3,1	44
C	280	4,0	80
D	278	2,4	92
Amostras centrifugadas			
E	276	1,7	88
F	270	0,8	80

Observando a figura 5 abaixo, pode-se verificar que a amostra centrifugada (E) apresenta menor absorbância que a amostra D e que há um ponto isobéptico entre as duas curvas. Foram obtidas imagens no MEV.

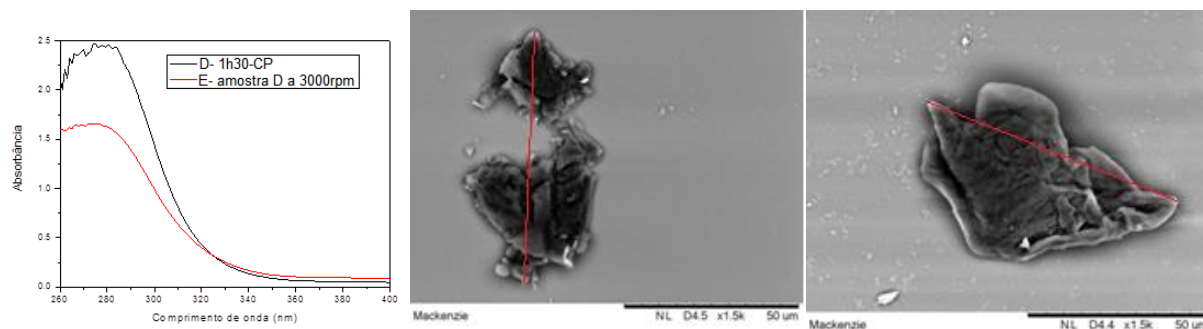


Figura 5. Espectros eletrônicos das suspensões de grafeno em DMSO, sonicada por 1h30 (EP), obtidos antes (amostra D) e depois da centrifugação a 3000rpm (amostra E) e imagens de grafeno da amostra D (a esquerda) e amostra E (a direita) obtidas pelo MEV sobre suporte de lamínula de vidro. A partir do traço vermelho, como pode ser visualizado na imagem, foram medidos os flakes de grafeno multicamada.

Na figura 6 encontra-se os espectros eletrônicos obtidos das amostras E e F, podendo observar seus diferentes comportamentos e as imagens das amostras centrifugada (F).

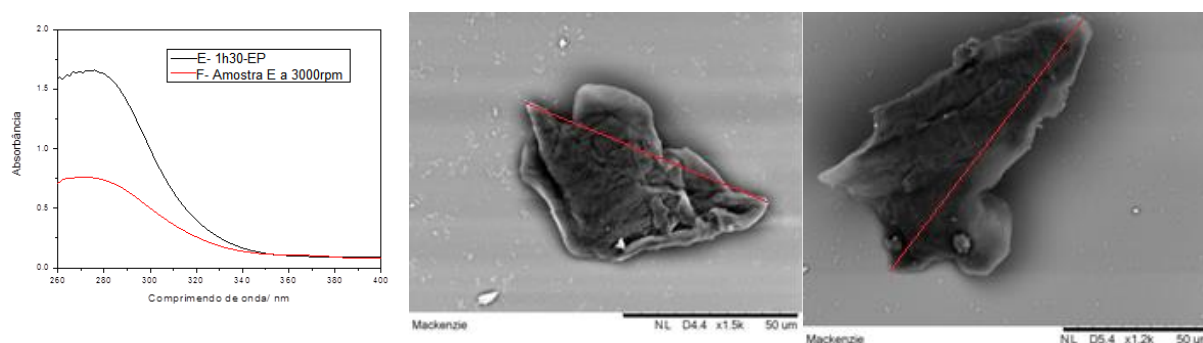


Figura 6. Espectros eletrônicos das suspensões de grafeno obtidas usando diferentes banhos de ultrassom: 1h30 EP (amostra E) e 1h30 CP (amostra F), ambas centrifugadas a 3000rpm e imagens de grafeno da amostra E (a esquerda) e amostra F (a direita) obtidas pelo MEV sobre suporte de lamínula de vidro. A partir do traço vermelho, como pode ser visualizado na imagem, foram medidos os flakes de grafeno multicamada.

Mediu-se o tamanho dos flakes de grafeno das imagens acima (tabela 6). Assim, pode-se observar que a amostra obtida a partir do banho da Elmassonic apresenta menor tamanho. Mas, os flakes não são constituídos de monocamadas. Portanto, deve-se aumentar a potência do banho.

Tabela 6. Tamanho dos flakes de Grafeno medidos através das imagens do MEV.

Amostra	Condições	Tamanho
D	1h30 EP	71,4 μ m
E	1h30h EP + centrifugação a 3000rpm	77,7 μ m
F	1h30 CP + centrifugação a 3000rpm	128,8 μ m

b) Obtenção do grafeno por esfoliação em NMP, DMSO e etanol na ausência e presença de 3,7-diidroxiflavona.

Nas figuras a seguir, figura 7, encontram-se as comparações dos espectros eletrônicos do flavonoide em diferentes solventes, com e sem grafite, nas mesmas concentrações (1mg/mL), seguindo com os valores de absorbância e $\lambda_{\text{máx}}$ /nm obtidos, como mostra a tabela 7. Em etanol e em NMP a absorbância das soluções diminui na presença de grafite, sugerindo que o flavonoide interage via elétrons π com a grafite. O inverso acontece em DMSO.

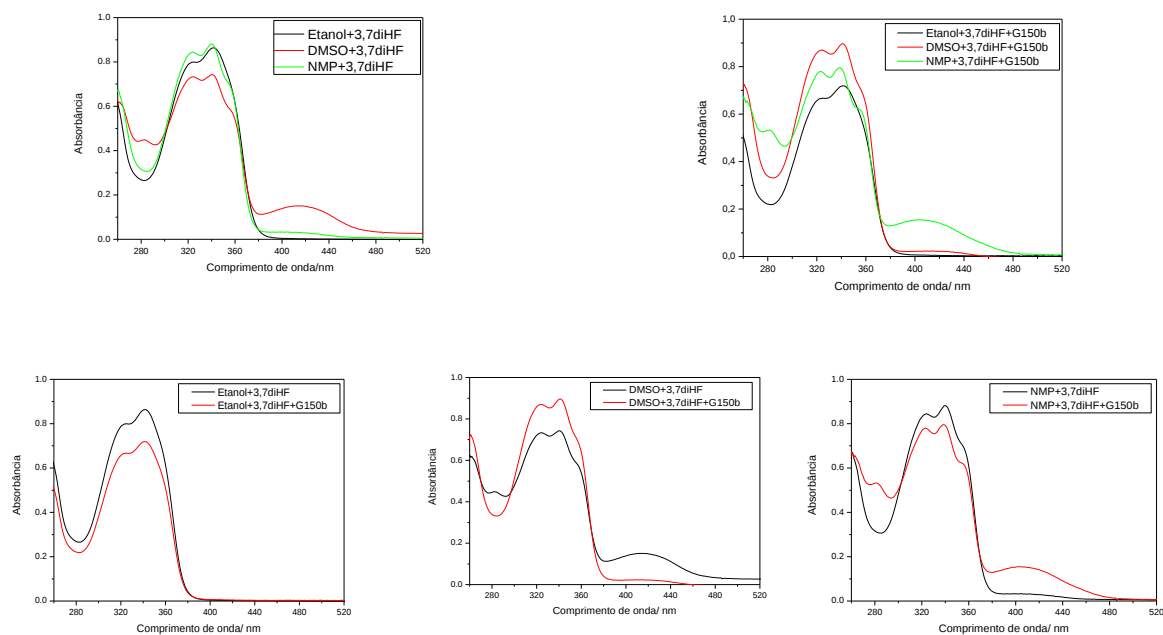


Figura 7. Comparação de espectros eletrônicos de flavonoide em diferentes solventes com e sem grafite.

Tabela 7. Valores de absorbância(A) e $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) das bandas observadas no espectro eletrônico da 3,7di-HF em diferentes solventes na presença e na ausência de grafite (1mg/mL).

Condições	λ_1/nm	A	λ_2/nm	A	λ_3/nm	A	λ_4/nm	A	λ_5/nm	A
DMSO s/ grafite	282	0.448	324	0.733	340	0.743	357	0.586	415	0.151
DMSO c/ grafite	-	-	325	0.870	341	0.897	358	0,678	415	0.023
ETANOL s/ grafite	-	-	325	0.799	342	0.864	-	-	-	-
ETANOL c/ grafite	-	-	325	0.667	342	0.719	-	-	-	-
NMP s/ grafite	-	-	324	0.845	340	0.882	354	0.700	405	0.033
NMP c/ grafite	281	0.532	323	0.780	339	0.796	358	0.593	404	0.155

Segundo Kuila e colaboradores (2012), o grafeno apresenta uma banda ao redor de 262nm. Os altos valores de absortividade molar das bandas da 3,7-diHF dificultam a observação da relativa ao grafeno, assim obteve-se a curva da diferença entre os espectros das soluções do flavonoide com e sem grafite. Na figura 8 pode-se observar que o espectro da diferença em etanol e NMP apresenta uma banda ao redor de 280nm (tabela 8), que apresenta-se deslocada devido a interação do grafeno com o flavonoide.

As imagens obtidas no MEV de cada solução contendo Gflakes e 3,7 di-HF em diferentes solventes são mostradas na figura 9, onde pode-se observar que a morfologia do grafeno depende do solvente, obtendo estruturas circulares, para o DMSO e NMP, e estruturas em tiras para o Etanol.

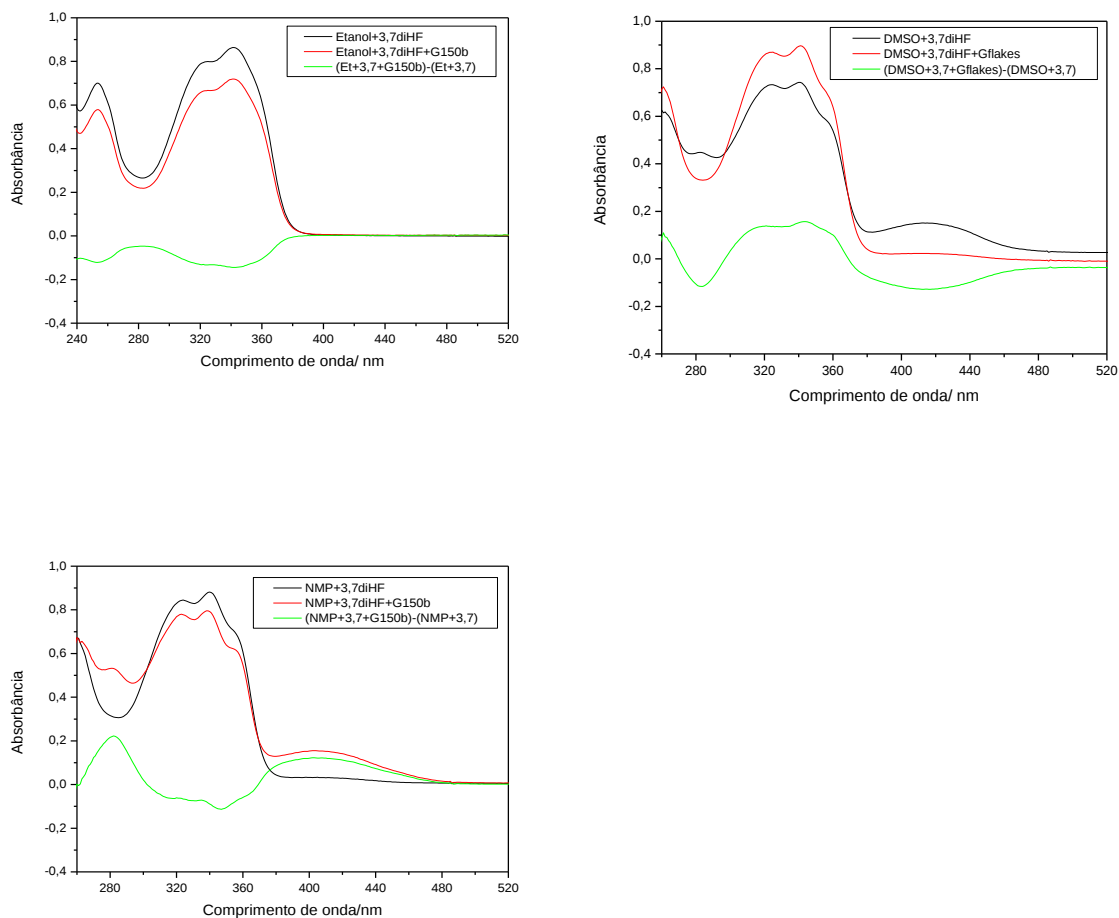
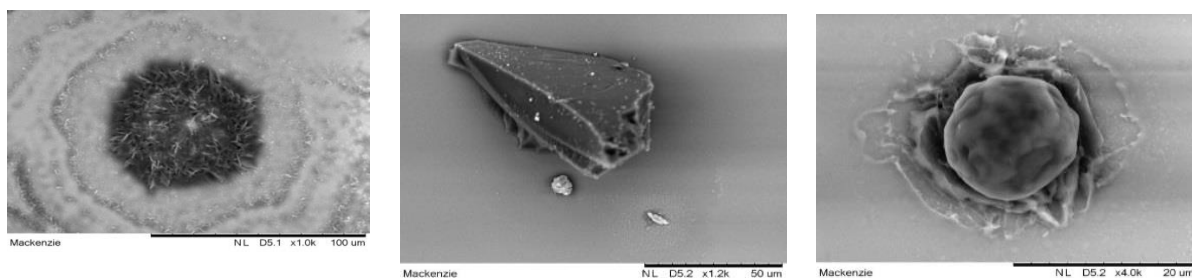


Figura 8. Espectros eletrônicos das soluções de 3,7-diHF com e sem grafite e a curva da diferença entre esses espectros.

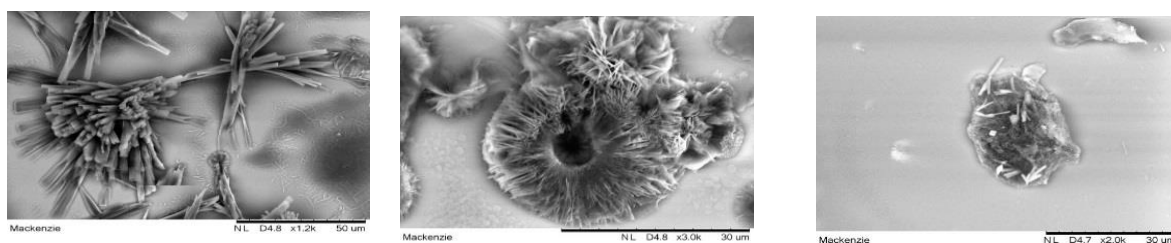
Tabela 8. Valores da A e $\lambda_{\text{máx}}$ / nm observados na curva da diferença encontrada entre os espectros eletrônicos das soluções de 3,7-diHF com e sem grafite.

Solvente	λ_1/nm	A	λ_2/nm	A	λ_3	A	λ_4	A
Etanol	281	0,047	328	0,133	378	0,004		
DMSO	320	0,135	343	0,159	360	0,093	472	0,043
NMP	282	0,221	334	0,069	359	0,063	403	0,119

Em DMSO



Em Etanol



Em NMP

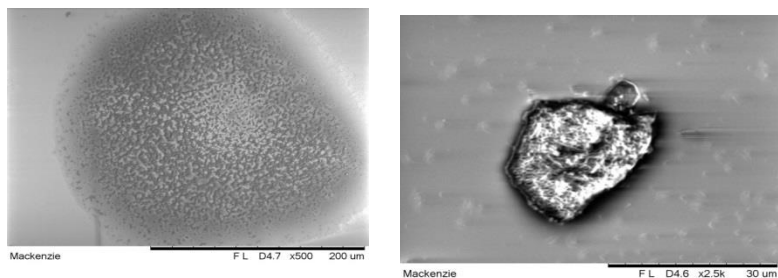


Figura 9. Imagens obtidas no MEV do grafeno esfoliado com 3,7-diHF em diferentes solventes.

Não foi possível observar a banda do grafeno obtido a partir da esfoliação da grafite em NMP (figura 10), pois o solvente absorve na mesma região. Contudo, seu espectro Raman apresentou bandas em 1351(banda D), 1585(banda G) e 2714 cm^{-1} (banda 2D) típicas de grafeno. A baixa intensidade do sinal não permite dizer se o grafeno é multicamada ou monocamada. O espectro Raman do flavonoide sozinho apresentou bandas em 1459, 1664 e 2948 cm^{-1} .

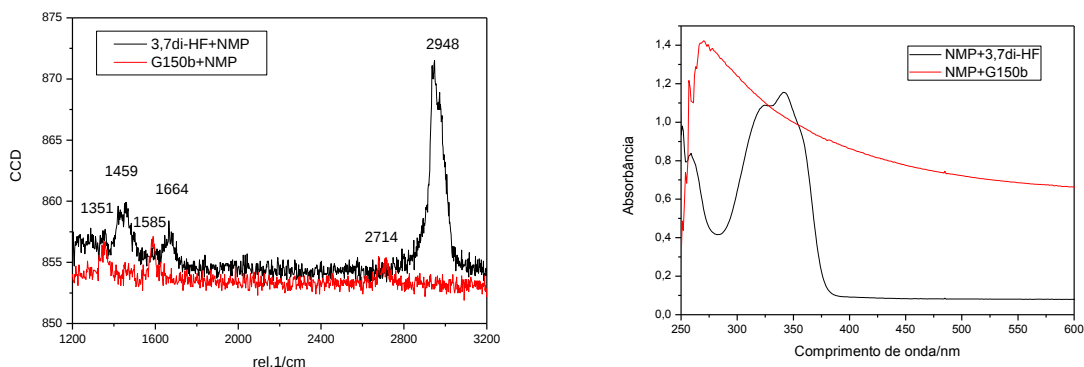


Figura 10. Espectros eletrônico e Raman de Gflakes e 3,7di-HF em NMP

TENTATIVA DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE COM 3,7-DIIDROXIFLAVONA

O óxido de grafite (GrO) foi esfoliado em água, dando origem ao óxido de grafeno (GO), que foi colocado na presença da 3,7-diidroxiflavona em etanol e a reação foi feita a partir de dois métodos, um a temperatura ambiente, usando mesa agitadora, e outra a quente em banho termostático.

a) Tentativa de redução do óxido de grafite em 3,7-diidroxiflavona a temperatura ambiente

A partir de duas soluções contendo diferentes proporções de GO e 3,7-diidroxiflavona em etanol obteve-se os espectros eletrônicos mostrados na figura 11. É possível verificar que a proporção de 2: 1 de GO:3,7di-HF apresentou uma absorbância levemente menor que a 1:1.

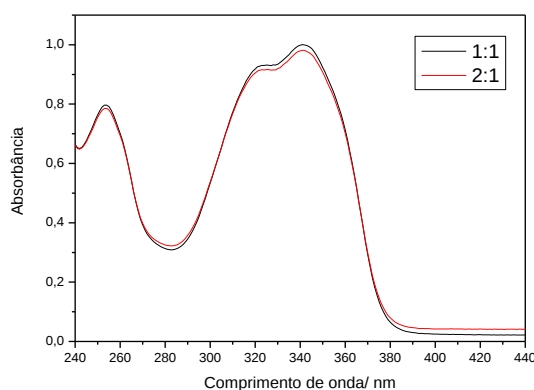


Figura 11. Espectros eletrônicos de soluções contendo diferentes proporções de GO e 3,7di-HF em etanol (reação feita a temperatura ambiente)

b) Tentativa de redução do óxido de grafite em 3,7-diidroxiflavona utilizando banho eletrostático

Na figura 12 encontram-se os espectros eletrônicos das soluções contendo diferentes proporções de GO com 3,7-diidroxiflavona em etanol. Novamente, observa-se que a proporção de 2:1 de GO:3,7di-HF apresentou uma absorbância levemente menor de possível que a proporção de 1:1, porém os dois possuem bandas localizadas em 340nm. Não foi possível obter o espectro Raman da solução contendo a proporção de 1:1, mas a curva da solução de proporção 2:1 apresentou bandas em 1575 e 1631 cm^{-1} , cuja atribuição fica dificultada pela fluorescência observada no espectro..

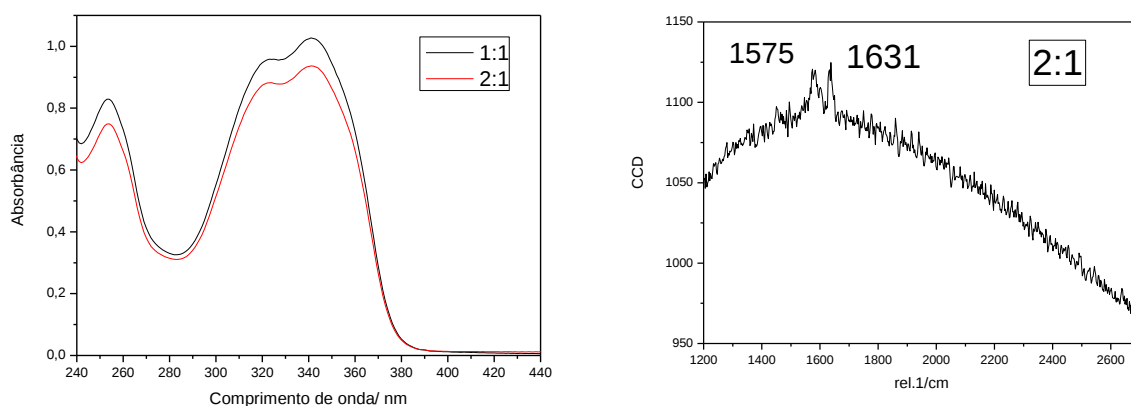


Figura 12 Espectros eletrônicos e Raman de soluções contendo diferentes proporções de GO e 3,7di-HF em etanol, cuja reação foi feita a quente. Sendo que o espectro Raman à direita pertence a solução com proporção 2:1 de GO:3,7di-HF.

CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram feitas duas tentativas de obter grafeno: uma por esfoliação com solvente e outra por redução do óxido de grafite.

Os estudos sugerem que se obteve grafeno bicamada a partir da esfoliação do grafite em DMSO utilizando ultrassom da Coler-Parmer por 1 hora e 30 minutos com centrifugação a 3000rpm. Também foi possível obter grafeno na presença da 3,7-diidroxiflavona, sendo que os melhores resultados foram obtidos quando se adicionou grafite a uma solução de 3,7-diidroxiflavona em NMP. Porém, não pode-se observar suas bandas no espectro Raman. Todavia, as soluções não permaneceram estáveis por muito tempo. Desse modo, a otimização do processo faz parte dos projetos futuros.

Tentou-se reduzir o óxido de grafite (GrO) tanto em temperatura ambiente, por meio da mesa agitadora, quanto a quente por meio do banho eletrostático. Ao analisar essas amostras por espectroscopia Raman, verificou-se que não foi possível obter o espectro da solução em temperatura ambiente, porém os espectros solução a quente de proporção 2:1 apresentou bandas em 1575(G) e 1631cm⁻¹.

As tentativas de redução com a 3,7-diidroxiflavona ainda não geraram resultados conclusivos e novos estudos, mudando o solvente, a proporção entre reagentes e o tempo de aquecimento, serão realizados.

AGRADECIMENTO

À Profa. Dra. Maura V. Rossi pela ajuda na síntese do óxido de grafite e pelas valiosas discussões.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHAVAN, O.; KALAEI, M.; ALAVI, Z. S.; GHIASI, S. M. A.; ESFANDIAR, A. Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide. *Carbon*, v.50, p. 3015-3025, 2012.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X.; OGBAZGUI, A. Y. FENG, R.; DAI, Z.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; DE HEER, W. A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, V. 108, p. 19912-19916, 2004.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, p. 1339, 1958.

KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, v. 57, p. 1061-1105, 2012.

LAI, Q.; ZHU, S.; LUO, X.; ZOU, M.; HUANG, S. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances* 2, 032146, 2012.

LEE, S.; LEE, K.; ZHONG, Z.H. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, v. 10, p. 4702-4707, 2010.

LEE, J. D. *Química Inorgânica Não Tao Concisa*, Editora Edgard Blucher, p. 243-244, 2006.

LIAO, R.; TANG, Z.; LEI, Y.; GUO, B. Polyphenol-Reduced Oxide: Mechanism and Derivatization. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 20740-20746, 2011.

MATTEVI, C.; EDA, G.; AGNOLI, S.; MILLER, S.; MKHOYAN, K.A.; CELIK, O.; MASTROGIOVANNI, D.; GRANOZZI, G.; GARFUNKEL, E.; CHHOWALLA, M. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. *Advanced Functional Materials*, v. 19, p. 2577-2583, 2009.

NOBELPRIZE (ORG) *The Nobel Prize in Physics 2010*, disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf acessado em 29/04/2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* v. 306, p. 666-669, 2004.

SKALTSAS, T.; KAROUSIS, N.; YAN, H.-J.; WANG, C.-R.; PISPAS, S.; TAGMATARCHIS, N. Graphene exfoliation in organic solvents and switching solubility in aqueous with the aid of amphiphilic block copolymers. *Journal of Materials Chemistry*, v22, p. 21507-21512, 2012.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. SYNTHESIS OF GRAPHENE-BASED NANOSHEETS via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, p. 1558-1565, 2007.

SUN, Z.; YAN, Z.; YAO, J.; BEITLER, E.; ZHU, Y.; TOUR, J. M. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, v. 468, p. 549-552, 2010.

Contato: debora_prada@yahoo.com.br e anamaria.alexiou@mackenzie.br