Estudo da redução do óxido de grafeno para captura de CO2

Patrícia Viana Rodrigues1\*, Márcio Soares de Moraes1,2, Rafaella Barbosa de Lima1, Marcelo Augusto dos Santos1, Andreza Menezes Lima1, Aline Luiza Machado Carlos1, Lidia Oazem de Oliveira da Costa1, Paulo Gustavo Pries de Oliveira1, Alexandre Antunes Ribeiro1, Alexandre Barros Gaspar1, Clarissa Perdomo Rodrigues1.

1Instituto Nacional de Tecnologia/MCTIC, Divisão de Catálise e Processos Químicos, Av. Venezuela 82, sala 514, 21081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil,

2Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

\*patricia.viana@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O aumento da emissão de CO2 causado pela queima de combustíveis fósseis ou processos industriais é uma das causas das mudanças climáticas. Pesquisas recentes indicam que o grafeno pode ser usado para captura de CO2 uma vez que é um potencial material adsorvente. O objetivo desse trabalho foi a redução do óxido de grafeno (GO) para posterior aplicação na captura de CO2. A redução do óxido de grafeno foi feita em uma autoclave a 90 °C e pH entre 9 e 10 com ácido ascórbico no tempo de 3 h (RGO1) e 16 h (RGO2). Foram realizadas as análises de DRX, FTIR e MEV das amostras de GO e RGO: o deslocamento do pico de difração para 2θ≈25°; o desaparecimento das bandas características de grupos funcionais oxigenados; somados a compactação das camadas do GO apresentada nas micrografias são indícios de que houve a redução do óxido de grafeno de forma satisfatória. No entanto o aparecimento de pico de difração em torno de 42° (2θ) sugere que houve a formação de carbono amorfo. O aumento do tempo em autoclave a 90 °C pode contribuir para aumentar a redução do GO a RGO e reduzir a formação de carbono amorfo.

*Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido, Ácido ascórbico, adsorção de CO2*

ABSTRACT - The increase of CO2 emissions caused by the burning of fossil fuels or industrial processes is one of the causes of climate change. Recent research indicates that graphene can be used for CO2 capture once it is a potential adsorbent material. The objective of this work was the reduction of graphene oxide for later application in CO2 capture. The reduction of graphene oxide was performed in an autoclave at 90°C and pH 9 -10 with ascorbic acid for 3 h (RGO1) and 16 h (RGO2). XRD, FTIR and SEM analyzes of the GO and RGO samples were performed: the shift of the diffraction peak to 2θ≈25°; the disappearance of characteristic bands of oxygenated functional groups; follow to the GO compacted layers shown in the micrographs, these are indications that there was a satisfactory reduction of graphene oxide. However, the appearance of a diffraction peak around 42° (2θ) suggests that there was an amorphous carbon formation. Increasing the time in autoclave at 90 °C may contribute to increase the reduction of GO to RGO and reduce the formation of amorphous carbon.

Keywords: Reduced graphene oxide, Ascorbic acid, CO2 adsorption.

## Introdução

O aumento da emissão de CO2 causado pela queima de combustíveis fósseis ou processos industriais é uma das causas das mudanças climáticas. Uma maneira de reduzir a concentração de CO2 atmosférico é por meio de sua captura e armazenamento (1). O processo de captura envolve a etapa de separação do CO2 da mistura gasosa, sendo a técnica de absorção líquida usada comercialmente por apresentar alta seletividade e eficiência de captura. No entanto, seu alto custo de regeneração do solvente contribuem para a busca de novas tecnologias como o método de adsorção (1).

O grafeno é um material adsorvente que vem ganhando destaque. Ele é um material bidimensional e alótropo do carbono que apresenta anéis hexagonais com dupla ligação que se estendem como uma ampla camada em 2D, assim apresenta carbono com hibridização sp2. Esta característica proporciona propriedades interessantes para o grafeno tais como: alta condutividade térmica em temperatura ambiente (5.000 W m-1 K-1) e elétrica (2.104 S cm-1), mobilidade eletrônica (2.105 cm2 V-1 s-1), alta área superficial específica teórica (2.600 m2 g-1) e boa resistência mecânica com resistência a tração de 130 GPa e módulo de Young de 1TPa (2,3).

Uma maneira de sintetizar o grafeno é pelo Método de Hummers modificado, no qual utiliza-se o grafite como fonte de carbono, permanganato de potássio, como agente oxidante, nitrato de sódio e ácido sulfúrico. Dessa forma, obtém-se o óxido de grafeno (GO) que apresenta estrutura carbônica hexagonal similar ao grafeno, se diferenciando deste por possuir grupos funcionais como hidroxila, epóxi, carbonila. Posteriormente, é feita a redução do GO por meio de tratamento térmico e/ou químico, o que proporciona a redução dos grupos funcionais e recuperação das ligações sp2, produzindo o óxido de grafeno reduzido (4).

Outras maneiras de sintetizar o óxido de grafeno reduzido (RGO) é por meio da fragmentação micromecânica, carboneto de silício, deposição química de vapor, método de redução química e recozimento térmico (5). No entanto, o método de redução por tratamento químico e/ ou térmico é o mais vantajoso e rápido por apresentar menor custo, o que favorece ser feito em escala industrial (6).

Um dos agentes redutores mais utilizados para tratamento químico é a hidrazina, porém ela é altamente tóxica e possui potencial explosivo. Há estudos que aplicam o boro hidreto de sódio por ser ecológico, porém é uma matéria-prima de elevado custo (7,8). Com isso estudos recentes buscam viabilizar alternativas para a redução do óxido de grafeno com agente redutor verde, tais como: ácido ascórbico e glicina (9,10).

Diante do que foi apresentado, entre os materiais adsorventes o grafeno vem se demonstrando um candidato promissor para captura de CO2. O presente trabalho tem como objetivo estudar a redução do óxido de grafeno utilizando agente redutor verde para posterior aplicação na captura de CO2.

## Experimental

*Redução do óxido de grafeno*

Em uma autoclave adicionou 80 mL de GO de concentração 3 mg mL-1 na razão etanol:água de 1:1, ajustou pH para 9-10 com NH4OH 1 M, adicionou 2 g de ácido ascórbico e deixou sob agitação magnética por 30 minutos. Após esse tempo, a autoclave foi encaminhada para estufa a 90°C por 3 h (RGO1) e 16 h (RGO2). Após o tratamento em estufa, a amostra foi submetida a agitação magnética, lavagem em centrífuga (3.000 rpm, 15 minutos) com água ultrapura e secagem em estufa, com base em metodologia apresentada na literatura (11,12).

*Caracterização das amostras*

A técnica de difração de raios X (DRX) foi feita para a amostra GO no equipamento X’Pert Pro MRD PANalytical, fonte Co Kα, tensão 40 kV e corrente de 40 mA.

As amostras RGO1 e RGO2 foram analisadas em um difratômetro da marca Bruker D8 Advance, radiação Cu-Kα, com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. A análise foi realizada no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) entre 5º e 70º, com passo de 0,10º e tempo de 1s.

A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no espectrômetro PerkinElmer FT-IR/FIR Frontier, n° de série C 105496, por reflectância sobre o cristal de diamante, na faixa de 4.000 a 600 cm‑1 e com resolução de 4 cm min-1.

A morfologia das amostras foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEI Quanta FEG 450. A amostra GO foi dispersada em álcool isopropílico e depositada com auxílio de pipeta no porta amostra sem metalizar. As amostras RGO1 e RGO2 foram preparadas usando fita de carbono com deposição do pó direto sobre ela e metalizadas com platina utilizando o equipamento K550X Sputter com corrente de 20 mA e tempo de recobrimento de 1,5 min. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de spot, distância de trabalho, bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias apresentadas.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a amostra de RGO após a redução química. Ao final do tratamento térmico em estufa, o RGO apresentou a forma de um cilindro maciço, com coloração escura e aspecto gelatinoso.



**Figura 1:** Cilindro maciço de óxido de grafeno reduzido (RGO) após o tratamento químico.

Os difratogramas de raios X das amostras GO, RGO1 e RGO2 podem ser observados na Figura 2. O difratograma do GO (Figura 2A) mostra um pico em 9,01° (2θ) referente ao plano 002. Após o processo de redução houve o deslocamento do pico para 24,76° na amostra RGO1 e para 25,15° (2θ) na RGO2 (Figura 2B), indicando que ocorreu a redução dos grupos oxigenados (6).

 

**Figura 2:** Difratogramas de raios X em (A) da amostra de óxido de grafeno (GO) e em (B) das amostras de óxido de grafeno reduzido (RGO1 e RGO2).

Na Figura 2B é possível notar também o aparecimento do pico em torno de 42° (2θ) para ambas as amostras. De acordo com An e colaborares (21), estes picos correspondem ao plano 100 associado ao carbono amorfo, de modo que é possível sugerir que apenas uma parte do óxido de grafeno foi reduzido. Com o aumento do tempo da autoclave em estufa foi possível observar a diminuição do pico em torno de 42° (2θ), sugerindo que o aumento do tempo pode contribuir para evitar a formação de carbono amorfo.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada como técnica complementar a DRX. Com esta técnica é possível observar os seguintes aspectos: (*i*) se as bandas características de óxido de grafeno estavam presentes, (*ii*) se após a sua redução química houve a produção de óxido de grafeno reduzido e (*iii*) se o ácido ascórbico foi eliminado após a etapa de lavagem.

Nos espectros da amostra de GO na Figura 3(A) observa-se na região entre 2800-3800 cm-1 a presença de bandas características de vibração de estiramento de grupo hidroxila (-OH) e de água adsorvida (13, 14). As bandas em 1.716, 1.634 e 1.028 cm-1 são atribuídas a estiramento vibracional de ligação C=O em grupos carbonila ou carboxila (15), C=C (13,14) e C-O (16), respectivamente.



**Figura 3:** Espectro na região do infravermelho de (A) 4.000 a 2.500 cm-1 e (B) de 2.500 a 600 cm-1 das amostras de óxido de grafeno (GO) e de óxido de grafeno reduzido (RGO1, RGO2).

As bandas com deslocamento em 1.152 e 871 cm-1 são características de estiramento vibracional C-O-C de grupo epóxi (Figura 1 (B)) (17,18).

Por outro lado, no espectro do RGO podemos observar o desaparecimento das bandas características dos grupos funcionais oxigenados do GO, tais como, 1.716, 1.028, 1.152 e 871 cm-1. Como também, é possível notar a redução da banda característica de hidroxila de água (com um máximo em 3.377 cm-1), uma vez que o RGO é menos hidrofílico que o GO. Esses resultados indicam que a redução do óxido de grafeno (19) com ácido ascórbico foi satisfatória.

Vale ressaltar que o espectro do RGO não apresenta bandas características do ácido ascórbico, tais como, o estiramento vibracional de ligação C=O em 1.753 cm-1 atribuída ao grupo funcional lactona, e bandas com deslocamentos em 3.524, 3.407, 3309 e 3.208 cm-1 características de estiramento vibracional de ligação OH (20), indicando que a etapa de lavagem do RGO foi eficiente para eliminar os resíduos do método de redução do GO adotado.

As amostras de GO e RGO1 e RGO2 foram analisas por microscopia eletrônica de varredura a fim de avaliar a morfologia do óxido de grafeno. A Figura 4(A) apresenta a imagem obtida pelo MEV da amostra de GO, na qual é possível observar morfologia semelhante a folhas dobradas, características do GO. Isso é esperado e pode ser atribuído à interação dos grupos oxigenados presentes nas folhas de GO (22). Após o processo de redução (Figura 4B e 4C), nota-se que as camadas ficam mais compactadas devido a remoção dos grupos oxigenados, corroborando com os resultados de FTIR. Este resultado está de acordo com a literatura (23, 24).

**Figura 3:** Imagens obtidas por MEV, em (A), do óxido de grafeno (GO), do óxido de grafeno reduzido, em (B), RGO1, em (C), RGO2.

Com base nos resultados apresentados é possível sugerir que o método de redução química utilizando o ácido ascórbico como agente redutor se mostrou promissor para a obtenção de RGO, obtendo resultados satisfatórios e coerentes com a literatura (6, 17-24). No entanto, é importante ressaltar que a literatura referente a caracterização de grafeno é escassa, e apresenta poucas informações sobre a caracterização de GO e RGO.

## Conclusões

Neste trabalho foi apresentado o método de redução do óxido de grafeno com tratamento químico, utilizando ácido ascórbico como agente redutor em autoclave a 90°C durante 3h e 16 h. Foram realizadas as análises de DRX, FTIR e MEV das amostras de GO e RGO: o deslocamento do pico de difração para 2θ≈25°; o desaparecimento das bandas características de grupos funcionais oxigenados; somados a compactação das camadas do GO apresentada nas micrografias são indícios de que houve a redução do óxido de grafeno de forma satisfatória.

A presença do pico em torno de 2θ=43° atribuído a presença de carbono amorfo, sugere que somente uma parte de GO foi reduzido. Porém, com o aumento do tempo da autoclave em 90°C é possível observar a diminuição deste pico, sugerindo que o aumento do tempo em autoclave pode contribuir para evitar a formação de carbono amorfo.

## Agradecimentos

Ao CNPq, a FAPERJ e ao FINEP pelo apoio financeiro.

Ao CENANO pelas análises de MEV.

A UERJ pela análise de FTIR e DRX.

## Referências

1. B. Metz; O. Davidson; H. C. de Coninck; M. Loos; L. Meyer. **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage**. Cambridge: Cambridge University Press, United Kingdom and New York, NY, 2005.
2. R. Balasubramanian; S. Chowdhury, *Journal of Materials Chemistry A* **2015***,* 4, 1-76.
3. J. E. D. V. Segundo Vieira; E. O. Vilar, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2016**, 11, 2, 54 – 57.
4. P. P. Brisebois; M. Siaj, *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 1517-1547.
5. K.D. Silva, H.H. Huang, R.K. Joshi, M. Yoshimura, *Carbon* **2017**, 119, 190–199.
6. H. Korucu, *Journal of Molecular Structure* **2022**, 1268 133715.
7. M. R. Muda, M. M. Ramli, Isa S. S. M., M. F. Jamlos, S. A. Z. Murad, Z. Norhanisah, M. Mohammad Isa, S. R. Kasjoo, N. Ahmad, N. I. M. Nor, N. Khalid, *AIP Conference Proceedings* **2017**, 1808, 020034.
8. H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 1987-1992.
9. M. J. Fernández-Merino; L. Guardia; J. I. Paredes; S. Villar-Rodil; P. Solís-Fernández; A. Martínez-Alonso; J. M. D. Tascón, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6426–6432.
10. M. T. H. Aunkor; I. M. Mahbubul; R. Saidur; H. S. C. Metselaar, *RSC Adv.* **2016**, 6, 27807-27828.
11. Y. Zhang; B. Wang; B. Wang; X. Yang; S. M.; Y. Feng; C. Liu; C. Shen, *Applied Surface Science* **2022**, 605, 154701-124.
12. C. Xia; Y. Li; T. Fei; W. Gon, *Chemical Engineering Journal* **2018**, 345, 648-658.
13. R. Joshi; A. De Adhikari; A. Dey; I. Lahiri, *Materials Science & Engineering B* **2023**, 287, 116128.
14. J. Yan; G. Chen; J. Cao; W. Yang; B. Xie; M. Yang, *New Carbon Materials* **2012**, 5, 27, 370–376.
15. Z. Ren, H. Li; J. Li; J. Cai; L. Zhong; Y. Ma; Y. Pang, *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, 229, 732–745.
16. B. Saravanakumar, R. Mohan, S. Kim, *Materials Research* *Bulletin* **2013**, 48, 878–883.
17. A. Pruna; A.C. Cárcel; A. Benedito; E. Giménez, *Applied Surface Science* **2019**, 487, 228–235.
18. G. T. Usca; C. V. Gómez; D. C. Fiallos; P. Tavolaro; G. Martino; L. S. Caputi; A. Tavolaro, *AIP Conference Proceedings* 2015, 1646, 79-86.
19. P. Prediger; T. Cheminski; T. de F. Neves; W. B. Nunes; L. Sabino; C. S. F. Picone; R. L. Oliveira; C. R. D. Correia, *Chemical Engineering* **2018**, 6, 1536–1545.
20. C. A. G. de Souza; S. M. C. Siqueira; A. F. V. de Amorim; S. M. de Morais; T. Gonçalves; R. N. Gomes; A. P. Cunha; N. M. P. S. Ricardo, *Quim. Nova* **2015**, 38, 7, 877-883.
21. L. An; Shenfang Liu; L. Wang; J. Wu; Z. Wu; C. Ma; Q. Yu; X. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res*. **2019**, 58, 3349−3358.
22. A. H. A. Gonçalves; P. H. C. Siciliano; O. C. Alves; D. V. Cesar; C. A. Henriques; A. B. Gaspar, *Topics in Catalysis* 2020, 63, 1017-1029.
23. A. P. Benevides; A. R. Campos; L. C. Vieira; C. dos R. Perez; D. V. Cesar, *Materials Research* **2020**, 1, 23, 1-9.
24. K. Min; T. H. Han, J. Kim, J. Jung, C. Jung, S. Man Hong, C. M. Koo, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 383, 36–42.