

## ESTUDO DA INTERAÇÃO DO GRAFENO COM 3,7-DIIDROXIFLAVONA.

Débora Prada<sup>1\*</sup>, Anamaria Dias Pereira Alexiou<sup>2</sup>,

1. Estudante de IC do Curso de Química da Escola de Engenharia da U.P.Mackenzie
2. Professora da Escola de Engenharia da U.P.Mackenzie / Orientador

### Resumo:

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 para estabilizar o grafeno obtido por esfoliação com solvente tanto quanto para reduzir o óxido de grafeno.

A esfoliação da grafite foi feita na presença da 3,7-diidroxiflavona (3,7-diHF) em três solventes diferentes, etanol, dimetilsulfóxido (DMSO) e N-metilpirrolidona (NMP), sendo que esse último foi o que gerou melhor resultado. Os dados obtidos por espectroscopia eletrônica indicam que na ausência da 3,7-diidroxiflavona, grafeno bicamada foi obtido quando a suspensão foi sonicada por 1 hora e 30 minutos e centrifugada a 3000rpm por 15 minutos.

A interação entre o óxido de grafeno (GO) e o flavonoide foi realizada por meio de dois métodos, agitação a temperatura ambiente por uma semana e aquecimento a 80°C por 8h, sendo esse último o mais adequado.

**Palavras-chave:** 3,7-diidroxiflavona, óxido de grafeno, grafeno.

**Apoio financeiro:** PIBIC Mackenzie e Fundo Mackenzie de Pesquisa.

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** UPM

### Introdução:

Grafeno é o nome dado a uma monocamada de carbono com hibridização  $sp^2$  que possui estrutura hexagonal. É um material transparente, com alta densidade, fina espessura, mais forte que o aço e que apresenta uma alta condutividade elétrica e térmica<sup>1</sup>.

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<sup>2</sup>, método por deposição química de vapor (CVD) de hidrocarbonetos em substratos de metais de transição<sup>3</sup>, descarga do arco

elétrico, bem como a redução química a partir de uma solução de óxido de grafeno (GO)<sup>4</sup>.

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. Nesse processo a grafite é oxidada em meio ácido na presença de agentes oxidantes, como o permanganato de potássio e nitrato de sódio<sup>5</sup>, seguida da redução química do óxido de grafite.

Na presença de ácidos, a oxidação do grafite por 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<sup>6</sup>. 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<sup>7</sup>. 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<sup>8</sup>.

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.

### Metodologia:

Nesse estudo utilizou-se grafites de diferentes tamanhos ( $\leq 150\mu\text{m}$  e +100 mesh, denominados G150 e Gflakes), 3,7-

dihidroxi-flavona (3,7-diHF) e N-Metilpirrolidona (NMP), todos da Sigma-Aldrich, Dimetilsulfóxido (DMSO) e Etanol, ambos da Synth. O óxido de grafeno utilizado foi obtido pelo método de Hummers<sup>5</sup>.

Os espectros eletrônicos na região de 190 a 1100nm foram obtidos num espectrofotômetro da Agilent modelo 8453, utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico. As soluções foram sonicadas nos banhos ultrassônicos da Cole-Parmer (CP) e da Elmasonic-P (EP).

Placas de silício receberam 15µL de solução de GO, e solução de Gflakes com 3,7-diHF em NMP, DMSO e Etanol para serem analisadas no microscópio Raman (WITEC CRM200 CONFOCAL) com laser de 532nm e num microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixa energia, da HITACHI modelo TM3000.

#### *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 (concentração de 0,5mg/mL) em diferentes solventes (DMSO, etanol e NMP).

Na primeira tentativa, 25mL da suspensão de grafite em DMSO permaneceu num banho ultrassônico da CP por uma hora e na segunda, por uma hora e meia. Em seguida, para ambos, a dispersão foi colocada 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 suspensões de grafite (A, B, C e D) de mesma concentração (0,5mg/mL) em DMSO, que foram sonicadas no banho ultrassônico da CP (A e B) e no da EP (C e D) e centrifugadas a 3000rpm por 15 minutos. A seguir, foram obtidas imagens das dispersões no MEV.

A esfoliação da grafite na presença de 3,7-dihidroxi-flavona foi feita adicionando 9,99 mg de Gflakes a soluções contendo 9,98 mg de 3,7-diHF em NMP, DMSO e etanol, que foram sonicadas por 1h e depois centrifugados a 4000rpm por 15 minutos. Logo após, foi obtido o espectro eletrônico e imagens no MEV.

#### *Tentativa de redução do óxido de grafeno com a 3,7-dihidroxi-flavona*

A interação do GO com a 3,7-diHF foi realizada a partir de soluções contendo 25mg de 3,7 di-HF, 25mg (ou 50mg) de GO e 25mL

de etanol em um balão de 100mL. As soluções foram sonicadas por 30 minutos e numa primeira tentativa permaneceram na mesa orbital por sete dias e na outra foram levadas ao banho termostático a temperatura constante de 80°C por 8 horas e centrifugadas a 1000 rpm por 10 minutos. A seguir, as soluções foram filtradas usando um funil de 0,45µm (Millex) e espectros eletrônicos e Raman dos sobrenadantes foram obtidos para cada uma das condições citadas.

### **Resultados e Discussão:**

Os espectros eletrônicos (figura 1) das dispersões de grafite em DMSO sonicadas por 1 hora apresentam uma banda em 275nm, cuja absorvância diminui com a velocidade de centrifugação. As dispersões que permaneceram no banho ultrassônico por 1h30 apresentam maior absorvância indicando que mais material foi esfoliado.

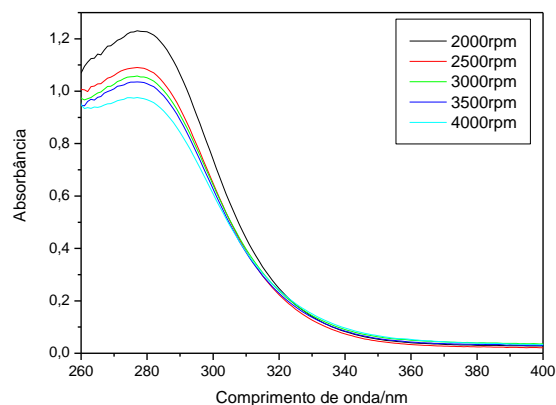


Figura 1. Espectros eletrônicos das soluções contendo grafite em DMSO sonicadas por 1h e centrifugadas por 15 min em diferentes velocidades.

Segundo Kuila e colaboradores<sup>9</sup>, monocamadas de grafeno têm 97,1% de transparência em 550 nm contra 94,3% para a bicamada. Assim, de acordo com essa informação e os resultados obtidos, pode-se verificar que as melhores condições são agitação por 1h30 e velocidade de centrifugação de 3000rpm com transmitância de 96,7%.

Ao comparar os espectros eletrônicos das dispersões de grafite em DMSO, sendo usado dois tipos diferentes de banho ultrassônico, observa-se que a absorvância da dispersão obtida no banho EP é maior que na CP, indicando que mais material foi obtido. Contudo, um banho com maior potência (EP) resulta num flake com menor tamanho (tabela 1).

Tabela 1. Tamanho dos flakes de Grafeno

medidos através das imagens do MEV.

Condições	Tamanho
banho ultrassônico EP por 1h30h + centrifugação a 3000rpm	77,7µm
banho ultrassônico CP por 1h30h + centrifugação a 3000rpm	128,8µm

Os espectros eletrônicos das dispersões de grafite na presença da 3,7-diHF são dominados pelas bandas do flavonoide ao redor de 340nm (figura 2), que são atribuídas as transições  $\pi\pi^*$ <sup>10</sup>. Segundo a literatura<sup>9</sup> a banda do grafeno ocorre em 262nm e é encoberta pelas bandas do flavonoide (figura 2).

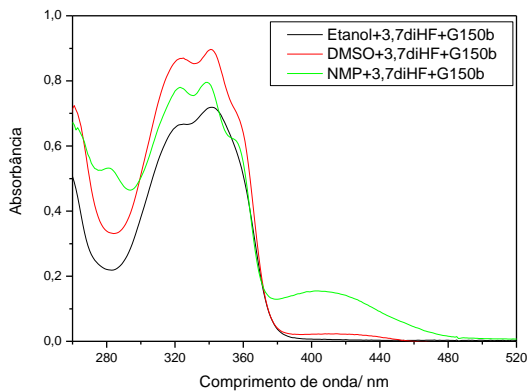


Figura 2. Espectros eletrônicos da 3,7-diHF em diferentes solventes contendo grafite G150 (1mg/mL).

Imagens das dispersões presentes na figura 2, apresentaram diferentes morfologias, obtendo estruturas circulares, para o DMSO e NMP, e estruturas em “agulhas” para o Etanol (figura 3).

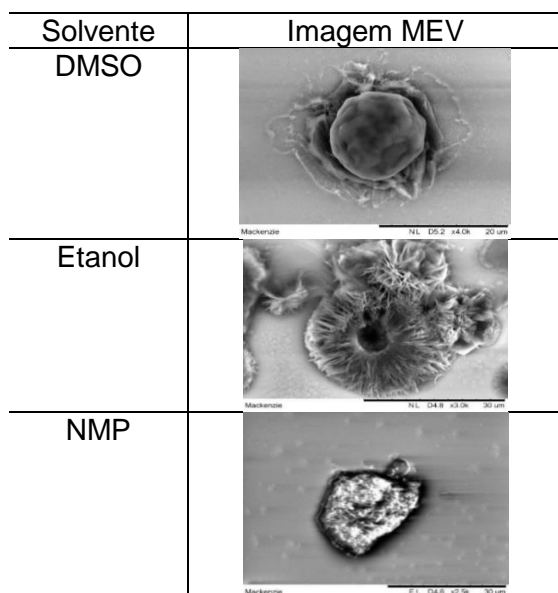


Figura 3. Imagens obtidas no MEV, da grafite esfoliada na presença da 3,7-diHF em diferentes solventes.

O Espectro Raman do grafite esfoliado

em NMP (figura 4) apresentou bandas em 1351(banda D), 1585(banda G) e 2714cm<sup>-1</sup> (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 2948cm<sup>-1</sup>.

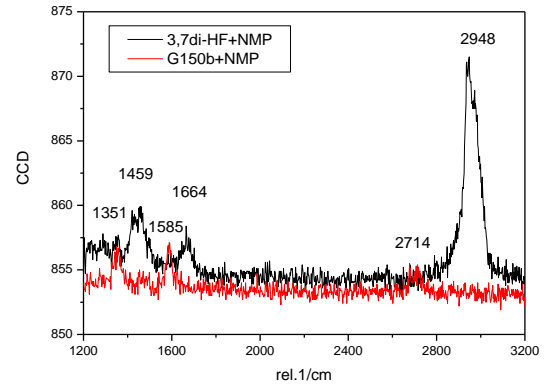


Figura 4. Espectros Raman do Gflakes esfoliado em NMP e da 3,7di-HF no mesmo solvente.

Os espectros eletrônicos das soluções contendo diferentes proporções de GO com 3,7-diidroxiflavona em etanol (figura 5), apresentam uma banda em 340nm, que é relativa a 3,7-diHF. A intensidade da banda no espectro da solução, que contém uma proporção de 2:1 de GO:3,7di-HF, é levemente menor que a proporção de 1:1, sugerindo que o flavonoide interagiu com o grafeno. Mais estudos são necessários para verificar se o flavonoide reduziu o GO.

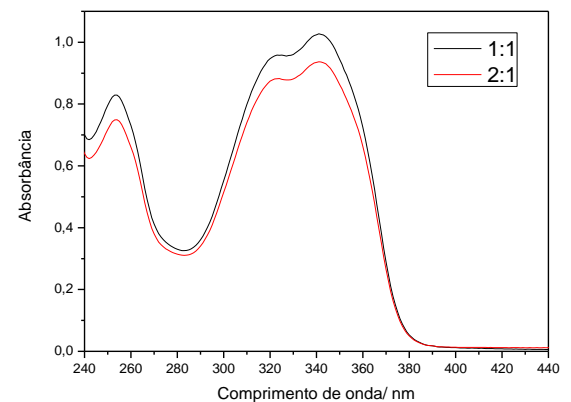


Figura 5. Espectros eletrônicos de soluções contendo diferentes proporções de GO e 3,7di-HF em etanol, cuja reação foi feita a quente.

### Conclusões:

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

Os estudos de espectroscopia

eletrônica 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 se pode 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 grafeno (GO) 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 da solução a quente de proporção 2:1 apresentou bandas em 1575 e 1631 $\text{cm}^{-1}$ .

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

### Referências bibliográficas

1. NOBELPRIZE (ORG) *The Nobel Prize in Physics 2010*, disponível em: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/advanced.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced.html) acessado em 22/03/2017.

2. 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 grapheme-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 19912-19916, 2004.

3. 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.

4. 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.

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

6. 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.

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

8. 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.

9. 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.

10. MA, J.; LIU, Y.; CHEN, L.; XIE, Y.; WANG, L.Y.; Xie, M.X. Spectroscopic investigation on the interaction of 3,7-dihydroxyflavone with different isomers of human serum albumin. *Food Chem.*, v. 132, p. 663-670, 2012.