

## Aplicação de grafeno como adsorvente sólido: estudo da funcionalização do óxido de grafeno para a adsorção de CO<sub>2</sub>

Marcio S. de Morais<sup>1a</sup>, Rayanne C. da S. Santos<sup>2</sup>, Camilla T. Gallindo<sup>1</sup>, Patricia V. Rodrigues<sup>1b</sup>, Katia R. de Souza<sup>2</sup>, Clarissa P. Rodrigues<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, 21081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup>Seção de Ensino de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Neste trabalho foi realizada a síntese e avaliação da quantidade de etilenodiamina (EDA) durante a funcionalização do óxido de grafeno (GO), visando aplicação na adsorção de CO<sub>2</sub>. A síntese do GO foi realizada pelo método de Hummers modificado e funcionalizado com EDA sob refluxo em temperatura controlada. Após a funcionalização, os perfis de DRX indicaram aumento da distância interplanar, devido a entrada de moléculas de EDA no espaço interlamelar do GO. A análise de FTIR apresentou bandas nitrogenadas (~1.631 cm<sup>-1</sup>), que confirmam a presença de etilenodiamina na superfície do GO. O GOEDA0,5 foi a melhor condição de funcionalização, apresentando bandas características de carbono secundário presente na estrutura do EDA, por outro lado, o GOEDA0,25 apresentou melhor capacidade de adsorver o CO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno, etilenodiamina, adsorção de CO<sub>2</sub>

**ABSTRACT** – In this work was synthesized and evaluated the amount of ethylenediamine (EDA) during the functionalization of graphene oxide (GO), aiming its application in CO<sub>2</sub> adsorption. GO synthesis was performed by the modified Hummers method and functionalized with EDA in reflux at a controlled temperature. After functionalization, XRD profiles indicated an increase in the interplanar distance due to the entry of EDA molecules into the interlayer space of GO. FTIR analysis showed nitrogenous bands (~1,631 cm<sup>-1</sup>), which confirmed the presence of ethylenediamine on the GO surface. GOEDA0.5 was the best functionalization condition, presenting characteristics bands of secondary carbon present in the EDA structure. On the other hand, GOEDA0.25 showed a better capacity to adsorb CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** graphene oxide, ethylenediamine, CO<sub>2</sub> adsorption

### Introdução

O processo de captura de CO<sub>2</sub> envolve a etapa de separação do composto da mistura gasosa, no qual a técnica de absorção líquida é a mais simples e utilizada comercialmente, por apresentar alta seletividade e eficiência (1-3). No entanto, seu alto custo de regeneração de solvente contribui para a busca de novas tecnologias, como p. ex. os adsorventes sólidos, que apresentam vantagens como formação de interações físicas fracas com CO<sub>2</sub> e facilidade de regeneração, seja por alteração na pressão ou na temperatura (4). Pesquisas recentes indicam que o grafeno e seus derivados apresentam características promissoras para serem utilizados como material adsorvente na captura de CO<sub>2</sub> (5,6).

O óxido de grafeno (GO) apresenta estrutura carbônica hexagonal similar ao grafeno, com a diferença de possuir grupos funcionais como hidroxila (-OH), epóxi (-O-) e carboxila (-COOH), que lhe conferem propriedade hidrofílica e possibilidade de funcionalização da superfície (7, 8). Há na literatura alguns estudos de funcionalização do

GO com etilenodiamina (EDA) (9, 10). No entanto, encontra-se pouca informação sobre a sua aplicação para adsorção de CO<sub>2</sub>, e os estudos disponíveis foram realizados em baixa escala e baixo rendimento de reação (~20%) (11, 12). Com base no que foi exposto, este trabalho tem como objetivo realizar (i) a síntese do GO e (ii) o estudo da quantidade de EDA para a funcionalização de GO, visando sua aplicação na captura de CO<sub>2</sub>.

### Experimental

O GO foi sintetizado pelo Método de Hummers modificado de acordo com metodologia descrita na literatura (13) a partir do grafite (Grafin 996100), gentilmente fornecido pela Nacional de Grafite. O material sintetizado foi lavado com solução de 100 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5%) (1:1), centrifugado, em seguida lavado com água destilada até atingir o pH ≈ 5, e seco em estufa a 50 °C. O GO (400 mg), previamente disperso em 200 mL de água destilada com ultrassom, foi funcionalizado com 0,1, 0,25 ou 0,5 mL de EDA adicionado lentamente em um balão sob refluxo e agitação por 4 h, a 30°C, conforme

metodologia adaptada da literatura (14). As amostras foram lavadas, centrifugadas e secas em estufa a 50 °C, sendo denominadas GOEDA0,1, GOEDA0,25 e GOEDA0,5. As amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de MEV, DRX, CHN, FTIR-ATR e TPD-CO<sub>2</sub>.

## Resultados e Discussão

As imagens de MEV confirmaram a presença de rugas características da interação dos grupos oxigenados presentes nas folhas de GO, comprovando os resultados de DRX e FTIR, e o sucesso da síntese de GO (13). A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização, na qual pode-se observar que as amostras funcionalizadas apresentaram a seguinte ordem crescente da variação da distância interplanar GOEDA0,25 < GOEDA0,1 < GOEDA0,5. Segundo a Lei de Bragg (15), o deslocamento dos picos de difração para ângulos menores pode ser relacionado ao aumento da distância interplanar, indicando a entrada de moléculas de EDA no espaço interlamelar do GO, contribuindo para o afastamento das camadas de C da rede.

**Tabela 1.** Caracterização das amostras de GO e GO funcionalizado.

| Amostra   | 2θ (°) | Δd (Å) | %C   | %N  |
|-----------|--------|--------|------|-----|
| GO        | 10,76  | ---    | 42,5 | 3,4 |
| GOEDA0,1  | 10,21  | 0,25   | 45,5 | 4,3 |
| GOEDA0,25 | 10,51  | 0,19   | 45,4 | 4,6 |
| GOEDA0,5  | 10,51  | 0,53   | 45,3 | 4,2 |

Os resultados da análise de CHN (Tabela 1) mostraram que o percentual de C e N aumentaram nas amostras de GO funcionalizadas, indicando que as moléculas de EDA foram incorporadas na estrutura do GO. Como todas as amostras apresentaram valores similares para %N, é possível inferir que o volume de 0,1 mL de EDA é suficiente para saturar os sítios de ligação no GO. Nos resultados de FTIR foi possível observar as (i) bandas características dos grupos funcionais oxigenados presentes no GO confirmando que a síntese foi bem-sucedida e estão de acordo com a literatura (11, 14-16), e (ii) bandas características dos grupos funcionais nitrogenados de amina após a funcionalização do GO, de acordo com Zhang e col. (17). Bandas na região de 2900-2800 cm<sup>-1</sup>, características de C secundário presente na estrutura do EDA, foram observadas no GOEDA0,5, bem como a diminuição das bandas dos grupos carbonila ou carboxila. (1029 cm<sup>-1</sup>) e o desaparecimento das bandas do grupo epóxi (1154 e 870 cm<sup>-1</sup>) (18), apresentando bons resultados após a funcionalização. A capacidade de adsorver CO<sub>2</sub> foi avaliada por TPD-CO<sub>2</sub> a 150 °C. A quantidade de CO<sub>2</sub> desorvida apresentou a seguinte ordem crescente GOEDA0,1 << GOEDA0,5 << GOEDA0,25; sendo esta última a modificação mais eficiente para a captura de CO<sub>2</sub>, (GOEDA0,25), uma vez que as outras modificações apresentaram um comportamento muito semelhante ao GO.

## Conclusões

O estudo da funcionalização do GO com diferentes quantidades de EDA, obteve resultados satisfatórios segundo as análises de DRX e FTIR, indicando a entrada de EDA entre as camadas de carbono da rede do GO. O GOEDA0,5 apresentou maior variação da distância entre as camadas de C da rede e a presença de bandas características da estrutura do EDA, sugerindo que esta condição foi a mais eficiente para a funcionalização do GO. Embora o GOEDA0,25 tenha apresentado menor variação da distância interplanar, foi a amostra que desorveu a maior quantidade de CO<sub>2</sub>.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a FAPERJ, a FINEP ao SISNANO pelo apoio financeiro, ao CENANO e a UERJ pelas análises realizadas.

## Referências

1. L. G. T. Gouveia, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2020
2. LIU, Can et al. *Colloids Surf. A* **2015**, 468, 10-16,
3. H. A. C. Gaspar, Tese de Doutorado. Universidade Nova de Lisboa, 2014
4. R. Balasubramanian, S. Chowdhury, *J. Mat. Chem. A* **2015**, 4, 1-76.
5. J. E. D. V. Segundo, E. O. Vilar, *Revista Eletrônica de Mat. Proc.* **2016**, 11 (2) 54-57.
6. C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *J. Mat. Chem.* **2009**, 19 (17), 2457-2469.
7. W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, *J. Mol. Liquids* **2017**, 230, 496-504.-10
8. 11. A. Pruna, A. C. Cárcel, A. Benedito, E. Giménez, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 487, 228-235.
9. N. Deshwal, M. B. Singh, I. Bahadur, N. Kaushik, N. K. Kaushik, P. Singh, K. Kumari, *Sci. Total Environ.* **2023**, 858, 159672.
10. F. Zhou, H. N. Tien, Q. Dong, W. L. Xu, H. Li, S. Li, *J. Membrane Sci.* **2019**, 573, 184-191.
11. C. B. de S. Coelho, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal Fluminense, 2016.
12. B. XUE; J. ZHU; N. LIU; Y. LI, *Catal. Commun.* **2015**, 64, 105-109.
13. A. H. A. Gonçalves, P. H. C. Siciliano, O. C. Alves, D. V. Cesar, C. A. Henriques, A. B. Gaspar, *Topics Catal.* **2020**, 63, 1017-1029. - 16
14. R. Joshi, A. De Adhikari, A. Dey, I. Lahiri, *Mat. Sci. Eng. B* **2023**, 287 116128.
15. J. Yu, Y. He, Y. Wang, S. Li, S. Tian, *J. Membrane Sci.* **2023**, 670, 121366.
16. G. T. Usca, C. V. Gómez, D. C. Fiallos, P. Tavoraro, G. Martino, L. S. Caputi, A. Tavoraro, In: AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, **2015**.
17. R. Zhang, M. Ma, Q. Zhang, F. Dong, Y. Zhou, *Appl. Catal. B* **2018**, 235, 17-25.
18. M. Ershadi, M. Javanbakht, S. A. Mozaffari, D. Brandell, M.-T. Lee, B. Zahiri, *J. Alloys Compd.* 2020, 818, 152912.