



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

WELLY EVILLY DA SILVA VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS MIL-100(Fe)@GO E MIL-100
(Fe)@rGO PARA A REMOÇÃO DE GLIFOSATO DE ÁGUAS CONTAMINADAS**

Recife

2021

WELLY EVILLY DA SILVA VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS MIL-100(Fe)@GO E MIL-100
(Fe)@rGO PARA A REMOÇÃO DE GLIFOSATO DE ÁGUAS CONTAMINADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de mestra em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Orientador Externo: Prof. Dr. Ronaldo Dionísio da Silva

Co-orientadora: Profa. Dra. Joanna Elzbieta Kulesza

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

V658d Vieira, Welly Evilly da Silva
 Desenvolvimento de nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100
(Fe)@rGO para a remoção de glifosato de águas contaminadas / Welly Evilly da
Silva Vieira. – 2021.
 111 f.: il., fig., tab.

 Orientador: Bráulio Silva Barros.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Ciência de Materiais, Recife, 2021.
 Inclui referências.

 1. Materiais não metálicos. 2. Nanocompósitos. I. Barros, Bráulio Silva
(orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2021 - 165

WELLY EVILLY DA SILVA VIEIRA

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS MIL-100 (Fe)@GO E MIL-100 (Fe)@rGO PARA A REMOÇÃO DE GLIFOSATO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 24/03/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Bráulio Silva Barros (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais, Angela Maria e Renato Caetano, por estarem sempre ao meu lado, por todo apoio, incentivo, cuidado, amor e oração. Meu amor por vocês é eterno!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por sua graça, misericórdia, amor, proteção. Por me manter sempre determinada a conquistar meus ideais. A ti, toda honra e toda glória para todo o sempre.

Aos meus pais, Angela Maria e Renato Caetano, pelo amor, pelo encorajamento, por sempre me fazer acreditar que eu posso, assim queira. Obrigada meus pais, pelas orações, por entender as minhas ausências, por todas as preocupações e por toda confiança em mim depositada.

Ao meu irmão, que sempre me apoia e divide comigo todos os momentos de alegrias, esperanças, incertezas, sonhos.

À minha família por toda motivação, torcida, por vibrarem e se alegrarem sempre com cada conquista minha.

Aos meus orientadores, Bráulio Barros, Ronaldo Dionísio e Joanna Kulesza por toda dedicação, apoio, paciência, pelos conhecimentos compartilhados durante esse período. Meu sincero reconhecimento e gratidão por todo incentivo e pela prestatividade.

Aos amigos e colegas da pós-graduação, especialmente, Lucelma Carvalho, Higor Diego e Nicheilly Pontes por todo encorajamento, ajuda, prestatividade, incentivo e parceria.

A todos pertencentes ao grupo de pesquisa SupraMMat. Obrigada pelos conhecimentos compartilhados, por toda a ajuda durante esse período, união, respeito e amizade.

Aos técnicos do departamento de Química Fundamental (DQF)- UFPE que contribuíram com a realização da análise de Termogravimetria, Raman e Infravermelho. Assim como, os técnicos de DRX e MEV do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM).

A Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais pela instrução e formação.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo fomento à bolsa.

“Porque dele, e por meio dele, e para ele, são todas as coisas. A ele seja a glória para sempre. Amém!” (BÍBLIA, Romanos, 11, 36).

RESUMO

Sabe-se que o crescimento da demanda mundial por alimentos tem impulsionado a atividade agrícola e, conseqüentemente, o uso de agrotóxicos em larga escala, o que tende a aumentar os riscos de contaminação ambiental. O glifosato, por exemplo, é um pesticida organofosforado que tem sido extensivamente usado em várias culturas no Brasil e em outras partes do mundo, deixando quantidades significativas de resíduos na água e nos alimentos. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias que sejam efetivas na remoção de pesticidas organofosforados se torna de grande importância. Destaca-se, portanto, a adsorção como um dos processos mais promissores para o tratamento de águas e efluentes, pois combina baixo custo e alta eficiência. Assim, nanocompósitos formados por redes metalorgânicas (MOF's) e derivados do grafeno, tais como o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), foram preparados para serem utilizados como adsorventes, visto que, nanocompósitos tipo MOF@GO ou MOF@rGO podem combinar de forma sinérgica as propriedades de adsorção de ambos os componentes. Na primeira etapa do trabalho, foram obtidos os derivados de grafeno, GO através do método de Hummers modificado, e o rGO a partir da redução química utilizando o Ácido Ascórbico (L-AA) em um meio alcalino. Os nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO foram obtidos através do método solvotérmico empregando N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente. Na segunda etapa, os materiais sintetizados foram caracterizados via Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia Raman. Na terceira etapa, foram realizados os ensaios de adsorção do glifosato, sendo sua concentração monitorada via Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo (RMN ^{31}P). Os espectros de Raman confirmaram a obtenção do GO e do rGO, os quais tiveram seus números médios de camadas estimados a partir do alargamento dos picos de difração referentes ao plano basal e da equação de Scherrer. As amostras de GO e rGO apresentaram valores médios de cinco e duas camadas, respectivamente. Dados de DRX também confirmaram a cristalização das MOFs nos compósitos. Os picos de difração observados estão em bom acordo com os picos do padrão teórico calculado para a MOF MIL-100(Fe). As imagens de MEV dos nanocompósitos sugerem a formação de cristais de MOF ancorados aleatoriamente e dispersos na superfície das folhas de GO e rGO. Dados de termogravimetria, por sua vez, sugerem que ambos os nanocompósitos possuem três eventos de perda de massa, porém o sistema MIL-100(Fe)@rGO, apresentou-se mais estável. Para o ensaio de adsorção, foram realizados estudos de otimização para obtenção dos espectros de

RMN de ^{31}P , de natureza quantitativa, utilizando-se como padrão interno uma solução de Pirofosfato de Sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Com isso, determinou-se os tempos de relaxação longitudinal (T_1) do glifosato e Pirofosfato de Sódio para elaboração da sequência de pulso a ser utilizada durante o monitoramento do processo adsorativo. Ensaios preliminares foram feitos com os materiais sintetizados, entretanto, testes adicionais devem ser realizados para determinação da capacidade adsorativa destes frente ao glifosato.

Palavras-chave: adsorção; grafeno; MOFs. nanocompósitos; RMN de ^{31}P .

ABSTRACT

It is known that the growth in world demand for food has boosted agricultural activity and, consequently, the use of pesticides on a large scale, which tends to increase the risks of environmental contamination. Glyphosate, for example, is an organophosphate pesticide that has been used extensively in various cultures in Brazil and other parts of the world, leaving significant amounts of waste in water and food. In this context, the development of technologies that are effective in removing organophosphate pesticides is of great importance. Therefore, adsorption stands out as one of the most promising processes for the treatment of water and effluents, as it combines low cost and high efficiency. Thus, nanocomposites formed by metallorganic networks (MOF's) and derivatives of graphene, such as graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), were prepared to be used as adsorbents, since MOF @ GO nanocomposites or MOF @ rGO can synergistically combine the adsorption properties of both components. In the first stage of the work, graphene derivatives, GO were obtained through the modified Hummers method, and rGO from chemical reduction using Ascorbic Acid (L-AA) in an alkaline medium. The nanocomposites MIL-100(Fe)@GO and MIL-100(Fe)@rGO were obtained using the solvothermal method using N, N-dimethylformamide (DMF) as a solvent. In the second stage, the synthesized materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Infrared (IV) absorption spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Raman Spectroscopy. In the third stage, the glyphosate adsorption tests were carried out, and its concentration was monitored via Phosphorus Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{31}P NMR). Raman's spectra confirmed the obtainment of GO and rGO, which had their average number of layers estimated from the widening of the diffraction peaks referring to the basal plane and the Scherrer equation. The GO and rGO samples showed mean values of five and two layers, respectively. XRD data also confirmed the crystallization of MOFs in composites. The diffraction peaks observed are in good agreement with the peaks of the theoretical standard calculated for the MOF MIL-100(Fe). The SEM images of the nanocomposites suggest the formation of MOF crystals anchored randomly and dispersed on the surface of the GO and rGO leaves. Thermogravimetry data, in turn, suggest that both nanocomposites have three mass loss events, however the MIL-100(Fe)@rGO system was more stable. For the adsorption test, optimization studies were carried out to obtain the ^{31}P NMR spectra, of quantitative nature, using a solution of Sodium Pyrophosphate ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) as an internal standard. Thus, the longitudinal relaxation times (T_1) of glyphosate and sodium pyrophosphate were determined for the elaboration of the pulse sequence to be used during the

monitoring of the adsorptive process. Preliminary tests were carried out with the synthesized materials, however, additional tests must be carried out to determine their adsorptive capacity against glyphosate.

Keywords: adsorption; graphene; MOFs; nanocomposites; ^{31}P NMR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação Esquemática de diferentes alótropos do Carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.....	25
Figura 2 - Estruturas propostas de Óxido de Grafeno.....	29
Figura 3 - Obtenção do GO usando o grafite como material de partida.....	30
Figura 4 - Defeitos da estrutura do GO gerados por grupos funcionais.....	31
Figura 5 - Método de produção do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.....	34
Figura 6 - Diversas conformações para as redes de coordenação: (a) rede de coordenação 1D, (b) 2D e (c) 3D.....	34
Figura 7 - Série de PCs-1D formando ciclos mais curtos (destacados no formato de esfera) constituídos por átomos e se expandindo periodicamente ao longo de uma direção.....	36
Figura 8 - Unidades de construção secundárias comumente encontradas (SBUs) (preto-carbono; vermelho- oxigênio; azul- metal; amarelo, outros.): (a) haste-roda paddle-wheel binuclear (b) ampulheta trinuclear; (c) prisma trinuclear; (d) cuboide tetranuclear; (e) octaedro tetranuclear; (f) Modelo de montagem da MOF- 5.....	37
Figura 9 - MOFs construídas a partir da variedade de unidades de construção para SBUs E linkers orgânicos. Esquema de átomos: C, preto; O, vermelho; metais, poliedros azuis. Esfera amarela representa o espaço vazio.....	38
Figura 10 - Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.....	39
Figura 11 - A estrutura da MIL-100 (Fe) poroso e exemplificação de gaiola mesoporosa de 29 Å. Esquema de átomos: C, marrom; O, vermelho; Fe, verde.....	45
Figura 12 - Estrutura molecular do glifosato.....	46
Figura 13 - Estruturas moleculares, Equilíbrio Químico e Dissociações do herbicida glifosato.....	48
Figura 14 - Mecanismo principal da biodegradação do glifosato.....	48
Figura 15 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	52
Figura 16 - Esquema para o processo empregado na síntese do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO).....	58
Figura 17 - Esquema de síntese da MOF MIL-100(Fe).....	59
Figura 18 - (a) Suspensão de Óxido de Grafeno e (b) Filme de Óxido de Grafeno.....	64

Figura 19 - Esquema de conversão de grafite em GO. As três etapas significam a formação dos dois produtos intermediários (estágio 1 GIC e o Óxido de Grafite) e o produto GO final. As linhas pretas sólidas representam camadas de grafeno; linhas pretas pontilhadas representam camadas únicas de GO; amplas linhas azuis representam $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ intercalantes; as linhas roxas largas representam uma camada da mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ intercalantes com os agentes oxidantes.....	65
Figura 20 - Testes para verificação do Efeito Tyndall no Óxido de Grafeno.....	66
Figura 21 – Óxido de Grafeno reduzido a esquerda e Óxido de Grafeno a direita.....	67
Figura 22 - Floculação de Óxido de Grafeno reduzido.....	67
Figura 23 - Possível mecanismo de reação de redução de GO por L-AA.....	68
Figura 24 - Testes para verificação do Efeito Tyndall no Óxido Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.....	69
Figura 25 – Difrátogramas do Grafite, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.	70
Figura 26 – Presença de grupos oxigenados no Óxido de Grafeno.....	71
Figura 27 – Estrutura do Óxido de Grafeno a esquerda e Óxido de Grafeno reduzido a direita.....	71
Figura 28 – Classificação dos tipos de Grafeno.....	74
Figura 29 – Espectros de Infravermelho do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.....	75
Figura 30 - O modelo de Lerf-Klinowski para a estrutura do Óxido de Grafeno.....	76
Figura 31 - Imagens de MEV do (a e b) Óxido de Grafeno e (c e d) Óxido de Grafeno reduzido.....	78
Figura 32 - Imagens de Espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.....	79
Figura 33 - Análise Termogravimétrica do Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno reduzido (rGO).....	80
Figura 34 - Espectros Raman do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.....	82
Figura 35 - MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@rGO e MIL-100(Fe)@GO.....	84
Figura 36 - Testes para verificação do Efeito Tyndall na (a) MOF MIL-100(Fe), (b) MIL-100(Fe)@rGO e (c) MIL-100(Fe)@GO.....	84
Figura 37 - Difrátograma de raios-X experimental da MOF preparada e difratogramas	

da MOF MIL-100 (Fe) calculados usando dois valores diferentes de FWHM....	86
Figura 38 - Difrátogramas da MOF MIL-100(Fe) sintetizado, MIL-100(Fe)@GO, MIL-100(Fe)@rGO, GO e rGO. *Picos referentes ao metal Alumínio.....	87
Figura 39 – Espectros de Infravermelho do ligante H ₃ BTC, da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO, GO e rGO.....	88
Figura 40 - Imagens de MEV da (a) MOF MIL-100(Fe), (b e c) MIL-100(Fe)@GO e (d) MIL-100 (Fe)@rGO.....	90
Figura 41 - Análise Termogravimétrica da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO.....	91
Figura 42 – Espectros Raman da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO, GO e rGO. *Banda D.....	93
Figura 43 – Experimento inicial de adsorção. Da esquerda para a direita: GO, rGO, MIL-100(Fe), MIL-100 (Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida glifosato.....	47
Tabela 2 - Reagentes e Solventes.....	56
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese do Óxido de Grafeno.....	62
Tabela 4 - Dados de rendimento do Óxido de Grafeno reduzido sintetizado.....	66
Tabela 5 - Dados de rendimento do Óxido de Grafeno reduzido sintetizado.....	69
Tabela 6 - FWHM _{amostra} , espessura das placas de GO, distância interplanar e número de camadas para as amostras de Grafite, GO e rGO.....	73
Tabela 7 - Atribuições das ligações ou grupos funcionais com as suas bandas características.....	75
Tabela 8 - Média de Rendimento da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO.....	85
Tabela 9 - Dados sobre a análise térmica da MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer Emmett e Taller
CNTs	Nanotubos de Carbono
CODs	Pontos quânticos de Carbono
DRX	Difração de raios-X
GBMs	Graphene-based Materials
GO	Óxido de Grafeno
Gr	Grafite
GrO	Óxido de Grafite
HKUST	Hong-Kong University of Science and Technology
Iarc	Agência Internacional de Pesquisas em Câncer
IUPAC	International Union of Pure and Applied
L-AA	Ácido Ascórbico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOFs	Metal-Organic Frameworks
MTN	Mobil Thirty-Nine
Nm	nanômetro
OMS	Organização Mundial de Saúde
qRMN	Ressonância Magnética Nuclear quantitativa
rGO	Óxido de Grafeno reduzido
SBU _s	Secondary Building Units
TGA	Análise Termogravimétrica
UiO-n	Universitetet i Oslo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	Objetivos.....	20
1.1.1	Objetivo Geral.....	20
1.1.2	Objetivos Específicos.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Nanotecnologia e Nanocompósitos.....	21
2.2	Óxido de Grafeno (GO), Óxido de Grafeno reduzido (rGO) e suas propriedades..	25
2.2.1	Redução Química do Óxido de Grafeno.....	32
2.2.2	Redução Térmica do Óxido de Grafeno.....	33
2.3	Redes Metalorgânicas (Metal-Organic Frameworks - MOFs).....	35
2.3.1	Definição e Características Estruturais.....	35
2.3.2	Unidades Orgânicas.....	38
2.3.3	Unidades Inorgânicas.....	40
2.3.4	Síntese das redes metalorgânicas.....	41
2.3.5	Aplicações das Redes Metalorgânicas.....	41
2.3.6	MOF MIL-100(Fe).....	44
2.4	Glifosato.....	46
2.5	Adsorção.....	50
2.5.1	Cinética de Adsorção.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1	Reagentes e Solventes utilizados.....	56
3.2	Procedimento Experimental.....	56
3.2.1	Obtenção do GO pelo método de Hummers.....	56
3.2.2	Obtenção do Óxido de Grafeno reduzido (rGO) a partir da Redução Química.....	57
3.2.3	Obtenção da MOF MIL-100(Fe) e dos nanocompósitos MIL-100 (Fe)@GO/rGO.....	58
3.3	Técnicas de Caracterização.....	59
3.4	Adsorção.....	60
3.4.1	Preparação das soluções-padrão.....	60
3.4.2	Obtenção do tempo de relaxação longitudinal (T1) das soluções-padrão.....	61

3.4.3	Obtenção dos Espectros de RMN de ^{31}P	61
3.4.4	Experimento Inicial de Adsorção.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1	Produção do Óxido de Grafeno: análises preliminares.....	62
4.2	Produção do Óxido de Grafeno reduzido: análises preliminares.....	66
4.3	GO e rGO: caracterização por Difração de raios-X (DRX).....	69
4.4	GO e rGO: caracterização por Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	74
4.5	GO e rGO: caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.5.1	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).....	78
4.6	GO e rGO: caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA).....	80
4.7	GO e rGO: caracterização por Espectroscopia Raman.....	81
4.8	Produção da MOF MIL-100(Fe) e nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO/rGO: análises preliminares.....	83
4.9	MOF MIL-100(Fe), MIL-100 (Fe)@GO/rGO: caracterização por Difração de raios-X (DRX).....	85
4.10	MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	87
4.11	MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
4.12	MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA).....	91
4.13	MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Espectroscopia Raman.....	92
4.14	Adsorção: Teste preliminar.....	94
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
5.1	Perspectivas.....	95
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento populacional acompanhado pela crescente necessidade de produção de alimentos tem fomentado um desenvolvimento mais acelerado da agricultura e o investimento na utilização de agrotóxicos, o que tende a contribuir para o aumento da contaminação ambiental. Logo, o uso indiscriminado destes compostos representa um grande perigo para o meio ambiente e para a saúde pública.

Os agrotóxicos são normalmente aplicados para proteger as plantas de pragas, doenças, crescimento excessivo de ervas daninhas, dentre outras finalidades. Apesar de seus benefícios para a produção agrícola, ajudando no combate a escassez de alimentos e no controle de doenças infecciosas, seu uso também representa sérias ameaças (PIRSAHEB; MORADI, 2020). De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) (BRASIL, 2019), são registradas em todo o mundo 20 mil mortes por ano devido ao consumo de agrotóxicos, e dentro deste número, os principais afetados são agricultores e trabalhadores das indústrias de agrotóxicos. Além disto, o seu destino no meio ambiente é de grande preocupação, uma vez que, muitas fontes, como escoamento agrícola e esgoto industrial, os espalham no solo e nas águas superficiais ou subterrâneas.

Com base na função e no organismo-praga alvo, os agrotóxicos podem ser classificados em: inseticidas (insetos), fungicidas (fungos), bactericidas (bactérias), herbicidas (ervas daninhas), acaricidas (ácaros), dentre outros (KAUR et al., 2019). A depender também da composição química e da natureza dos ingredientes ativos, podem-se ter quatro grupos principais de agrotóxicos, a saber: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides sintéticos (MARICAN; DURÁN-LARA, 2018).

O glifosato (N-(fosfonometil) glicina), por exemplo, é um herbicida organofosforado que tem sido amplamente utilizado na agricultura, desempenhando um papel crítico na proteção de várias culturas e na erradicação de insetos (YANG et al., 2017). Ademais, segundo Carvalho (2013) ele ainda é classificado como um herbicida não-seletivo e sistêmico. A seletividade, por sua vez, é considerada um fator determinante para possível utilização de um herbicida em uma dada cultura, conseqüentemente para o controle de um determinado tipo de erva daninha

Além disto, um herbicida é considerado como sistêmico porque, após ser absorvido, possui capacidade de translocação através da planta, até atingir o local para ação e então cessar o seu desenvolvimento. De forma antagônica, há os chamados herbicidas de contato, logo, não se movimentam pelo sistema interno da planta e possui ação de destruir as membranas celulares,

eliminando as plantas daninhas de forma mais efetiva (MARCHI; MARCHI; GUIMARÃES, 2008).

Mesmo que o glifosato seja considerado um herbicida de baixo nível toxicológico, diversos estudos têm alertado para o seu potencial cancerígeno, o que fez com que em 2015 a OMS o ranqueasse como substância cancerígena pertencente ao grupo 2a, ou seja, uma substância que provavelmente causa câncer. Diversos órgãos reguladores contestaram e reavaliaram esta conclusão, porém no final de 2019 a Fiocruz voltou a classificá-lo como um possível cancerígeno humano, devido às pesquisas realizadas pela Agência Internacional de Pesquisar em Câncer (Iarc), que faz parte da Organização Mundial de Saúde (FIOCRUZ, 2019).

Neste contexto, é imperativo desenvolver abordagens de tratamento que sejam eficientes na remoção de herbicidas organofosforados. Até o momento, diversos métodos surgiram como técnicas promissoras para a remoção desses agrotóxicos, como fotocatalise, eletroquímica e biodegradação. Todos esses métodos apresentam algumas desvantagens econômicas ou ambientais, por exemplo, a complexidade dos processos de tratamento (YANG et al., 2017).

Em contrapartida, a adsorção é um dos métodos mais promissores para a eliminação de contaminantes orgânicos tóxicos, apresentando geralmente, alta eficiência, simplicidade de projeto, facilidade de operação, bem como viabilidade econômica e ambiental. Dessa forma, é importante ressaltar que, entende-se por adsorção, um processo de superfície, cujo material adsorvente é capaz de aderir átomos, íons ou moléculas do adsorvato, que pode ser um gás, líquido ou sólido dissolvido em sua superfície.

A eficácia de um processo adsortivo depende da disponibilidade de adsorventes com alta capacidade de adsorção e que possam ser obtidos a um custo relativamente baixo. Dreyer (2010a) destaca que inúmeros pesquisadores têm explorado o uso de materiais 2D como adsorventes para contaminantes perigosos. Dentre estes, materiais carbonáceos tais como o Óxido de Grafeno (GO) e o Óxido de Grafeno reduzido (rGO) têm despertado o crescente interesse da comunidade científica.

O Óxido de Grafeno é normalmente obtido pela oxidação do grafite, que leva a introdução de vários grupos funcionais oxigenados no plano basal e nas bordas das camadas do grafite, seguida por um processo de esfoliação. O Óxido de Grafeno reduzido por sua vez, é um material que foi submetido a um tratamento térmico ou químico que objetiva a restauração parcial da estrutura grafítica, dado que, ocorre durante o processo uma redução dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura (PENG et al., 2017b).

Estudos também evidenciam que tais materiais exibem uma taxa de remoção relativamente alta de contaminantes, mas a capacidade de adsorção é baixa, o que é explicado

pela própria agregação destes. Dessa forma, diversas estratégias estão sendo exploradas a fim de mitigar as desvantagens envolvidas no processo de adsorção para o GO e rGO e assim aumentar a capacidade de adsorção para moléculas alvo específicas (MAHPISHANIAN; SERESHTI; BAGHDADI, 2015).

Uma das alternativas é a síntese de nanocompósitos de GO/rGO com MOFs (do inglês, Metal-Organic Frameworks), também conhecidas como redes metalorgânicas. As MOFs têm estruturas constituídas de subunidades inorgânicas conectadas entre si por ligantes orgânicos, geralmente apresentando poros com tamanhos e formas ajustáveis, uma vasta gama de possíveis composições e, frequentemente, sítios ativos expostos. Um ótimo exemplo é a MOF MIL-100 (Fe), que tem recebido crescente atenção devido à sua alta estabilidade térmica e química, grande área de superfície específica e volume de poros, bem como pela presença de uma quantidade significativa de sítios de metal de ácido de Lewis acessíveis após a desidratação (SHI et al., 2013).

Desta forma, os nanocompósitos MIL-100 (Fe)@GO/rGO mostram-se promissores, devido a sua capacidade adsorptiva no que se refere a área da remediação ambiental, podendo atuar na remoção de herbicidas de águas contaminadas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Síntese e caracterização de nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO, bem como avaliação de suas respectivas propriedades adsorptivas em meio aquoso frente ao glifosato.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o Óxido de Grafeno a partir da oxidação do grafite via método de Hummers modificado;
 - Reduzir o Óxido de Grafeno por via química com o Ácido Ascórbico;
 - Sintetizar via método solvotérmico a MOF MIL-100(Fe) e os nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO;
 - Realizar caracterizações química, estrutural e morfológica dos materiais supracitados;
- Realizar testes de adsorção de glifosato em meio aquoso com os materiais preparados, utilizando-se para o monitoramento a técnica de Ressonância Magnética Nuclear quantitativa de fósforo (qRMN ^{31}P).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanotecnologia e nanocompósitos

O desenvolvimento do ser humano é marcado desde os primórdios por avanços tecnológicos. O que se tem, por exemplo, nomes para sucessivas épocas, que se remetem na maioria das vezes às tecnologias empregadas: Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro. Por conseguinte, a mudança mais significativa no modo de vida do homem durante os últimos dois ou três milênios, foi provavelmente causada pela Revolução Industrial que iniciou na Grã-Bretanha e se expandiu posteriormente em outras partes da Europa e América do Norte. Esta, por sua vez, foi substituída pela Revolução da Informação, marcada por capacidades na coleta, armazenamento, recuperação e análise de informação, o que se tem uma forte dependência do computador digital eletrônico de alta velocidade. Essa revolução é a realidade, porém a próxima já parece estar no horizonte, e pensa-se que será a Nano Revolução (RAMSDEN, 2012).

Por consequência, esse crescente interesse pelas pequenas dimensões acarretou no aparecimento da nanotecnologia como uma área científica de suma relevância, onde confluem os vários ramos das Ciências Naturais, como a Química, Física e a Biologia, bem como das Ciências Aplicadas, incluindo domínios da Engenharia e do Ambiente (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013). Dessarte, o prefixo “nano”, origina-se da palavra grega “anão”, que no meio científico significa uma medida de 10^{-9} unidades (LOURO; BORGES; SILVA, 2013).

Em uma simplória definição, Ramsden (2012), destaca que a nanotecnologia se enquadra como o design, síntese, caracterização e aplicação de materiais, dispositivos e sistemas que têm uma organização funcional em pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (aproximadamente de 1 a 100 nm).

Conforme Ramsden (2016), o termo nanotecnologia foi usado pela primeira vez por Norio Taniguchi em 1974 (Universidade de Tóquio) para fazer referência à projeção de materiais na escala de nanômetros (nm). A sua essência é, portanto, tamanho e controle, e tem a finalidade de explorar propriedades e fenômenos que são dependentes da estrutura. Assim sendo, promete avanços científicos e tecnológicos revolucionários em vários campos do conhecimento.

Neste âmbito, surge o seguinte questionamento: quais são as implicações da nanotecnologia para materiais, dispositivos e sistemas? Ramsden (2016), elenca alguns encadeamentos:

A consequência mais imediata da miniaturização dos materiais é o enorme aumento da área de superfície. Portanto, para qualquer material cujo desempenho depende de uma área de superfície específica, as nanopartículas

oferecem uma vantagem imediata e automática. Outra vantagem possível é que as propriedades intrínsecas do material podem ser alteradas para melhor quando ele é finamente dividido (RAMSDEN, 2016, p. 16).

À vista disso, a relação entre área de superfície e volume é um conceito central que ancora a compreensão de novas propriedades e aplicações de materiais em nanoescala. Dado que, à medida que o tamanho de uma partícula diminui, a área de superfície e o volume diminuem de maneira não linear, de forma que a razão entre eles, respectivamente, aumenta. Isso explica, por exemplo, o porquê materiais ultra-pequenos permitem que átomos de superfícies e locais de ligação interagem com poluentes permitindo sua remoção (MULCHANDANI et al., 2019).

Posto isto, é sabido que, segundo Callister (2018), os átomos de superfície se comportam de maneira diferente dos átomos localizados no interior de um material. Consequentemente, à medida que o tamanho de uma partícula diminui, a razão relativa entre os átomos na superfície e os átomos no volume aumenta; isso significa que os fenômenos de superfície começam a dominar.

Por este lado, os nanomateriais, materiais com uma ou mais dimensões externas, ou com estrutura interna baseada na nanoescala (1 a 100 nm), possuem o grande diferencial de potencializar tanto as propriedades físicas quanto as propriedades químicas dos sistemas, o que proporciona um imenso interesse e crescente relevância para futuras aplicabilidades (SHAH et al., 2015). Nesse contexto, materiais nanoestruturados são geralmente classificados em 0-D (pontos quânticos, esferas ocas), 1-D (nanofios, nanotubos), 2-D (grafeno, nanoplacas, nanofolhas, nanowalls e nanodiscos, etc.), 3-D (nanobolas, nanocones) (TIWARI; TIWARI; KIM, 2012).

Conforme Mehl (2011), as novas propriedades que os materiais nanoestruturados apresentam devido às suas dimensões, antes não são observadas quando em tamanho micro ou macroscópico. Em outros termos, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc.), manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste tamanho crítico, tais propriedades tornam-se diferenciadas. Além disso, uma vez abaixo desta dimensão, também existe uma dependência para com a forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas têm propriedades diferentes das nanopartículas na forma de bastão.

Por este ângulo, as suas propriedades distintas e atrativas, em virtude da reduzida dimensão das partículas e a modificação estrutural que conduzem a um aumento da área superficial em relação ao volume, confere aos materiais nanoestruturados características e

propriedades de superfície únicas, que além de modificar a reatividade, permite diversas aplicações, como por exemplo, nanobiotecnologia, nanofármacos, nanoeletrônica, gravação e leitura magnéticas, dentre outras (LOURO; BORGES; SILVA, 2013).

Dentro desse universo de materiais nanoestruturados, é importante trazer os nanocompósitos. Primordialmente, conforme Callister (2018), a definição de materiais compósitos está ligada a: “um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que é obtida melhor combinação de propriedades” (CALLISTER, 2018, p. 582). Ponderando ainda, que estes têm sido utilizados cada vez mais em substituição aos materiais convencionais como, por exemplo, metais, cerâmicas, polímeros. Isso se deve às propriedades superiores e/ou específicas desses materiais.

A grande parte dos compósitos é formada por duas fases: a matriz e a fase dispersa. A matriz é contínua e geralmente em maior quantidade, envolvendo os elementos da fase dispersa, que também pode ser chamado de reforço. Dessa forma, as propriedades do conjunto final são correspondentes às fases constituintes, às suas quantidades relativas e à geometria da fase dispersa. Neste sentido, subtem-se por geometria da fase dispersa a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação das partículas (CALLISTER, 2018).

Consoante com Negret (2016), os materiais compósitos são definidos mediante dois princípios básicos. O primeiro está relacionado à escolha e o modo de justaposição dos constituintes, dado que, o fator principal está relacionado às características funcionais desejáveis do material que é elaborado sob medida para satisfazer as exigências de determinada aplicação. O segundo princípio está ligado à sinergia das propriedades únicas do novo material formado.

Neste contexto, quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui uma de suas dimensões na escala nanométrica, este passa a ser denominado, nanocompósito. O interesse por esses materiais tem crescido acentuadamente, dado que, estes, tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados aos compósitos convencionais, devido ao efeito sinérgico proveniente da interação na interface entre matriz/reforço que tendem a ser mais efetiva em escala nanométrica e isto faz com que haja uma mudança nas propriedades do material. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a sua matriz, seja ela nanocompósito de matriz metálica, ou de matriz cerâmica, matriz polimérica (NOGUEIRA et al., 2011).

As propriedades de um nanocompósito dependem não apenas das propriedades da matriz e da nanopartícula, mas também da forma e do teor desta última, assim como das

características interfaciais matriz-nanopartícula (CALLISTER, 2018). Nesta perspectiva, o progresso deste segmento depende da capacidade de sintetizar estes nanocompósitos de acordo com a propriedade final desejada para o material (MALLMANN et al., 2015).

À vista disso, os nanocompósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como por exemplo, produção de plásticos que retardam a chama, que não riscam facilmente, materiais mais resistentes e leves, utilizados também em dispositivos eletroquímicos, fotovoltaicos, eletrocromicos, no processo de adsorção de poluentes (MEHL, 2011; SILVA, 2019).

No tocante a última aplicação supracitada, podem-se destacar materiais que estão sendo largamente estudados, nanocompósitos tipo MOF@GO/rGO- do inglês Metal Organic Framework / Graphene Oxide (Óxido de Grafeno) / reduced Graphene Oxide (Óxido de Grafeno reduzido). A incorporação da MOF ao Óxido de Grafeno e/ou Óxido de Grafeno reduzido favorece as forças dispersivas enquanto mantém as interações específicas entre as moléculas de adsorvato e os sítios metálicos da MOF (JIA et al., 2015). Espera-se ainda que a formação de um nanocompósito possa aumentar tanto a capacidade de adsorção quanto a especificidade em relação a MOF e ao GO e rGO isolados.

Apesar de os nanocompósitos desempenharem um papel bastante significativo no universo da nanotecnologia, é relevante destacar que ainda se tem grandes desafios em relação a estes, o que impulsiona a novos estudos e pesquisas na área, já que, são materiais que apresentam diversas aplicabilidades e grande demanda. Dessa forma, é relevante citar alguns desafios conforme (VALIM, 2015):

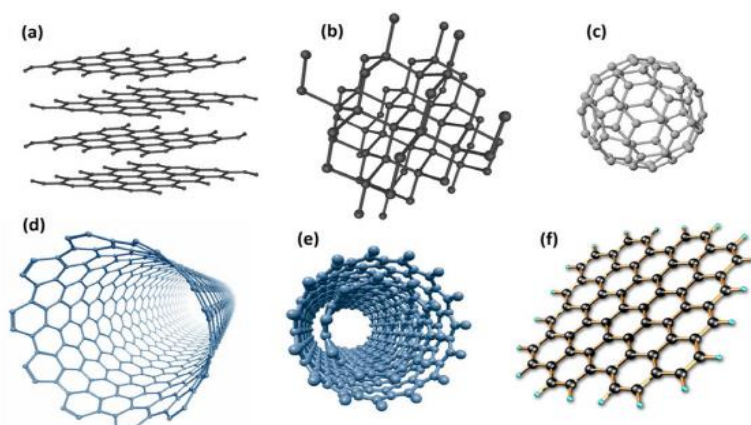
- Caracterização destes materiais, em termos de propriedades elétricas, ópticas, magnéticas;
- Compreensão da relação entre micro/nano estrutura e suas propriedades;
- Desenvolvimento das técnicas para processá-los.

Assim sendo, o campo da nanotecnologia cresce consideravelmente junto com o desenvolvimento de materiais nanoestruturados com diferentes morfologias. Novas aplicações requerem materiais cada vez mais sofisticados, com uma série de novas propriedades dependentes de cada sistema, sejam elas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e/ou magnéticas. Dessa forma, os nanomateriais têm ampla gama de funcionalidade mediante as suas características estruturais e a sua exploração permanece em foco.

2.2 Óxido de Grafeno (GO), Óxido de Grafeno reduzido (rGO) e suas propriedades

O carbono, um dos materiais mais abundantes na Terra, é encontrado em toda parte, sendo este, o quarto elemento mais comum no universo e o 15º mais comum na crosta terrestre. A derivação de seu nome é latina, da palavra “carbo” que significa carvão (KARTHIK; HIMAJA; SINGH, 2014). Dentre as diversas propriedades que o caracterizam, é relevante destacar uma, denominada encadeamento, isto é, o carbono é capaz de formar ligações entre seus átomos, criando inúmeros compostos estáveis. Estes compostos apresentam formas moleculares e estruturas cristalinas distintas, logo, são chamados de formas alotrópicas do carbono (NEGRET, 2016).

Figura 1- Representação Esquemática de diferentes alótropos do Carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.



Fonte: (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Conforme Pierson (1993), a capacidade de um elemento combinar seus átomos para formar tais alótropos, não é exclusividade do carbono. Outros elementos presentes na quarta coluna da Tabela Periódica também possuem essa característica. Entretanto, o carbono é o único no número e na variedade de seus alótropos. Esta diversidade de materiais é consequência da capacidade de hibridização deste elemento.

Neste âmbito, Pierson (1993) ainda destaca que, as estruturas alotrópicas do carbono possuem um ordenamento preciso dos orbitais em torno do átomo central com diferentes tipos de hibridização. E segundo Wong et al. (2014), a hibridização pode ocorrer de três maneiras: sp , sp^2 e sp^3 .

Mediante a essa diversidade de materiais, é relevante destacar o grafeno, uma vez que, o interesse mundial por este, só aumenta, bem como o investimento em pesquisas, em razão da multifuncionalidade deste cristal atômico 2D que combina propriedades únicas, como condutividade térmica, da ordem de 5000 W/mK, alta mobilidade de elétrons em temperatura ambiente 250.000 cm²/V s, grande superfície 2630 m²/g, alto módulo de elasticidade 1 TPa e boa condutividade elétrica, tornando-o atraente para uso em um elevado número de aplicações (BALANDIN et al., 2008; LEE et al., 2008; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; ZHU et al., 2010).

Baseando-se em Mehl et al. (2014), o grafeno é um material bidimensional com espessura monoatômica formada por átomos de carbono com hibridização sp² ligados entre si em uma estrutura hexagonal, sendo a “mãe” das formas grafíticas de carbono, cujo empilhamento e interação via ligações de Van der Waals dá origem à estrutura do grafite, por exemplo. Além disso, devido à espessura em escala nanométrica, o grafeno possui grande área superficial comparada com a maioria dos outros materiais, que lhe permite ser utilizado como adsorvente, por exemplo (GANGWAR; SINGH; KHARE, 2018).

O grafeno se tornou mundialmente conhecido após dois cientistas, Novoselov e Geim apresentarem uma abordagem robusta e confiável para a produção deste material em monocamada com sucessivas etapas de peeling no grafite pirolítico altamente orientado (NOVOSELOV et al., 2004), promovendo a Universidade de Manchester, em 2010, o prêmio Nobel de Física. Ainda conforme Novoselov e colaboradores (2004), a demonstração da esfoliação mecânica, também chamado de método de fita adesiva, causou um grande estímulo para muitos estudiosos investigarem a estrutura e propriedades do grafeno.

É necessário destacar que, existe ainda uma grande preocupação em relação a nomenclatura do grafeno, visto que, este termo é usado de maneira genérica e não precisa pelos cientistas para descrever muitos materiais à base de grafeno, do inglês Graphene-based Materials (GBMs). Assim, um sistema claro, consistente e amplamente aceito para descrever e nomear seus vários derivados precisa ser desenvolvido (WICK et al., 2014).

Dessa forma, foi publicada a primeira nomenclatura para formas de carbono 2D, subjacentemente, essa tentativa está intimamente relacionada a um modo mais racional de definição, o qual deve ser baseado no fato de que os materiais de grafeno devem ser definidos por descritores morfológicos (espessura (número da camada), tamanho lateral e razão C/O). Portanto, tais características morfológicas estão inclusas porque os GBMs consistem não apenas em grafenos de camada única, mas também em grafenos de poucas camadas. Logo, segue classificação detalhada: Monolayer (uma camada); Bilayer (duas camadas); Few-layer

(3-10 camadas) e Nanoplatelets (>10 camadas/ espessura de 1-3 nm e comprimento lateral entre 100 nm - 100 μ m) (WICK et al., 2014).

De maneira subsequente, até agora, muitos métodos foram propostos para produzir o grafeno. Estes, por sua vez, podem ser categorizados em duas classes principais, isto é, método bottom-up e top-down. O primeiro baseia-se em blocos de construção moleculares, ou seja, precursores de carbono que podem ser decompostos em carbono atômico em condições sintéticas. O último baseia-se na esfoliação do grafite. A técnica bottom-up, como a deposição de vapor químico e crescimento epitaxial, pode produzir grafeno com alta qualidade e pequeno número de defeitos (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014; YU et al., 2014; ZHANG; ZHANG; ZHOU, 2013).

O grafeno resultante do método bottom-up pode ser utilizado em dispositivos eletrônicos, por exemplo, no entanto, essas técnicas baseadas em substrato tornam-se bastante limitadas, visto que, tem-se principalmente o alto custo de produção e baixo rendimento. Por outro lado, é possível produzir grafeno em larga escala e baixo custo através da abordagem top-down, onde a sua obtenção é através da esfoliação do grafite na fase líquida. (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

Apesar disto, deve-se ponderar que o uso do grafeno tem um extenso caminho a percorrer e vários desafios a serem superados, principalmente no que se refere a sua obtenção. Desta forma, é relevante destacar a possibilidade de se trabalhar com seus derivados, o que resulta em materiais com modificações químicas, que possuem propriedades químicas e físicas distintas, mas também significativas aplicações.

A título de exemplo desses materiais, tem-se o Óxido de Grafeno, do inglês Graphene Oxide (GO), que de acordo com Dreyer et al. (2010) é um precursor promissor, não apenas devido à sua relevância para o grafeno, mas também por sua atividade química, o que possibilita pesquisas em vários campos liderados por Químicos, Cientistas de Materiais, Biólogos, bem como Engenheiros. A espessura típica de GO, ou seja, suas camadas únicas, tem cerca de 0,7-1,2 nm, que é muito maior do que o primitivo grafeno (0,335 nm) devido à existência de grupos epóxi (C-O-C), hidroxila (C-OH), carboxila (COOH) em ambos os lados da camada de GO (PENG et al., 2017b).

A introdução dos grupos funcionais oxigenados resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica). Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van der Waals e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de cor de cinza para marrom (CISZEWSKI; MIANOWSKI, 2014; SHAH et al., 2015).

O Óxido de Grafeno é conhecido desde que Brodie tentou determinar o peso atômico do grafite, oxidando-o em Clorato de Potássio e Ácido Nítrico fumegante (BRODIE, 1860). Posteriormente, Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) e Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1898) modificaram o método de Brodie na tentativa de acelerar o processo de produção, usando condições menos agressivas.

No tocante aos estudos de Brodie a respeito da reatividade do floco de grafite, este adicionou Clorato de Potássio (KClO_3) a uma lama de grafite e Ácido Nítrico fumegante (HNO_3) e ponderou que o material resultante era formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, o que proporcionou um aumento da massa global do grafite (DREYER et al., 2010; KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).

Staudenmaier, por sua vez, adicionou ao sistema proposto por Brodie, Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) a fim de aumentar a acidez da mistura. A mudança se deveu, além da entrada de outro ácido, da adição do clorato em múltiplas alíquotas no decorrer da reação, favorecendo a obtenção de Óxido de Grafite altamente oxidado em única etapa, tornando o procedimento mais prático (MARCANO et al., 2010).

Consequentemente, é relevante trazer novamente as contribuições de (DREYER et al., 2010), os quais afirmam que o HNO_3 é um agente oxidante capaz de reagir fortemente com superfícies de carbono aromático. Tal reação libera gases tóxicos como Óxido Nítrico (NO_2) e Peróxido de Nitrogênio (N_2O_4). Do mesmo modo, o KClO_3 é um forte agente oxidante, muito usado em materiais explosivos. Este último pode liberar o gás ClO_2 , que é bastante tóxico (FIM, 2012).

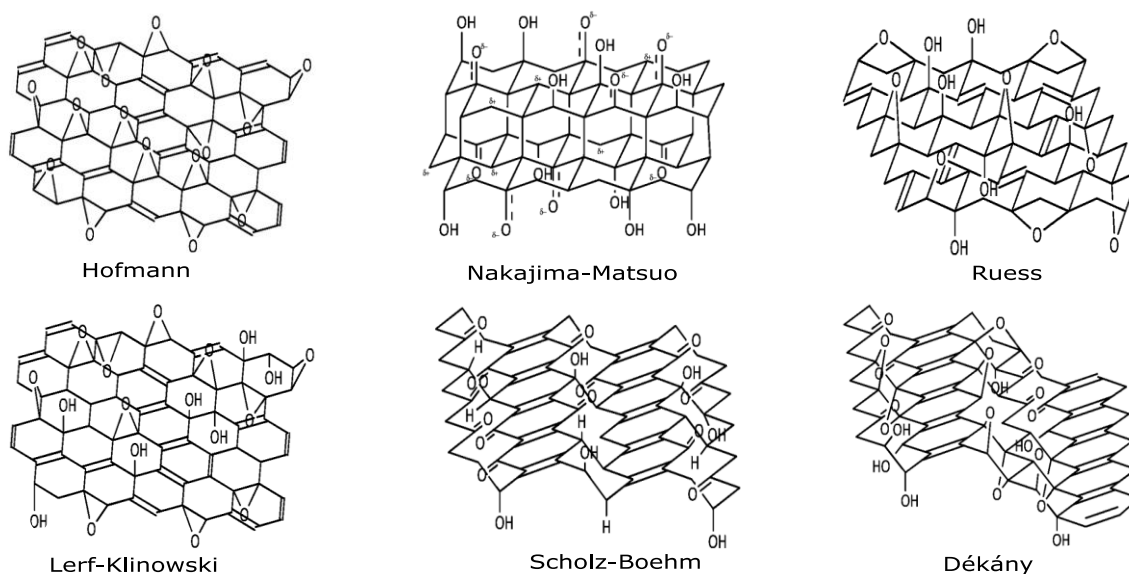
Por meio do método de Hummers, o grafite é oxidado pelo tratamento com Permanganato de Potássio (KMnO_4) e Nitrato de Sódio (NaNO_3) em H_2SO_4 concentrado. Este é o método mais rápido e seguro para a produção de GO (DREYER et al., 2010; MARCANO et al., 2010). Todos esses procedimentos descritos envolvem a geração de gases tóxicos e explosivos, porém o método de Hummers é o mais seguro por garantir a não liberação de ClO_2 .

Ainda é importante mencionar que a literatura reporta outras metodologias para a produção do GO, porém, Hummers relatou o método mais comumente utilizado hoje (MARCANO et al., 2010), o qual foi a base metodológica usada neste trabalho, com algumas modificações.

Apesar dos métodos de síntese do Óxido de Grafeno serem conhecidos por mais de 150 anos, a sua estrutura química exata permaneceu ilusória para a comunidade de grafeno. Várias estruturas foram propostas ao longo dos anos, por vários pesquisadores, como Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Lerf- Klinowski e Dékány (CHUA; PUMERA, 2014).

O primeiro modelo foi proposto por Hofmann e Holst (HOFMANN; HOLST, 1939). A estrutura sugerida continha unidades repetidas de 1,2-epóxidos em todos os planos basais de grafeno. Em 1946, Ruess propôs um novo modelo composto por planos basais hibridizados sp^3 em oposição aos sp^2 do sistema de Hofmann e Hoslt. O modelo consistia em grupos 1,3-epóxido e hidroxila para explicar a presença de átomos de hidrogênio encontrados no GO. Vinte anos depois, em 1960, Scholz e Boehm propuseram um novo modelo que foi composto apenas por grupos hidroxilas e cetona. Em sequência, o modelo introduzido por Nakajima-Matsuo originou uma estrutura muito semelhante a um composto de intercalação de grafite. E para o modelo de Lerf- Klinowski, funcionalidades de oxigênio como 1,2 epóxidos e grupos hidroxilas povoaram o plano basal, enquanto o plano da borda continha principalmente grupos carboxilas e hidroxilas, sendo este o modelo mais aceito atualmente. Por fim, Dékány, modelo composto por dois domínios distintos contendo cadeias de ciclohexano transligadas e fitas hexagonais (CHUA; PUMERA, 2014). A Figura abaixo demonstra a exemplificação de tais modelos.

Figura 2- Estruturas propostas de Óxido de Grafeno.

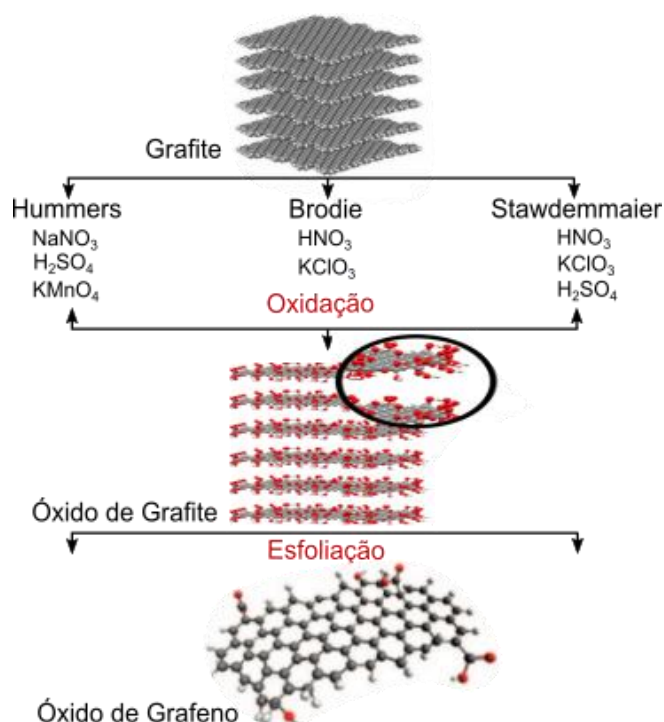


Fonte: (CHUA; PUMERA, 2014) adaptado pelo autor.

Assim sendo, o GO é um composto químico não estequiométrico de carbono, oxigênio e hidrogênio em proporção variável que depende em grande parte das metodologias de processamento e possui abundantes grupos funcionais de oxigênio que são introduzidos ora na grade plana de carbono, ora nas bordas da folha (DIMIEV; ALEMANY; TOUR, 2013).

Além da relevância de se escolher o método adequado para a produção de GO, é pertinente discutir o processo, que é evidenciado na figura a seguir:

Figura 3- Obtenção do GO usando o grafite como material de partida.



Fonte: Autor (2020).

Percebe-se que há a oxidação da matéria-prima, ou seja, a inserção dos grupos oxigenados entre as lamelas do grafite, formando o Óxido de Grafite (GrO), material este, composto de camadas empilhadas de GO, com diversos grupos funcionais oxigenados ancorados em sua superfície. Vários estudos mostram que nessa etapa a escolha do tamanho da partícula influencia diretamente no tempo de oxidação do grafite e Óxido de Grafeno (SHOJAEENEZHAD; FARBOD; KAZEMINEZHAD, 2017).

Posteriormente, é necessário a esfoliação do GrO para que se tenha como resultado o GO. Este último apresenta em sua cadeia os grupos oxigenados epóxi, hidroxilas e ainda carboxilas, como mencionado anteriormente, resultando em um material hidrofílico. (YUAN et al., 2017).

Não obstante, Potts et al. (2011) apontaram que o Óxido de Grafite pode ser esfoliado usando ora esfoliação à base de solventes (aquosos e não aquosos) assistida por sonicação ora esfoliação térmica. Na primeira rota, a natureza hidrofílica e o maior espaçamento interlamelar do GrO facilitam a esfoliação por métodos mecânicos, como ultrassom e/ou agitação mecânica. Na segunda rota, o método utilizado é o tratamento térmico em temperaturas altas.

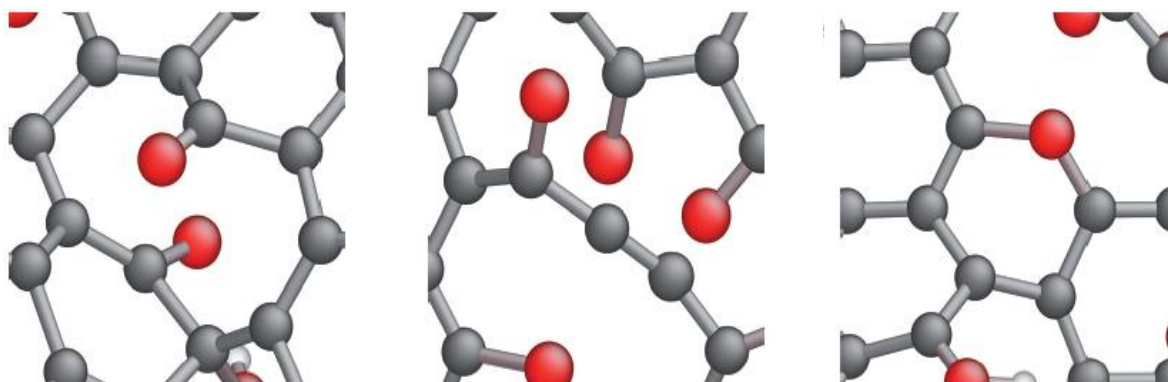
A sonicação, por sua vez, é um método de esfoliação eficaz e tem potencial para produzir monocamada ou poucas camadas em concentração relativamente alta de grafeno e seus derivados. Normalmente, esta é utilizada para induzir mudanças físicas ou químicas em alguns

sistemas através da geração de bolhas de cavitação. Enquanto as ondas ultrassônicas se propagam através do meio, compressões e rarefações exercem alta pressão e baixa pressão que empurra e puxa moléculas. Durante a rarefação, microbolhas começam a se formar e crescer a cada ciclo até atingir um estado instável e implodir, gerando ondas de choque. Existem dois tipos de sonicação, nomeadamente banho ultrassônico e sonicação de ponta. Eles têm sido empregados simultaneamente ou individualmente para preparar folhas de grafeno ou seus derivados de poucas camadas por esfoliação (PILLI et al., 2011).

Em se tratando de esfoliação em fase líquida assistida por sonicação, esta normalmente envolve três etapas (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014), (1) preparação da dispersão de grafite ou óxido de grafite em um solvente específico; (2) esfoliação da dispersão via sonicação; (3) purificação da solução resultante. Durante a sonicação, o crescimento e colapso das microbolhas em líquidos são atribuídos às pulsações de pressão induzidas por cavitação. O efeito da cavitação resulta em microjatos de alta velocidade e ondas de choque, que irão produzir forças normais e de cisalhamento no GO. E de acordo com Lin et al. (2017), tais formas desempenham um papel significativo na esfoliação para a obtenção do GO. O efeito de esfoliação depende do poder de sonicação, o meio líquido usado para dispersar as nanofolhas, e a taxa de centrifugação.

Torna-se claro, portanto, que a introdução de grupos contendo oxigênio também aumenta os defeitos, que são distribuídos aleatoriamente em sua estrutura hexagonal, como mostra a Figura 4, a seguir. A presença desses grupos afeta as propriedades mecânicas e eletroquímicas. Por outro lado, a utilização dessas funcionalidades facilita a excelente dispersão de GO em água e em diferentes solventes, o que permite a fácil preparação de nanocompósitos e o processo de expansão para produção de GO em grandes volumes (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Figura 4- Defeitos da estrutura do GO gerados por grupos funcionais.



Fonte: (FONSECA CAMARGOS; SEMMER; DA SILVA, 2017).

Se a quantidade de grupos funcionais precisar ser minimizada, pode-se recorrer a uma etapa adicional de redução, que pode ser química ou térmica, formando o chamado Óxido de Grafeno reduzido, do inglês, reduced Graphene Oxide (rGO). Assim sendo, Hayes et al. (2014) enfatizam que a remoção controlada de grupos funcionais se torna um fator crítico na determinação das propriedades do material. Métodos de redução têm sido utilizados, pois potencializam aplicações em larga escala, assegurando qualidade aos materiais obtidos.

2.2.1 Redução Química do Óxido de Grafeno

O método de redução química do GO baseia-se na elaboração de uma dispersão coloidal estável, seguida da redução, por uma variedade de meios químicos, das lâminas de GO esfoliadas (FIM, 2012).

O primeiro agente redutor, Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), foi introduzido em 1934, resultando, subsequentemente, nos estudos de redução com grande variabilidade no que diz respeito às substâncias químicas redutoras. Dentre estas, a Hidrazina Hidratada ($N_2H_4.H_2O$) é o agente mais conhecido na redução do Óxido de Grafeno, uma vez que, promove um material com propriedades elétricas semelhantes às do Grafeno em uma maior extensão. Consequentemente, usa-se também como agente redutor, Dimetilhidrazina, Boridreto de Sódio seguindo de Hidrazina, Hidroquinona, dentre outros (STANKOVICH et al., 2007).

Na busca por alternativas às substâncias supracitadas, devido suas elevadas toxicidades, dois fatores relevantes devem ser levados em consideração, além das questões ambientais e de segurança. Primeiro, o processo deve ser pelo menos tão eficaz quanto os agentes redutores citados na desoxigenação do Óxido de Grafeno. Em segundo lugar, para uma maior processabilidade, o material reduzido deve permanecer disperso como folhas de camada única em meio aquoso ou orgânico (MERINO et al., 2010).

Dessa forma, vem se desenvolvendo ao longo dos tempos estudos sobre métodos de redução com uso de agentes ambientalmente amigáveis. O interesse crescente nestas rotas foi proporcionado, principalmente, pelo trabalho publicado por Zhang et al. (2010), onde foi confirmada a reatividade química do Ácido Ascórbico (L-AA).

Conforme Karrer (1934), com uma capacidade redutora e propriedade atóxica, o Ácido Ascórbico é naturalmente empregado como agente redutor nos seres vivos. Zhang e colaboradores (2010), ainda apontam a acentuada capacidade de redução para o GO, e os produtos oxidados de L-AA também podem desempenhar o papel de estabilizar folhas reduzidas de Óxido de Grafeno. Mais significativa em comparação com os redutores convencionais, o próprio L-AA e os produtos oxidados são ambientalmente amigáveis.

Assim sendo, a redução realizada por L-AA é altamente eficiente e facilmente escalável, o que é melhor para produção em larga escala (FATHY et al., 2016). Outra vantagem é que L-AA é um composto formado por apenas carbono, hidrogênio e oxigênio, o que minimiza o risco de introdução de heteroátomos para o produto reduzido (MERINO et al., 2010). Além disso, é válido destacar que existem alguns fatores que determinam a taxa de redução de GO por L-AA: pH do meio, concentração de GO e L-AA e temperatura de redução. Adequadamente, alta temperatura, alto valor de pH e grande quantidade de L-AA aumenta a taxa de redução (ABULIZI; OKITSU; ZHU, 2014; SUI et al., 2011).

Condições alcalinas (particularmente pH ~ 9 e 10) para a redução assistida por L-AA foi considerável mais favorável em relação às condições neutras, originando produtos mais estável, pois acredita-se que as condições alcalinas promovem a estabilidade coloidal das folhas de GO por meio da repulsão eletrostática, evitando assim a aglomeração de rGO (XU et al., 2015).

Em síntese, por observações experimentais, a transformação do Óxido de Grafeno em Óxido de Grafeno reduzido confere uma mudança de cor da mistura de marrom (GO) para preto (rGO) e um aumento da hidrofobicidade/ agregação do material como resultado da remoção dos grupos contendo oxigênio, corroborando então em um restabelecimento parcial da condutividade do material. Assim sendo, a diminuição do conteúdo elementar de oxigênio e o aumento da condutividade geralmente significam a eficiência de um determinado método de redução (CHUA; PUMERA, 2014).

2.2.2 Redução Térmica do Óxido de Grafeno

O Óxido de Grafeno reduzido também pode ser obtido por aquecimento rápido. Neste método, a amostra seca é colocada dentro de um tubo de quartzo e submetida a um súbito aumento de temperatura. Este rápido aquecimento promove a liberação de CO, CO₂ e água, aumentando a pressão interna, forçando a separação das folhas. Os grupos funcionais presentes na superfície do GO começam a se decompor em torno de 120 °C (POTTS et al., 2011).

É relevante mencionar que, o GO reduzido pela via térmica não necessita de etapas de purificação, além de ser empregada somente temperatura como agente redutor, o que torna o método mais barato e rápido, ao ser comparado com a via química. Embora rGO apresente defeitos, é altamente adequado para aplicações que requerem uma grande quantidade de nanomaterial. Além disso, o percentual de oxigênio que permanece na estrutura é dependente da sua concentração inicial no GO e temperatura de redução (BAGRI et al., 2010).

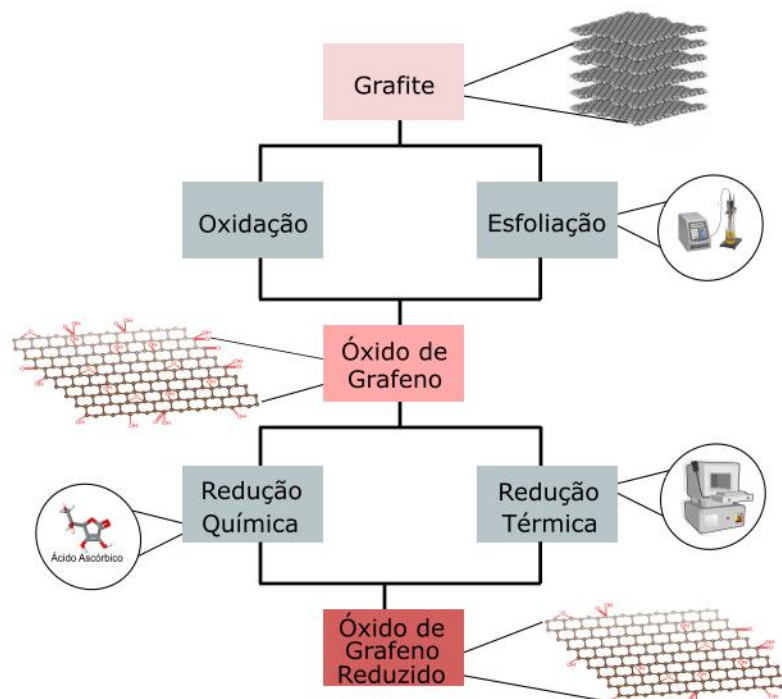
De encontro a Dreyer et al. (2010), cerca de 30% da perda de peso é associada com a decomposição dos grupos oxigenados e evaporação de água. Essa decomposição pode ser responsável pelos defeitos estruturais que podem surgir, prejudicando a planaridade das lâminas de grafeno.

Não obstante, a redução térmica promove a restauração da estrutura grafítica através da eliminação total ou parcial dos grupos funcionais oxigenados. Sendo considerada uma metodologia rápida, que consegue reduzir e esfoliar o GO, além disso, também dispensa o uso de solventes (BOTAS et al., 2013). Cabe destacar também que o tratamento com campos elétricos ou radiação eletromagnética também vem sendo utilizado com o objetivo de produzir rGO.

Em síntese, é sabido que cada rota apresenta vantagens e desvantagens, sendo, portanto, fundamental avaliar o custo-benefício de cada processo e o produto final que se deseja obter, considerando como parâmetros principais, porém não únicos, a escalabilidade e custo de produção. Finalmente, dentre as diversas aplicabilidades cabíveis a esses materiais, destaca-se o uso tanto do GO quanto do rGO como promissores adsorventes (JAURIS et al., 2016).

A seguir, tem-se a Figura 5, que representa o processo para obtenção do GO e rGO:

Figura 5- Método de produção do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.



Fonte: Autor (2020).

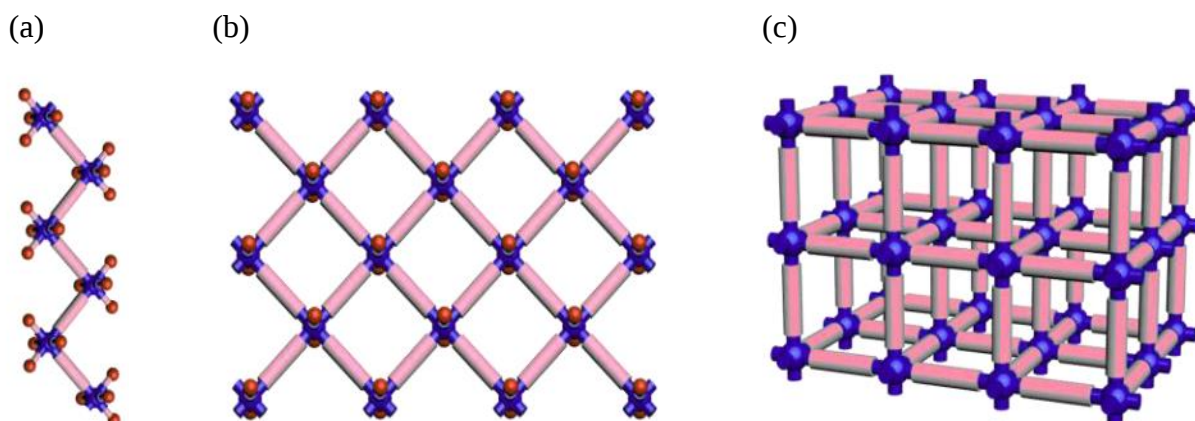
2.3 Redes Metalorgânicas (Metal- Organic Frameworks – MOFs)

2.3.1 Definição e Características Estruturais

Os materiais porosos são encontrados em todas as classes de materiais, desde zeólita microporosa, até sílica mesoporosa, óxidos de metal e polímeros macroporosos. Eles são essenciais em uma gama de aplicações como, por exemplo, catálise, adsorção, troca iônica, montagem hospedeiro-convidado, dentre outros. A classificação de materiais porosos é geralmente inferida pelo diâmetro de seus poros. Conforme a IUPAC, microporoso (< 2 nm), mesoporoso (2-50 nm) e macroporoso (> 50 nm) (XUAN et al., 2012).

As redes metalorgânicas ou metal-organic frameworks (MOFs), por sua vez, são materiais cristalinos que em geral possuem porosidade nas faixas micro e principalmente mesoporosa (2-50 nm) e são estruturas porosas construídas a partir da ligação coordenativa entre íons metálicos e ligantes orgânicos ou também chamados ligantes de ponte, uma vez que, unem os centros metálicos a partir de seus sítios de coordenação. Tal fato pode produzir materiais que apresentam propriedades de seus componentes iniciais e/ou novas propriedades geradas a partir da combinação dos mesmos, em diversas conformações e geometrias, conforme Figura 6 (SHARMIN, 2016).

Figura 6- Diversas conformações para as redes de coordenação: (a) rede de coordenação 1D, (b) 2D e (c) 3D.



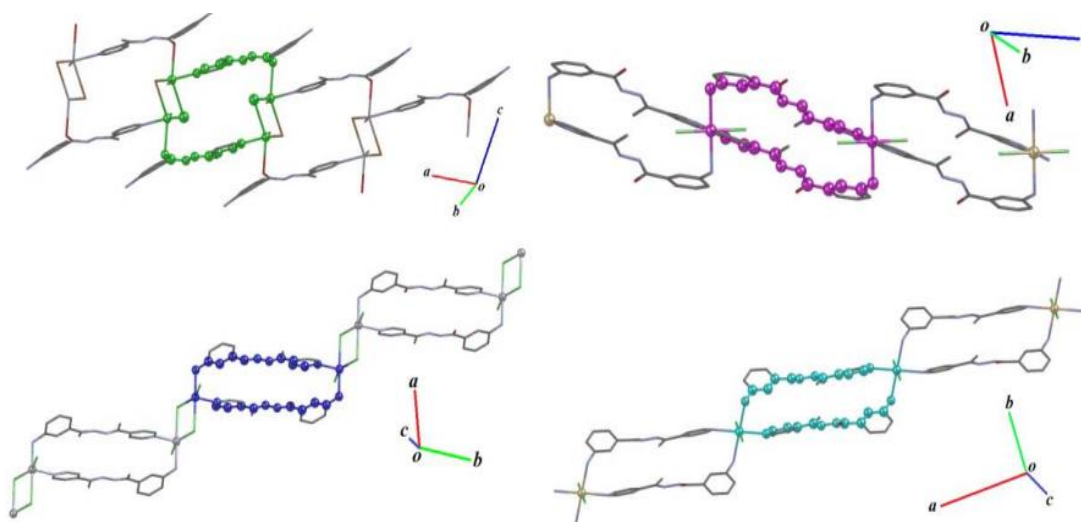
Fonte: (MARTINS; RONCONI, 2017).

Dentro deste contexto, os primeiros materiais com as características supracitadas foram intitulados de diversas maneiras, tais como, polímeros de coordenação, MOFs, etc., gerando então, uma mistura de denominações usadas de forma aleatória. Visando estabelecer uma linguagem mais padronizada, a IUPAC inseriu recomendações à comunidade científica a fim de distinguir os termos polímero de coordenação e MOFs (BATTEN et al., 2013).

Nesse seguimento, MOFs podem ser classificados como sendo um conjunto específico de redes de coordenação na qual conseguem manter substâncias-hóspedes em seu interior, isto é, são capazes de adsorver no interior de seus micro e mesoporos uma pequena molécula, além de serem compostos de coordenação estendidos, apresentando repetidas entidades de coordenação unidimensionais, porém com retículos entre duas ou mais cadeias individuais. No que se refere a um polímero de coordenação, este não exige necessariamente a presença de redes, ciclos mais curtos de átomos com potencial para interagir e adsorver substâncias (ÖHRSTRÖM, 2015; SCHULTZ; WILKS, 2005).

Apesar de a literatura correlacionar a MOF ou “rede de coordenação” às expansões 2D e 3D (SETH; MATZGER, 2017), os polímeros de coordenação 1D também podem apresentar propriedades adsorptivas, além de formar ciclos de átomos que se expande periodicamente, como é exemplificado no trabalho de Huang e colaboradores, pois mostraram a obtenção de uma série de polímeros de coordenação 1D, Figura 7, em que as medidas de adsorção realizadas demonstraram a potencialidade desses materiais como adsorventes de vapor de metanol (CHEN et al., 2019). Neste caso, é necessária uma maior reflexão no que diz respeito à taxonomia mais adequada quando se trata sobre este tipo de polímero de coordenação.

Figura 7- Série de PCs-1D formando unidades de repetição (destacados no formato de esferas) constituídos por átomos e se expandindo periodicamente ao longo de uma direção.



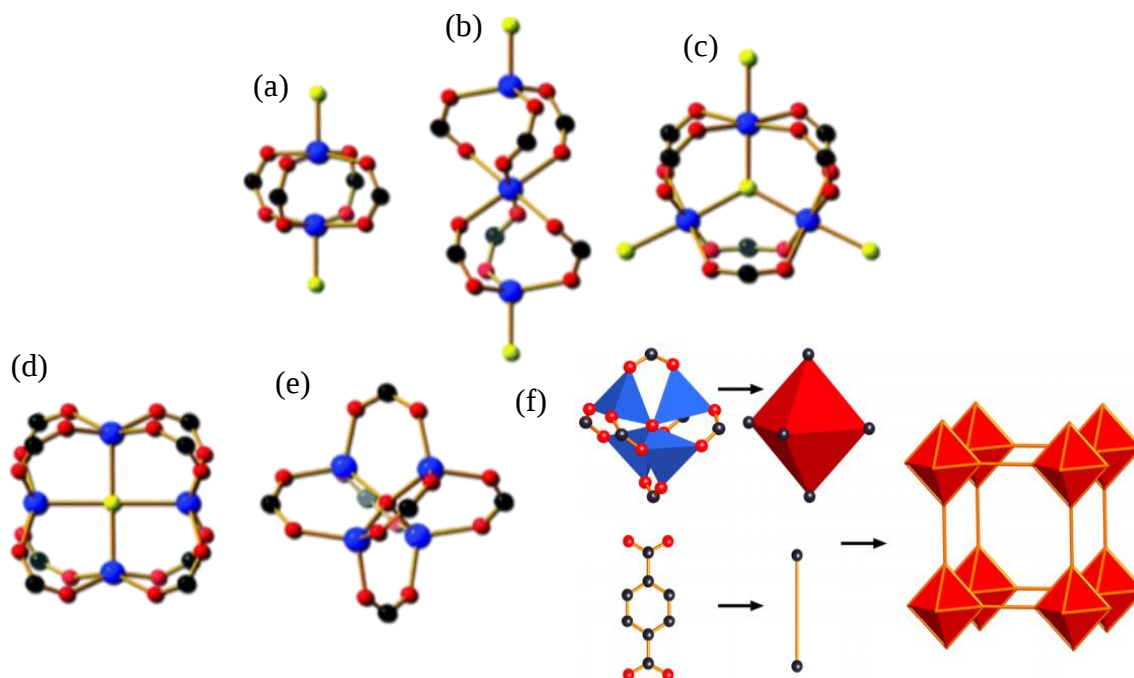
Fonte: (FLORES, 2019).

Neste sentido, MOFs são constituídas de subunidades inorgânicas (clusters óxido-metálicos do tipo O_x-M_y , onde M pode ser um metal de transição ou lantanídeo, X e Y as quantidades molares), que estão conectadas entre si por ligantes orgânicos ou *linkers* orgânicos

(carboxilatos, imidiazolatos, etc.). Dessa forma, essa conexão resulta nas chamadas unidades de construção secundárias, do inglês, (*Secondary Building Units*) - SBUs (FUJITA, 2010; LI et al., 2014; YAGHI et al., 2003).

Em se tratando das SBU's, Zhao et al. (2011) utilizam este termo para a descrição estrutural dos mais diversos tipos de nós inorgânicos e suas possíveis formas de conexão com o *linker* orgânico, Figura 8. Logo, SBUs são fragmentos baseados em complexos moleculares e clusters, os quais exibem sítios geometricamente favoráveis para a coordenação de possíveis *linkers*. E uma das primeiras MOFs a ser sintetizada em três dimensões a partir da abordagem SBU foi a MOF-5, o qual foi obtido a partir da reação do sal de zinco (Zn_4O) e a molécula orgânica ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H_2BDC), conforme Figura 8 (f) (LI et al., 2014).

Figura 8- Unidades de construção secundárias comumente encontradas (SBUs) (preto- carbono; vermelho- oxigênio; azul- metal; amarelo, outros.): (a) haste-roda (paddle-wheel) binuclear (b) ampulheta trinuclear; (c) prisma trinuclear; (d) cuboide tetranuclear; (e) octaedro tetranuclear; (f) Modelo de montagem da MOF -5.

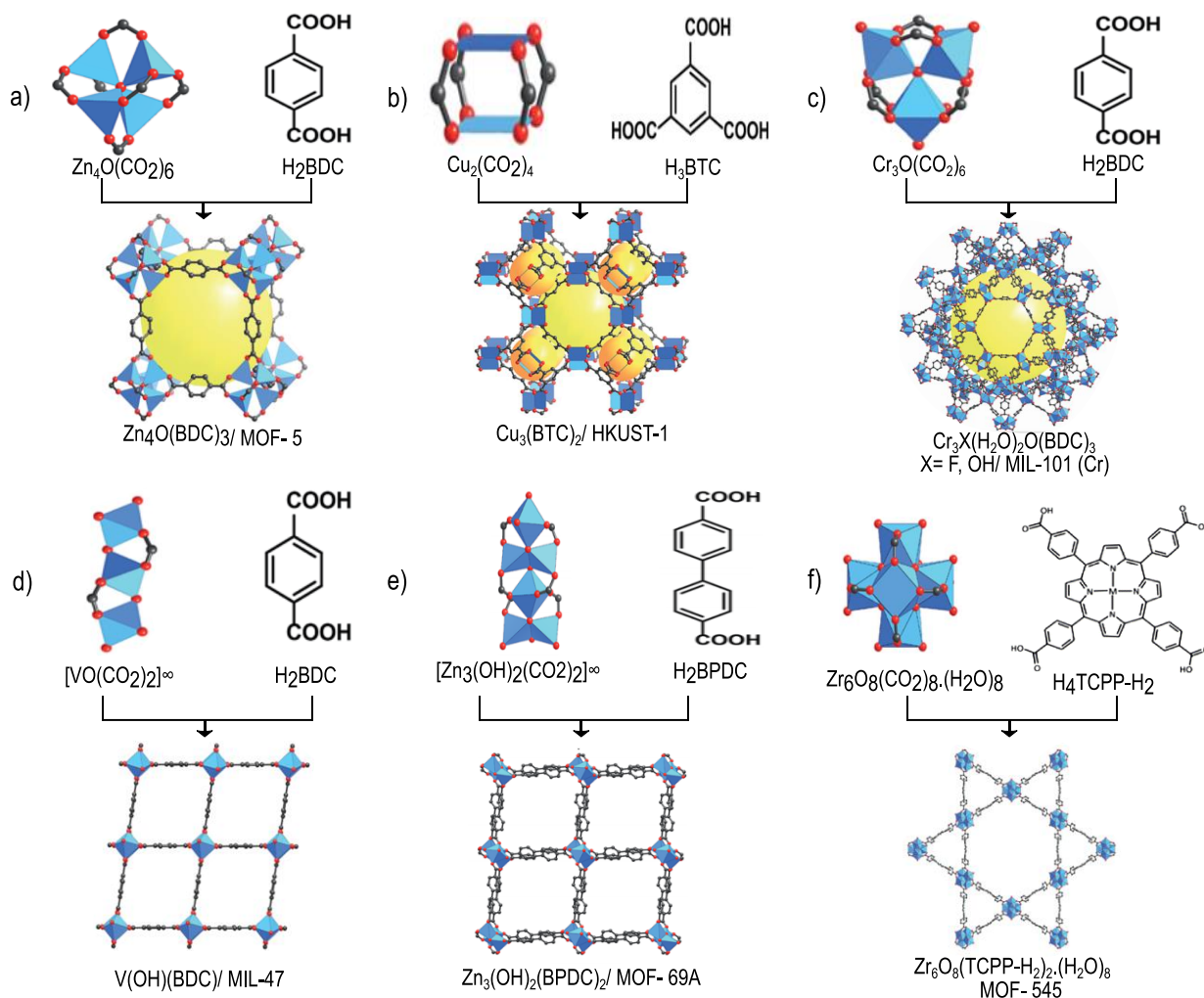


Fonte: (LI et al., 2014; ZHAO et al., 2011).

É relevante enfatizar também os estudos de (YANG et al., 2018), onde afirmam que uma vasta gama de diferentes tipos de MOFs com diferentes formas, tamanhos e volume de poros podem ser obtidos devido ao grande número de ligantes orgânicos e/ou clusters óxido-metálicos disponíveis. Essa capacidade de variação das unidades inorgânicas e *linkers* orgânicos explica a flexibilidade de arquitetura e modificação das MOFs frente a outros materiais porosos, como é mostrado na Figura 9. Nestas estruturas, os clusters estão ligados

entre si por meio de moléculas orgânicas politópicas formando redes infinitas em duas ou três dimensões. Quando as unidades inorgânicas se associam com as unidades orgânicas por automontagem, normalmente em solução, elas dão origem a diferentes tipos de redes cristalinas com as mais variadas topologias, formas, tamanhos e volume de poros.

Figura 9- MOFs construídas a partir da variedade de unidades de construção para SBUs e *linkers* orgânicos. Esquema de átomos: C, preto; O, vermelho; metais, poliedros azuis. Esfera amarela representa o espaço vazio.



Fonte: (RUNGTAWEEVORANIT et al., 2017).

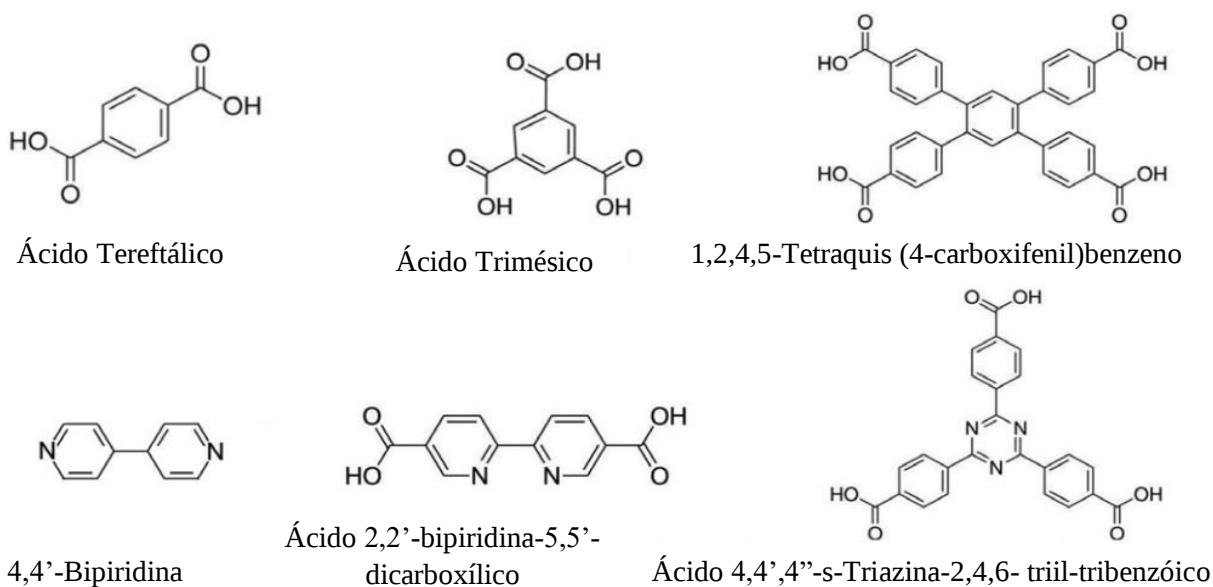
No que se refere à nomenclatura das MOFs, é bastante comum que ela tenha uma sigla que representa o nome do lugar onde foram originalmente obtidas, seguido por um número inteiro (n) atribuído conforme a ordem cronológica da descoberta. A título de exemplo, tem-se MIL-n (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*), HKUST (*Hong-Kong University of Science and Technology*), UiO-n (*Universitetet i Oslo*) (FREM et al., 2018).

2.3.2 Unidades Orgânicas

Primordialmente, é relevante mencionar que as moléculas orgânicas têm uma função peculiar na rede metalorgânica, que é de interligar os centros metálicos, e que devem satisfazer um conjunto de requisitos a fim de originar as MOFs. Em primeiro lugar, devem conter grupos funcionais (idênticos ou não) capazes de coordenar os centros metálicos escolhidos, de preferência em posição *exo* (opostas na molécula) de modo a formar pontos. Os ligantes mais utilizados são, por exemplo, ácidos carboxílicos, grupo hidroxila, ácidos sulfônicos e fosfônicos, anéis contendo heteroátomos, dentre outros. As moléculas orgânicas devem, de preferência, ser razoavelmente rígidas, o que se traduz no uso frequente de ligantes com anéis aromáticos. Esta “rigidez estrutural” permite, por um lado, reduzir a ocorrência de isomerismo supramolecular, e por outro lado, promover a formação de redes robustas e estáveis (PARK et al., 2012; PAZ; ROCHA, 2014).

Exemplos de ligantes amplamente utilizados na síntese de MOFs estão representadas na Figura 10:

Figura 10- Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.



Fonte: (DANTAS RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Martins e Ronconi (2017), descrevem também algumas características no tocante a determinados tipos de ligantes orgânicos, como por exemplo, ligantes orgânicos nitrogenados, tendem a formar redes catiônicas, as quais necessitam de contra íons para garantir a neutralidade da rede. Por conseguinte, ligantes carboxílicos permitem a formação de redes mais rígidas, já que os SBUs formados são rígidos. É relevante destacar também que, a utilização de ligantes

longos pode levar à formação de poros maiores, no entanto, muitas vezes pode gerar estruturas entrelaçadas.

2.3.3 Unidades Inorgânicas

Em termos de centros metálicos, é de suma importância a sua seleção minuciosa, dado que, estes além de determinar muitas das propriedades finais da MOF (magnetismo, fotoluminescência, catálise), também precisam a sua dimensionalidade (1D-3D). Após tempo de estudos, um grande número de metais da tabela periódica foi utilizado na construção das MOFs. Destaca-se, portanto, como sendo um dos mais usados, os metais de transição, geralmente os da primeira série e os metais lantanídeos. Visto que, do ponto de vista estrutural, os nós baseados nos metais de transição e lantanídeos apresentam conectividades distintas: os primeiros assumem tipicamente números de coordenação entre 2 e 6 e os segundos exibem geometria de coordenação que acomodam até 12 átomos, sendo bastante raros os números de coordenação inferiores a 6 (PAZ; ROCHA, 2014).

Paz e colaborador ainda argumentam que as geometrias de coordenação dos metais de transição são geralmente rígidas (limitada variação dos comprimentos e ângulos de ligação) contrastando com a maior flexibilidade observada com os lantanídeos. Do ponto de vista topológico, as MOFs baseados em metais de transição e lantanídeos são bastante diferentes, exibindo frequentemente, redes muito complexas. Ambos, por sua vez, apresentam grande variedade de raios iônicos, entretanto, os últimos apresentam geralmente o estado de oxidação +3, enquanto que para os primeiros, são conhecidos como compostos com íons em diversos estados de oxidação. Por outro lado, lantanídeos coordenam-se preferencialmente com átomos doadores de elétrons (oxigênio, por exemplo), enquanto com metais de transição, a ocorrência de ligantes azotados é mais constante.

Em consonância com o tópico anterior, Erkey (2011), pondera também que, os metais desempenham um papel extremamente relevante no desenvolvimento das redes metalorgânica, uma vez que, possuem características de coordenação diferentes. A título de exemplo, metais mais leves do bloco d coordenam preferencialmente à ligantes contendo o oxigênio e nitrogênio, enquanto que os metais pesados, tendem a se coordenar à ligantes que contêm fósforo e enxofre. Metais do bloco f (lantanídeos) por sua vez, são mais oxofílicos, ou seja, tendem a se coordenar a ligantes que contêm átomos de oxigênio.

A literatura, no que lhe diz respeito, abarca muitas descobertas de MOFs, iniciando com a MOF-5, anteriormente explanada, que se baseia em grupamentos de Zn_4O que se coordenam a 1,4-benzenodicarboxílico (H_2BDC). Desde então, muitas outras MOFs com altas áreas

superficiais e elevada porosidade foram obtidos a partir de diversos precursores metálicos exibindo características estruturais interessantes, como MIL-53 e MIL-100 ambas contendo como centro metálico o alumínio ou então o ferro, e quanto aos ligantes, H₂BDC e ácido trimésico (BTC), respectivamente, a MIL-101, formado a partir da coordenação do ligante H₂BDC com o cromo como íon metálico, o UiO-66, que é formado da coordenação do zircônio ao tereftalato, a MIL-88, que possui o mesmo ligante citado anteriormente coordenando o ferro, dentre vários outros metais empregados nas sínteses de MOFs (SILVA, 2017).

2.3.4 Síntese das redes metalorgânicas

Alguns parâmetros devem ser levados em consideração para a síntese das estruturas metalorgânicas, para que a funcionalidade e conformação do ligante orgânico sejam mantidas e ele esteja suficientemente ativo para se coordenar ao metal. Tipicamente a síntese de uma rede metalorgânica é realizada pela precipitação do produto a partir de uma solução dos precursores metálico e orgânico (SILVA, 2017).

Enquanto aos métodos de síntese, propriamente dito, pode-se citar alguns, como por exemplo, síntese por difusão lenta (MONTEIRO, 2016a; PAZ; ROCHA, 2014); síntese hidrotérmica e solvotérmica (BRAZÃO et al., 2020; PAZ; ROCHA, 2014; WANDERLEY; ALVES JÚNIOR; PAIVA-SANTOS, 2011); síntese assistida por ultrassom (NASCIMENTO, 2017; PAZ; ROCHA, 2014); síntese eletroquímica (SILVA, 2015), dentre outros.

Frequentemente, encontra-se na literatura que tanto a estrutura das MOFs quanto a pureza destas dependem de determinados parâmetros experimentais, como por exemplo, fonte do metal, dado que, as unidades inorgânicas podem ser oriundas de vários tipos de reagentes (nitratos, cloretos, acetatos, óxidos metálicos), dessa forma a seleção está condicionada com a sua solubilidade no solvente utilizado, reatividade e estado de oxidação. Outro parâmetro é o solvente, posto que, em função do método escolhido, dever-se-á dissolver completamente tanto as pontes (ligante orgânico) como os nós (íon ou cluster); os mais utilizados são a água e a dimetilformamida, entretanto também se usa etanol, metanol. A composição da mistura é outro fator que precisa ser levado em consideração, assim como os fatores relacionados com o método de síntese: temperatura, presença ou ausência de rampas de aquecimento, pressão, tempo de reação (KULESZA; BARROS; ALVES, 2013; PAZ; ROCHA, 2014; XUAN et al., 2012).

2.3.5 Aplicações das Redes Metalorgânicas

Uma das características únicas da MOF é sua porosidade permanente. As modificações de sua geometria, comprimento, proporção e grupos funcionais podem ajustar o tamanho, a

forma e as propriedades da superfície interna de uma MOF para diversas aplicabilidades (LALITHA, 2020). Dessa forma, essa ampla gama de materiais porosos apresenta propriedades promissoras para muitas aplicações nos campos de adsorção (KHAN; HASAN; JHUNG, 2013; LI; KUPPLER; ZHOU, 2009; LI et al., 2020b; YANG et al., 2018), separação (KISHAN et al., 2010; ZHAO et al., 2018), catálise (BEDIA et al., 2019; LEE et al., 2009), biomedicina (CUI et al., 2012; JIANG; XU, 2011), etc. Entretanto, conforme Muschi e Serre (2019), certos interferentes como, estabilidade térmica e mecânica limitada, levaram estudiosos a associar MOFs a materiais à base de carbono.

Nanocompósitos à base de carbono podem ser de diferentes tipos, considerando seus vários alótropos existentes (nanotubos, fulereno, grafite, grafeno etc.), formas existentes (pó, fibra, monólito etc.) e múltiplas microtexturas com diferentes dimensionalidades e graus de grafitalização (ZHU; XU, 2014). Assim sendo, MOFs foram combinadas principalmente com CNTs (nanotubos de carbono), Gr/GO/rGO (grafite, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido), fibra de carbono, CODs (pontos quânticos de carbono) e fulereno (LALITHA, 2020; MAO et al., 2017). Neste caso, o enfoque será em nanocompósitos MOF@GO e MOF@rGO. Por fim, a integração de ambos os componentes unifica propriedades, levando a boas estabilidades, condutividades elétricas e efeitos de modelagem nos materiais resultantes.

Neste âmbito é válido destacar que, materiais à base de carbono possuem excelentes estabilidades em relação à água/ vapor, resistência mecânica, alta temperatura, etc. Quando combinados com MOFs, os materiais de carbono cessam os contatos entre as MOFs e as moléculas de água. Geralmente o GO é de natureza relativamente hidrofílica devido aos grupos funcionais polares presentes em sua estrutura, no entanto, este ainda apresenta camadas distorcidas semelhantes ao grafeno com certo nível de aromaticidade, o que o torna mais hidrofóbico que MOFs puros (PETIT et al., 2012). No caso do rGO, esse efeito é mais notório, visto que, este é obtido ao se retirar os grupos oxigenados presentes no Óxido de Grafeno, logo, há um aumento mais notório da hidrofobicidade, o que melhora na estabilidade hidrotérmica dos nanocompósitos.

Os materiais à base de carbono apresentam boa estabilidade térmica e condutividade. Além disso, as redes metalorgânicas puras têm ligantes orgânicos isolantes e íons metálicos com orbitais p e d sobrepostos, o que os torna geralmente condutores elétricos ruins (TALIN et al., 2014). Os compósitos MOF-5@rGO (BANERJEE et al., 2015) e HKUST-1@GO (ALFÈ et al., 2014) mostraram condutividade elétrica aprimorada, uma vez que, neste último, o GO pode atuar como um bloco de construção durante sua montagem, contribuindo para a geração de novos caminhos para a condução de cargas elétricas.

A aderência de materiais à base de carbono também influencia na morfologia do nanocompósito. A título de exemplo, tem-se o grupo de Bandosz que desenvolveu a MOF-5@GO, o qual apresentou uma estrutura semelhante a um sanduíche com camadas alternadas de MOF e folhas de GO. Este arranjo é devido à formação de ligações químicas entre os centros metálicos das MOFs e os grupos epóxi do GO (PETIT; BANDOSZ, 2009). No caso do rGO em conjunto com a MOF, o comportamento é semelhante, visto que, mediante o trabalho de (JIN et al., 2016), que diz respeito a síntese de Fe-MOF@rGO, o composto sintetizado revelou que as partículas octaédricas de Fe-MOF foram bem revestidas por nanofolhas rGO.

Dentre as diversas aplicações dos compostos baseados em MOF@GO e MOF@rGO, destaca-se a área de adsorção. Conforme Monteiro (2016), esta área corresponde ao uso de materiais cujo objetivo é promover a retirada de um componente químico (líquido ou gasoso), através da interação química entre o adsorvato e o adsorvente.

Neste sentido, HKUST-1@GO tem sido usado para purificação de água, em particular para a remoção de azul de metileno (LI et al., 2013), de forma que, a incorporação de 10% em peso de GO em HKUST-1 resultou em uma adsorção máxima de (183,49 mg g⁻¹) para azul de metileno em água. Também foi reportado na literatura a síntese de um nanocompósito UiO-67@GO para a adsorção de pesticidas organofosforados, onde a máxima capacidade de adsorção do glifosato em UiO-67@GO foi de aproximadamente 2,855 mmol (482,69 mg g⁻¹) em pH 4 (YANG et al., 2017).

MAO et al. (2017) realçam a produção de um compósito ZIF-8@rGO, afirmando ser um material altamente poroso que exibe grande capacidade de adsorção e estabilidade de ciclo para óleos e solventes orgânicos, devido às suas propriedades superhidrofóbicas e altas áreas de superfície específicas. Além disso, o composto correspondente demonstra capacidade de degradação de corante fotocatalítico, bem como excelente desempenho de purificação de água para remoção de corantes tóxicos, íons de metais.

Em sequência, um nanocompósito MOF@rGO foi sintetizado por crescimento *in situ* de uma estrutura metalorgânica octaédrica de ligante misto nanocristalino com centros de metal cobalto (Co-MOF), na superfície de Óxido de Grafeno reduzido para adsorção altamente seletiva de CrO₄⁻², visto que, o cromo hexavalente Cr (VI) é um contaminante extremamente tóxico de águas subterrâneas (ZUO et al., 2020).

Em suma, é evidente que a literatura abarca a incorporação de GO ou rGO em uma rede metalorgânica para melhorar uma gama de propriedades nas MOFs e, em particular, seus desempenhos de adsorção. Portanto, compreender as propriedades microestruturais desses

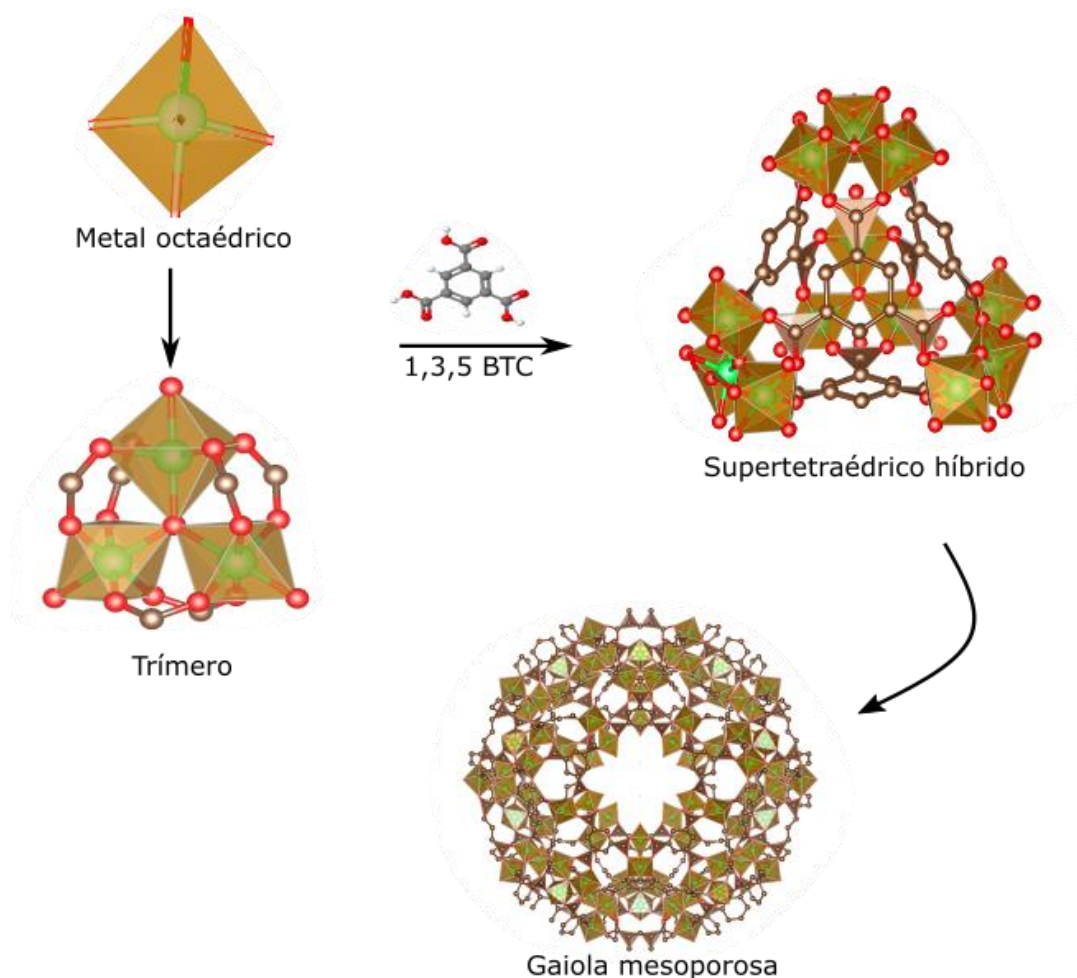
nanocompósitos pode auxiliar no ajuste de suas propriedades, bem como facilitar na sua obtenção com um melhor controle em relação a associação entre os dois componentes

2.3.6 MOF MIL-100(Fe)

O material MIL-100(Fe) também conhecido como Fe-BTC faz parte da série MILs (Materiaux Institut Lavoisier) e constitui um eficiente adsorvente do tipo MOF devido às suas características estruturais notáveis, sua composição (presença de sítios de ácido de Lewis após a desidratação), a sua estabilidade térmica e excelente estabilidade à água, grandes áreas de superfície específicas e alta porosidade, além de possuir um caráter de baixa toxicidade (FENG et al., 2018; SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2015).

MIL-100(Fe) é um carboxilato de ferro (III), cuja fórmula química é $\text{Fe}_3\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BTC})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, onde X pode ser F (Flúor) ou OH (Hidroxila) e n é aproximadamente 14,5. Este material é formado por trímeros de octaedros de ferro que compartilham um vértice comum $\mu_3\text{-O}$. Os trímeros são ligados pelo Ácido Trimésico (Ácido benzeno- 1,3,5-tricarboxílico, ou 1,3,5- BTC, cuja fórmula química é $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$), de tal forma que se tenha a formação de supertetraedros que posteriormente se agruparam em uma arquitetura zeolítica do tipo Mobil Thirty-Nine (MTN). Isso delimita dois tipos de gaiolas mesoporosas (permitindo a difusão fácil e rápida de moléculas). É importante destacar que neste trabalho a estrutura modelada foi sem a presença de flúor com aberturas livres de 25 e 29 Å, acessíveis através de janelas microporosas de 5,5 e 8,6 Å, e com a retirada da água livre. Em suma, cada trímero de ferro (três octaedros de ferro (III) que compartilham um vértice comum de $\mu_3\text{-O}$ é coordenado a seis carboxilatos, duas moléculas de água coordenadas e um ânion, que nas condições de sínteses deste trabalho, são ânions OH. A Figura 11 evidencia a estrutura da MIL- 100(Fe) (DHAKSHINAMOORTHY; ALVARO; GARCIA, 2010; HORCAJADA et al., 2007).

Figura 11- A estrutura da MIL-100 (Fe) poroso e exemplificação de gaiola mesoporosa de 29 Å. Esquema de átomos: C, marrom; O, vermelho; Fe, verde.



Fonte: Autor (2021).

Este sólido foi isolado pela primeira vez por Horcajada e colaboradores como um pó policristalino de uma mistura com a seguinte composição: 1,0 Fe^0 : 0,66 1,3,5- BTC: 2,0 HF: 1,2 HNO_3 : 280 H_2O). Esta mistura foi adicionada a um reator de teflon e mantida a 150 °C em uma autoclave por seis dias com uma rampa de aquecimento inicial de 12 horas e um resfriamento final cuja rampa foi de 24 horas. O pH permaneceu ácido durante toda a síntese. O produto sólido laranja foi recuperado por filtração e lavado com água deionizada, seguida de secagem a temperatura ambiente (HORCAJADA et al., 2007).

Ademais, os dados cristalográficos indicam que a estrutura pertence ao grupo espacial $Fd-3m$, com célula cúbica de lado $a = 73,34 \text{ Å}$, com volume total de célula unitária de 394481.1 Å^3 . Além disso, possui alta porosidade (1,2 cm^3/g ; S_{BET} de aproximadamente 2400 m^2/g), incluindo alta estabilidade térmica (até 280 °C no ar e 340 °C em atmosfera de Nitrogênio) (HORCAJADA et al., 2007; OLIVEIRA, 2020).

Essas propriedades fazem desse material um forte candidato para diversas aplicabilidades, como adsorção, catálise, descontaminação de águas residuais, por não ser sensível a umidade e não ser instável em soluções aquosas. Ainda assim, MIL-100(Fe) é um material promissor com boas aplicações ambientais devido às suas propriedades físicas, estabilidade química e textura. É possível destacar também que esta MOF foi processado em nanopartículas de carbono, grafeno e derivados, cujos compostos resultantes, que combina as vantagens da MIL-100(Fe) com vários componentes ou estruturas, apresentam um desempenho promissora melhor do que a MIL-100(Fe) bruto (FANG et al., 2020).

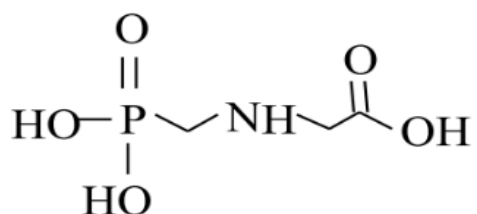
2.4 Glifosato

O glifosato (N- (fosfonometil) glicina) foi primeiramente sintetizado em 1950 como um componente farmacêutico, porém, nesta época a sua atividade herbicida ainda não tinha sido descoberta. Vinte anos depois, o glifosato foi então re-sintetizado e testado pela Monsanto, e então, o seu potencial herbicida tornou-se notório (SZEKACS; DARVAS, 2012). Sua comercialização foi se expandindo cada vez mais, visto que, este é amplamente vendido no mundo, tendo registro em órgãos regulamentadores em mais de 120 países. Além disso, mais de 150 marcas são comercializadas utilizando o Roundup, como é conhecido comercialmente, como princípio ativo (MORAES; ROSSI, 2010).

É um herbicida pós-emergente do grupo químico das glicinas substituídas, não-seletivo e de ação sistêmica, com rápida absorção foliar e translocação, tanto pelo xilema quanto pelo floema da planta. O glifosato possui amplo espectro de ação, logo, este é utilizado no controle de plantas infestantes anuais, perenes, de folha estreita e larga, uso em lavouras transgênicas dentre outras (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

Por conseguinte, Kertesz, Cook e Leisinger (1994) destacam que o glifosato possui fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ e faz parte dos compostos conhecidos como ácido fosfônico, pois contém uma ligação direta de carbono-fósforo (C-P), conforme reportado na Figura 12.

Figura 12- Estrutura molecular do glifosato.



Fonte: (RUBIO; BERGAMASCO; YAMAGUCHI, 2016).

Com massa molar de 161, 1 g/mol, este composto possui densidade aparente de 0,5 g/m³, temperatura de fusão de 200 °C e ótima estabilidade na presença de luz e em temperaturas superiores a 60 °C. Ademais, o herbicida possui alta solubilidade em água (12 g/L, 25°C) e pouco solúvel em solventes orgânicos, como a acetona e etanol e por fim, seus sais se encontram na forma de sólidos cristalinos em temperatura ambiente (AMARANTE JUNIOR et al., 2002; BOTTA et al., 2009; RODRIGUES et al., 2009). Suas propriedades físico-químicas estão resumidas na Tabela 1:

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do herbicida glifosato.

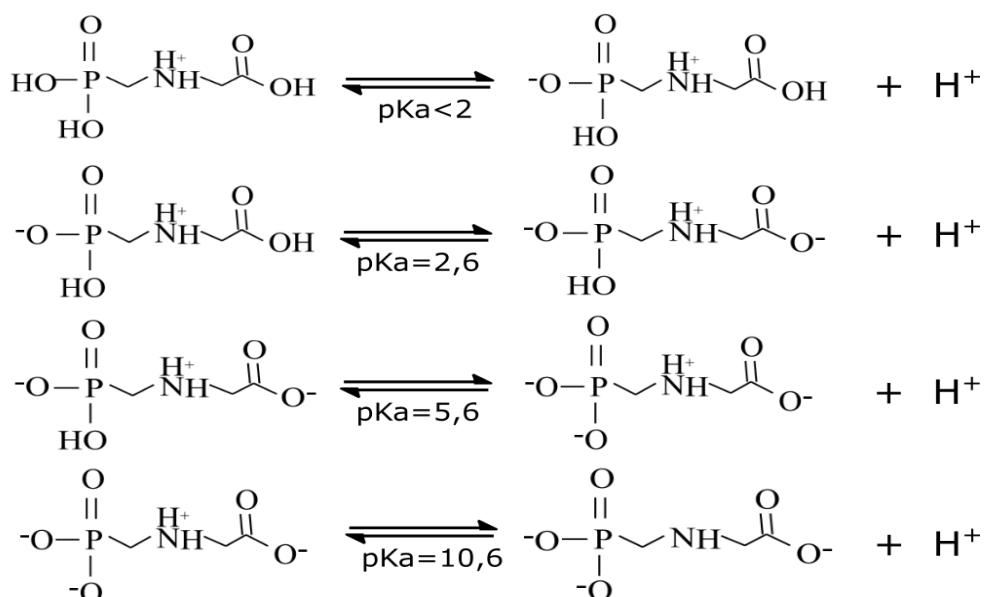
GLIFOSATO (N- (FOSFONOMETIL) GLICINA)	
Fórmula Molecular	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Massa Molar	169,1 g/mol
Densidade	1,7 g/cm ³
Ponto de Ebulição	200°C
Solubilidade em Água	12 g/L, 25°C
Volatilidade	Não Volátil
Solubilidade em Solventes Orgânicos	Acetona: 0,078 g/L Diclorometano: 0,233 g/L Acetato de etila: 0,012 g/L Hexano: 0,026 g/L Metanol: 0,231 g/L

Fonte: (MELO, 2018).

O glifosato, assim como seu precursor, a glicina, apresenta comportamento zwitteriônico. Neste caso, o grupo carboxílico presente nestes compostos apresenta caráter mais fortemente ácido que o grupo amônio. Em baixos valores de pH (<0,8), a maior parte do glifosato apresenta o sítio da amina protonado. A primeira dissociação acontece em pH 0,8, ou seja, há 50% da molécula protonada e uma dissociação no grupo fosfato. Deste valor até pH 2,2, a forma molecular predominante apresenta uma dissociação do grupo PO₂H e uma protonação em NH₂⁺. Sendo que, em pH 2,2, 50% do composto já possui duas dissociações, embora mantenha a protonação no grupamento amina. Na faixa de pH 2,2-5,4, o herbicida se mostra com predominância de duas dissociações e a partir de pH 5,5, 50% da molécula existe com três dissociações. A partir de pH 5,5 até 10,2, têm três dissociações e acima de pH 11,0, o glifosato apresenta-se totalmente dissociado (AMARANTE JUNIOR et al., 2002;

COUTINHO; MAZO, 2005). As estruturas moleculares, equilíbrio químico e dissociações são mostradas na Figura 13:

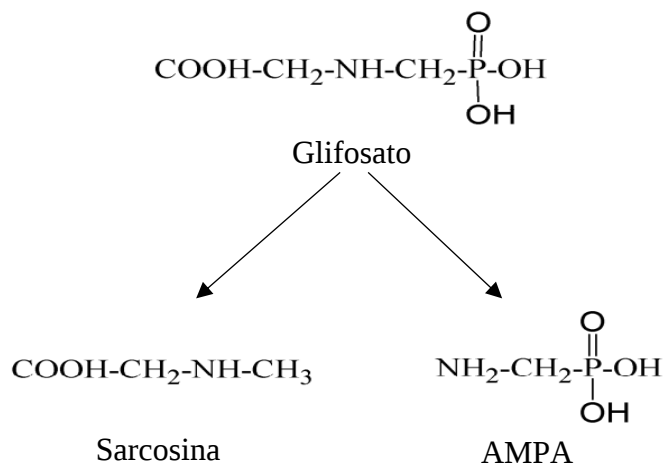
Figura 13- Estruturas moleculares, Equilíbrio Químico e Dissociações do herbicida glifosato.



Fonte: (AMARANTE JUNIOR et al., 2002).

O herbicida glifosato apresenta como principais metabólitos de biodegradação o ácido aminometilfosfônico (AMPA, em inglês) e a sarcosina, Figura 14. Estudos revelam que a toxicidade do AMPA se mostra igual ou superior ao próprio princípio ativo do glifosato. É cabível destacar que a degradação biológica é citada como a principal forma de dissipação, visto que, por ser um composto estável à luz, por apresentar alto ponto de fusão, e ligações muito estáveis, a degradação não ocorre por fotólise, hidrólise ou evaporação (AQUINO, 2009; RUBIO; BERGAMASCO; YAMAGUCHI, 2016).

Figura 14- Mecanismo principal da biodegradação do glifosato.



Fonte: (AQUINO, 2009).

Em se tratando de toxicidade é importante deixar evidente que, todo o sucesso de aplicação do glifosato tem sido freado significativamente por conta do contemporâneo reconhecimento do potencial de contaminação de corpos hídricos pelo composto em questão (SZEKACS; DARVAS, 2012). Pois, mesmo que seu uso seja em solo, devido à larga escala de aplicabilidade do herbicida, o glifosato pode alcançar os corpos hídricos subterrâneos e/ou superficiais em virtude da lixiviação e carreamento superficial. Além disso, há registros de diversos casos de intoxicação em seres humanos, tanto pelo contato direto quanto indireto, tais como irritações de pele e olhos, dermatite de contato, problemas cardíacos, respiratórios e reações alérgicas (HU; ZHAO; SOROHAN, 2011).

A literatura por sua vez, abarca um grande conjunto de métodos que abordam a determinação de glifosato, os quais são para análise de resíduo em diferentes tipos de matrizes (BOTERO-COY et al., 2013a, 2013b; CHUANG; HONG; WHANG, 2013). Tais métodos são extremamente importantes, dado que, devido à toxicidade do glifosato, anteriormente mencionada, sua quantidade residual deve se manter dentro do permitido pela legislação para que se conserve tanto a saúde humana, quanto a do meio ambiente (SANTOS, 2014).

Em se tratando da legislação, a Resolução do CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre classificação dos corpos de água, estabelece como valor máximo permitido para águas de classe II a concentração de glifosato de $0,065 \text{ mg L}^{-1}$. A Portaria Brasileira nº 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece como padrão de potabilidade das águas para consumo humano a concentração máxima de glifosato de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Desse modo, como um método para a quantificação do glifosato, têm-se, por exemplo, as análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Em 2002, Al Deen e colaboradores desenvolveram e validaram métodos de RMN de ^1H e de ^{31}P para a exemplificação de análises de cinco bateladas de produtos à base de glifosato e profenofós. Neste estudo, os autores empregaram quatro diferentes tipos de padrão interno (uma para cada método e cada analito), os quais foram padronizados a partir do dimetil sulfona (DMSO_2), padrão analítico certificado (SAED AL DEEN et al., 2002).

Em 2012, Shamsipur, Sarkouhi e Hassan (2012), aplicaram a RMN de ^{31}P em ensaios de pureza simultâneos de cinco pesticidas organofosforados em produtos técnicos, dentre eles, o glifosato. Dessa forma, empregaram o ácido fosfórico como padrão interno, havendo então, consonância entre os resultados por RMN e os resultados obtidos por métodos padrão. Logo, foi possível concluir que o método proposto se mostrou rápido, simples e seguro, uma vez que, amostras tóxicas são analisadas sem a necessidade de pré-tratamento, permitindo a análise de rotina de pesticidas em amostras reais.

2.5 Adsorção

Em virtude do baixo custo, facilidade de operação e versatilidade, os processos de adsorção atraíram a atenção de muitos pesquisadores (AHSAN et al., 2018; JABBARI et al., 2016; JIN et al., 2018) e como principal elemento deste processo, tem-se o meio poroso sólido (HUANG et al., 2018).

Dessa forma, é relevante trazer que, em termos de definição a adsorção é um processo de transferência de massa, a qual estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Assim sendo, a espécie que se acumula na interface do material é geralmente denominada de adsorbato ou adsorvato ou ainda de soluto; e a superfície sólida no qual o adsorvato se acumula, é chamada de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO et al., 2014).

O soluto, no processo de adsorção, adere às superfícies das partículas do meio poroso em virtude das forças de atração decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies dessas partículas, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomórfica) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção pode acontecer por processos físicos ou químicos, no tocante ao primeiro, tem-se a chamada adsorção física ou fisissorção, e em relação à segunda, adsorção química ou quimissorção. As fisissorções são essencialmente causadas pelas forças interativas de Van der Waals, esse tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada. Na quimissorção, a ligação formada é mais forte, envolvendo a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorvato e a superfície do material adsorvente. Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes, este tipo de adsorção pode ser irreversível, além disso, a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada (NASCIMENTO et al., 2014; SCHIMMEL, 2008).

Neste contexto, os fenômenos de adsorção são influenciados por vários fatores, como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente dizem respeito à área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Em alternativa, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. E por último, as condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do

solvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014).

Em sequência, é necessário explicitar que a adsorção acontece mediante estas etapas: em primeiro lugar, a solução (adsorvato) é adicionada ao adsorvente (material sólido); logo, tem-se o processo adsortivo, resultando em adsorvente mais adsorvato, e como última etapa, acontece a separação com um solvente (o soluto adsorvido é eluído), isto é, remove-se a substância adsorvida por meio da lavagem com um solvente específico.

A adsorção, no que lhe diz respeito, acontece até que o equilíbrio seja alcançado, isto, é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso (adsorvato) para a superfície do adsorvente, até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio o sistema alcançou o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é determinada por meio da seguinte equação (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorvato;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

V : volume da solução;

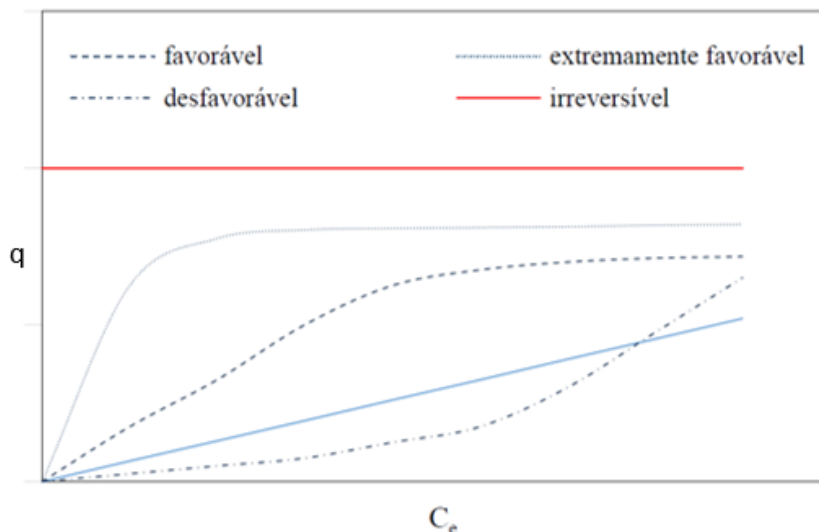
m = massa do adsorvente.

Por este lado, percebe-se o quão importante é a compreensão dos fenômenos que permeiam este processo, como por exemplo, o equilíbrio de adsorção. Conforme Melo et al. (2014), o equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para a obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Normalmente, os dados de equilíbrio do sistema são apresentados por meio das isotermas de adsorção, as quais revelam informações acerca da capacidade máxima de adsorção. Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura.

A Figura 15 apresenta as possíveis formas encontradas para as isotermas de adsorção. Segundo Moreira (2008), para a isoterma linear observa-se que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente (q) é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato

na fase líquida. A isoterma favorável indica que q é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, ao passo que a isoterma irreversível e a desfavorável onde q independe de C_e na fase líquida, apresenta baixa massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente.

Figura 15- Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: (ALMEIDA, 2018)

É factível então, aplicar modelagem com equações de isotermas, desse modo, a relação q versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente. Dentre os vários modelos utilizados para descrever a adsorção dos elementos, destaca-se para esse estudo, os de Langmuir e Freudlich (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Nascimento e Fontes (2004) esses modelos, embora não esclareçam sobre os mecanismos químicos associados à adsorção, são aplicáveis para a adsorção de quaisquer íons ou moléculas pelo material adsorvente com a vantagem de fornecer informações que possam ser relacionadas às propriedades dos adsorventes.

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida tomando como base o pressuposto de que existe um limite máximo na capacidade de adsorção com o aumento da concentração de soluto e que no equilíbrio, a quantidade do soluto adsorvido pelos sítios ativos é igual a quantidade dessorvida. Este modelo, por sua vez, é baseado em concepções, como, existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada; cada sítio pode comportar apenas

uma molécula adsorvida (MARTINEZ; SILVA; PEREIRA, 2010; NASCIMENTO et al., 2014; SONG et al., 2018).

A equação (2), representa a isoterma de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{\max}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Ainda conforme Nascimento et al. (2014), frequentemente a equação é rearranjada para formas lineares para determinar os valores de K_L e $q_{\max}$, conforme as equações abaixo:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$q_e = q_{\max} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\max} - K_L q_e \quad (\text{Eq. 6})$$

No que se refere ao modelo de Freundlich é cabível mencionar que este considera a não uniformidade das superfícies reais e descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração. Assume então, a existência de uma estrutura em multicamadas, onde a adsorção do adsorvato ocorre sobre uma superfície heterogênea e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (ALMEIDA, 2014; FERREIRA; GOMES; LAURIA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 7})$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, como exposto a seguir (ITODO; ITODO; GAFAR, 2011; NASCIMENTO et al., 2014):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlinch ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$);

Quando $n < 1$ (é favorável) a adsorção é um processo químico, quando $n = 1$ a adsorção é linear (isoterma linear) e quando $n > 1$ é um processo físico (desfavorável) (SCHIMMEL, 2008).

2.5.1 Cinética de Adsorção

Vidal et al. (2014), mencionam que a cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Este processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula.

Este processo descreve a velocidade de remoção do adsorvato da solução, que por sua vez controla o tempo para a acumulação do mesmo na interface sólido-líquido, permitindo, a previsibilidade da velocidade de remoção do adsorvato e o tempo para que aconteça o equilíbrio entre o adsorvato em solução e o adsorvido na superfície do material adsorvente (PETTER et al., 2016).

Em estudos de cinética de adsorção, normalmente, observa-se a diminuição da concentração do adsorvato na solução e o aumento da concentração no adsorvente, seguindo uma função exponencial. À proporção que a concentração na solução decresce, a velocidade de adsorção diminui e tende a se igualar à velocidade de dessorção. A partir dessa etapa, ocorre o equilíbrio e as concentrações nas duas fases tendem a se manter constantes (FERREIRA; GOMES; LAURIA, 2017).

Assim sendo, a cinética pode ser estudada considerando um conjunto de resistências a transferência de massa: no filme (camada limite); no exterior da partícula adsorvente (difusão externa); no interior da partícula (difusão no poro). Logo, esta pode ser descrita por modelos cinéticos lineares que possam apresentar um bom ajuste aos dados experimentais e que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos de adsorção. Os modelos mais utilizados são os de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. O primeiro é descrito pela equação linearizada de Largegren (Equação 9) e se propõe a avaliar se a cinética de adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa, ademais, independe da concentração do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

K_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

No segundo modelo, pseudosegunda ordem, a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. E este pode ser expresso pela seguinte equação linearizada (NASCIMENTO et al., 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são listados os materiais e as metodologias utilizadas para a síntese do Óxido de Grafeno (GO), do Óxido de Grafeno reduzido (rGO) e de seus respectivos nanocompósitos com a MOF MIL-100(Fe), bem como o roteiro de execução dos testes de adsorção do herbicida organofosforado, Glifosato. Também são descritos os métodos de caracterização empregados.

3.1 Reagentes e Solventes utilizados

Tabela 2- Reagentes e Solventes.

Reagente	Pureza	Fornecedor
Grafite	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Sódio	P.A	Vetec
Ácido Sulfúrico	P.A	Química Moderna
Permanganato de Potássio	P.A	Dinâmica
Peróxido de Hidrogênio	P.A	Neon
Ácido Ascórbico	P.A	Neon
Hidróxido de Amônio	P.A	Alphatec
Nitrato de Ferro (III) nonahidratado	99%	Sigma-Aldrich
Ácido benzeno- 1,3,5- tricarboxílico	98%	Sigma-Aldrich
Etanol	99,5%	Anidrol
N, N- dimetilformamida	P.A	Dinâmica
Glifosato	98%	Sigma-Aldrich
Pirofosfato de Sódio (Na ₄ P ₂ O ₇)	95%	Dinâmica

Fonte: Autor (2020).

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Obtenção do GO pelo método de Hummers

O Óxido de Grafeno (GO) foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; ZHAO et al., 2010). Normalmente, a preparação do GO consiste em três etapas principais: a oxidação do grafite para obter o Óxido de Grafite (GrO), a

esfoliação do GrO para obter GO por sonicação, subsequente centrifugação para remoção de grafite ainda suspenso.

Para a síntese, adicionou-se um béquer contendo 23 mL de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) em um banho de gelo e o deixou agitar por 15 minutos. Após isto, foram acrescentados 1 g de grafite em pó e 0,5 g de Nitrato de Sódio (NaNO_3), com processo contínuo de agitação. Em sequência, foi introduzido lentamente ao sistema, 3 g de Permanganato de Potássio (KMnO_4) agitando por 20 minutos, mantendo a reação refrigerada, para que não excedesse 20 °C. Transcorrido o tempo, a solução de cor verde escuro foi retirada do banho de gelo, e a temperatura aumentada para 35 °C $\pm$ 3. Uma vez atingida a temperatura, a solução permaneceu por 30 minutos. À medida que a reação progredia, tornava-se pastosa de cor cinza acastanhado.

Em sequência, adicionou-se lentamente à solução 46 mL de água deionizada, causando efervescência e um aumento de temperatura para 98 °C. A suspensão diluída, agora de cor marrom, foi mantida nesta temperatura por 15 minutos. Posteriormente, foi acrescentado 5 mL de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e a solução permaneceu por alguns minutos agitando, até completa homogeneização, permanecendo com a coloração supracitada. Cessada a agitação, a solução resultante foi centrifugada e lavada quatro vezes, ainda quente, com água destilada, até pH 7. Cada lavagem aconteceu em ciclos de 10 minutos a 5000 rpm.

Atingido o pH, uma sonicação (potência de 40% em ciclos de 6s on- 4s off, por 40 minutos) foi usada na esfoliação do GrO. Posteriormente, a suspensão de GO foi centrifugada em uma baixa velocidade de 3000 rpm, 3-5 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi mais uma vez centrifugado a 5000 rpm por 5 minutos para separar flocos grandes (precipitado) e flocos pequenos (sobrenadante) de grafite. Finalmente, a suspensão foi seca por 24 horas a 90 °C em estufa a vácuo para remoção completa da água e armazenado na forma de pó.

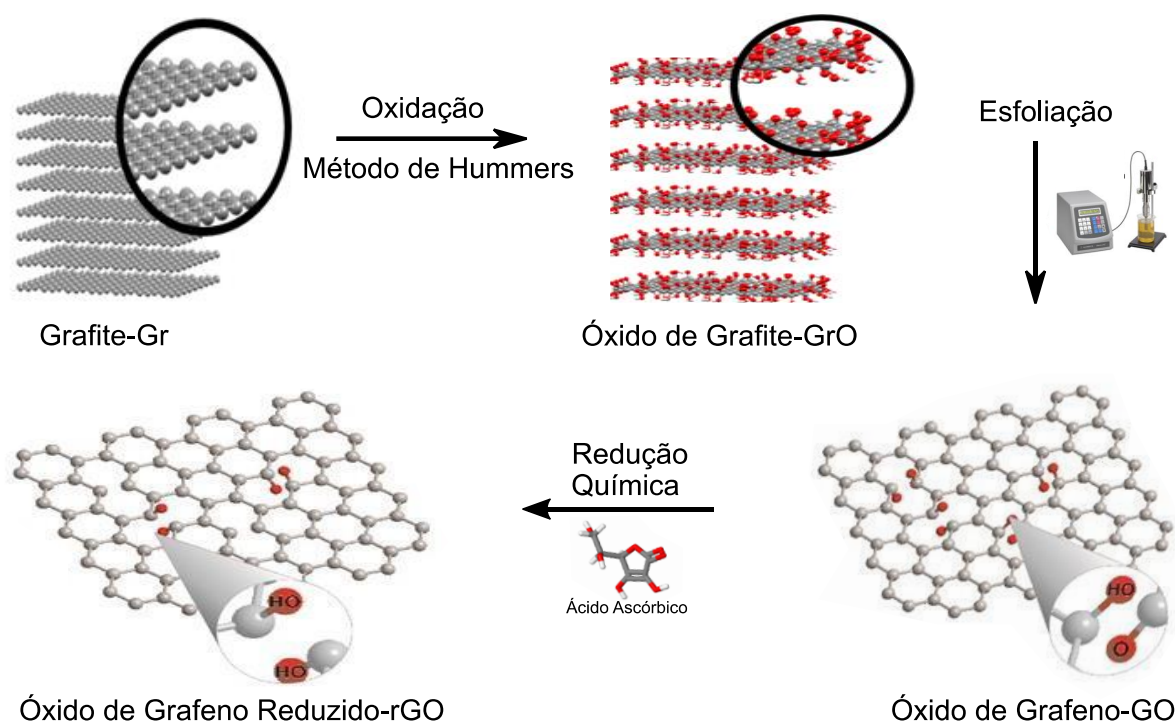
3.2.2 Obtenção do Óxido de Grafeno reduzido (rGO) a partir da Redução Química

Para a redução química do GO produzido anteriormente, seguiu-se a metodologia de (XU et al., 2015) adaptada por Cordeiro et al. (2016). Logo, foi realizada primordialmente uma suspensão deste (1,5 mg/mL), em seguida, foi adicionado 8,5 mmol de Ácido Ascórbico sob agitação e o pH da solução foi ajustado para 9-10 com adição de uma solução de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) 25% p/p.

Após sonicar por 30 minutos, a suspensão foi aquecida até atingir a temperatura de 95 °C por agitação vigorosa, sob sistema de refluxo e então foi mantida por duas horas nesta temperatura, seguido de resfriamento. O rGO obtido (suspensão de coloração amarelo escuro/marrom) foi então centrifugado a 300 rpm por 15 minutos, seguido do processo de

lavagem com água destilada até atingir pH neutro. Como etapa final, o rGO foi seco a 80 °C por 16 horas e desaglomerado em almofariz.

Figura 16- Esquema para o processo empregado na síntese do Óxido de Grafeno reduzido (rGO).



Fonte: Autor (2020).

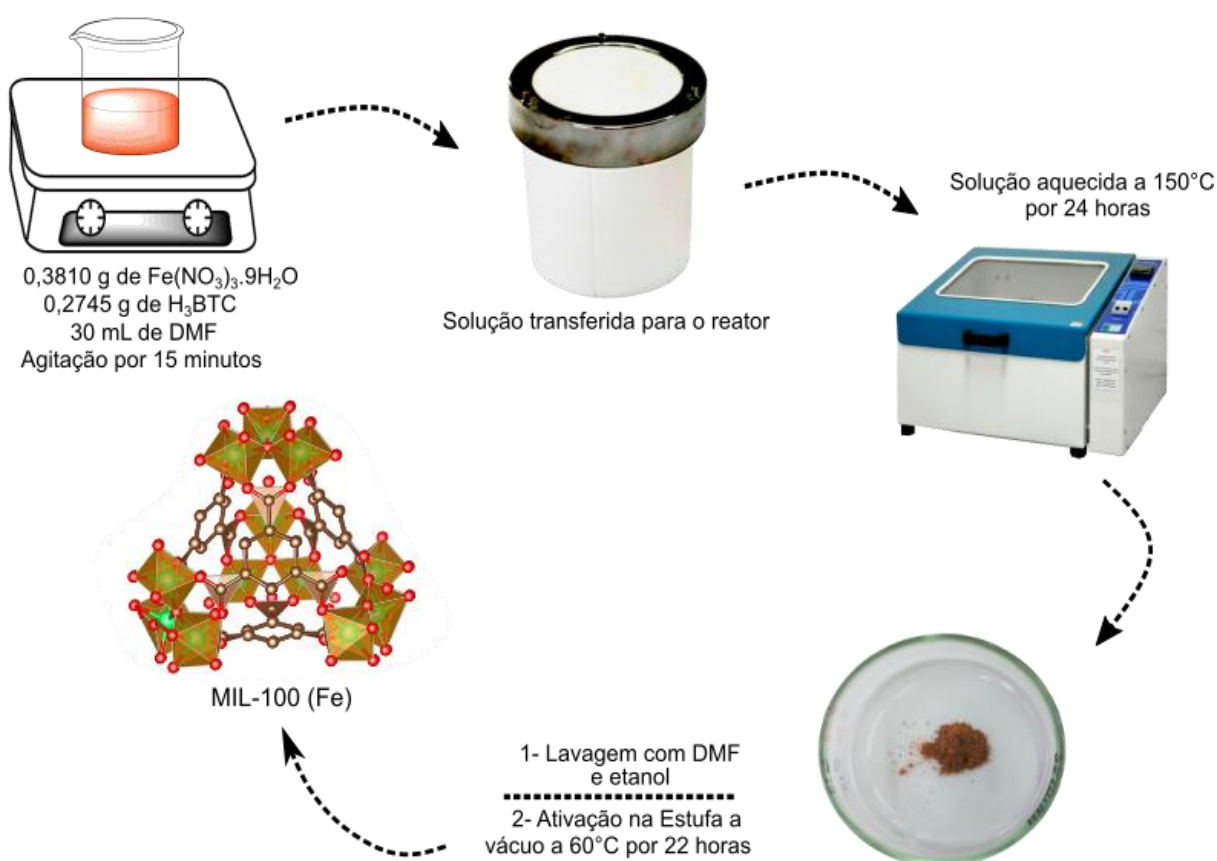
3.2.3 Obtenção da MOF MIL-100 (Fe) e nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO/rGO

O procedimento experimental de base, ilustrado na Figura 17, foi reportado por (PENG et al., 2017a) com adaptações. Dessa forma, a quantidade de cada reagente foi dissolvida em 30 mL de N, N-dimetilformamida (DMF), respectivamente, 0,00094 mol de Nitrato de Ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 0,00245 mol de Ácido benzeno- 1,3,5- tricarboxílico (H_3BTC), de acordo com a razão molar 1:1, seguido de agitação magnética subsequente por 20 minutos. Em sequência, a mistura foi transferida para um reator de teflon e aquecida a 150 °C por 24 horas em uma autoclave. Um pó laranja foi obtido após o procedimento de lavagem, duas vezes com DMF e duas vezes com Etanol e secagem a 60 °C em vácuo por 22 horas.

O procedimento acima foi novamente repetido, com algumas adaptações para as sínteses do MIL-100 (Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO. Assim sendo, sob condições solvotérmicas, 0,06553 g de GO, no que diz respeito ao primeiro nanocompósito, foi disperso via agitação ultrassônica em 30 mL de DMF juntamente com o ligante orgânico, 0,2745 g de H_3BTC . A suspensão obtida foi transferida para um reator de teflon e foram adicionados 0,3810 g do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, esta por sua vez ficou sob vigorosa agitação por 20 minutos. Na sequência, o

reator foi fechado e colocado em autoclave a 150 °C por 24 horas. O pó resultante foi recuperado por centrifugação e lavado com DMF e etanol, sendo posteriormente seco em estufa a vácuo por 22 horas a uma temperatura de 60 °C. É relevante destacar que, o procedimento foi repetido nas mesmas condições para a síntese do segundo nanocompósito, utilizando-se 0,06553 g de rGO. Ademais, baseado em estudos da literatura, a massa do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido utilizada diz respeito a 10% da massa total do ligante mais metal. A Figura, 17 evidencia o esquema de síntese da MOF MIL-100(Fe).

Figura 17- Esquema de síntese da MOF MIL-100(Fe).



Fonte: Autor (2021).

3.3 Técnicas de Caracterização

As amostras preparadas foram analisadas por Difração de raios-X, Espectroscopia no Infravermelho, Análise Termogravimétrica, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura.

- **Difração de raios-X (DRX):** As análises de Difração de raios-X pelo método de pó foram realizadas em um Difratorômetro Shimadzu XRD 7000 usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda =$

1,5406 Å) com um filtro de níquel, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV. Os difratogramas foram obtidos em passos de 0,02° na faixa de 5 a 70°. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais -INTM (UFPE);

- **Espectroscopia no Infravermelho:** As análises de Espectroscopia no Infravermelho foram realizadas no seguinte equipamento: Espectrômetro Bruker modelo IFS-66 da Central Analítica DQF-UFPE. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹;
- **Análise Termogravimétrica (TGA):** Os termogramas foram obtidos utilizando uma termobalança modelo TGA 50 da marca Shimadzu DTG-60H sob diferentes condições, a saber:
 - Atmosfera inerte de nitrogênio, temperatura variando de 20 até 800°C com taxa de aquecimento de 20°C por minuto para as amostras de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido;
 - Aquecimento de 25 a 600°C em ar a uma taxa constante de 10°C por minuto para a MOF e compósitos. As análises foram realizadas no laboratório de Terras Raras (BSTR-UFPE);
- **Espectroscopia Raman:** Modelo do equipamento: HORIBA Ihr320, utilizando laser de 671 nm em uma faixa de 100-4000 cm⁻¹, localizado no DQF-UFPE;
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** O equipamento utilizado foi um MIRA 3 da TESCAN, de alta resolução, acoplado a um espectrômetro para análise microelementar (EDS), localizado no laboratório de microscopia no INTM. As amostras em pó, foram colocadas sob um filme fino de carbono e metalizadas com ouro em um equipamento para pulverização Quoron SC7620.

3.4 Adsorção

3.4.1 Preparação das soluções-padrão

Foram preparadas as seguintes soluções: 1) Solução-padrão de glifosato (400 mg/L) e 2) Solução-padrão de pirofosfato de sódio (500 mg/L.) Com uma balança analítica, de precisão (0,00001g), as massas dos solutos foram obtidas, dissolvidas em água deionizada e transferidas para o respectivo balão volumétrico, para completar o seu volume.

3.4.2 Obtenção do tempo de relaxação longitudinal (T₁) das soluções-padrão

Foram obtidos espectros de RMN ³¹P determinando os tempos de relaxação longitudinal (T₁) dos núcleos de ³¹P de cada uma das soluções-padrão. Os espectros RMN ³¹P foram obtidos com janela espectral igual a 4,9 KHz, tempo de aquisição igual a 1,6 s, tempo de espera igual a 25,9 s, utilizando-se 64 transientes em cada experimento e temperatura igual a 25°C; as medidas dos tempo de relaxação longitudinal dos núcleos de ³¹P foram feitas utilizando a sequência de pulsos, variando o tempo τ entre os pulsos de 180° e 90°, segundo uma progressão aritmética de sete termos e razão igual a 5, iniciando com 5 s e terminando com 35 s. Tempo de espera igual a 40 s, tempo de aquisição igual a 1,6 s, janela espectral igual a 4,9 KHz e temperatura igual a 25°C. Após a determinação dos valores de T₁, do maior valor, utilizando-se o fator 3 vezes, para a obtenção do tempo de espera (d1).

3.4.3 Obtenção dos Espectros de RMN de ³¹P

Para análise das amostras do sobrenadante, foram utilizados 600 μ L da amostra adicionados a 100 μ L de uma solução-padrão aquosa de pirofosfato de sódio em tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. Os sinais do espectro foram referenciados a partir do sinal atribuído ao grupo pirofosfato (δ - 12,00 ppm). Foram obtidos espectros utilizando espectrômetro Varian VNMRs400, operando a 161,8 MHz, para o núcleo de ³¹P. A sequência de pulsos de RF utilizada com uma janela espectral 4,9 kHz, tempo de espera (d1) igual a 3,0 s, tempo de aquisição igual a 1,00 s, pulso de radiofrequência (RF) de 45°, 64 repetições e temperatura de 25 °C. Os espectros foram processados usando *line broadening* igual a 1,0 Hz. Os espectros de RMN de ³¹P tiveram suas linhas de base e fases ajustadas manualmente.

3.4.4 Experimento Inicial de Adsorção

Para o experimento inicial de adsorção, seguiu-se a metodologia empregada por (FENG; XIA, 2018), no qual foram utilizados 5 (cinco) elermayers, cada um contendo 10 mg dos respectivos adsorventes, GO, rGO, MIL-100 (Fe), MIL-100 (Fe)@GO, MIL-100 (Fe)rGO. Após isto, foi adicionado 5 mL do adsorvato, glifosato, a 400 ppm. Os sistemas foram agitados por 3 horas a 300 rpm e estavam a um pH de 4. O objetivo deste teste inicial é obter as concentrações finais em mg/L do adsorvato e então analisar qual material possui a maior capacidade adsortiva, para que os experimentos seguintes, para analisar a Cinética e a Termodinâmica, possam ser desenvolvidos com o material que apresentou melhor desempenho inicial.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Produção do Óxido de Grafeno: análises preliminares

Para a síntese do Óxido de Grafeno pelo método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; ZHAO et al., 2010), foram utilizados os reagentes descritos abaixo, e junto a eles é evidenciado suas respectivas funções na obtenção do referido material:

Tabela 3- Reagentes utilizados na síntese do Óxido de Grafeno.

REAGENTES	FUNÇÃO
Grafite	Precursor do Óxido de Grafeno
Nitrato de Sódio	Aumentar a taxa de oxidação
Ácido Sulfúrico	Auxiliar no aumento do espaçamento entre as camadas do grafite
Permanganato de Potássio	Agente oxidante
Peróxido de Hidrogênio	Remoção de impurezas relacionadas ao KMnO_4

Fonte: (PENDOLINO; ARMATA, 2017).

Posto isto, diversos estudos na literatura apontam que a formação do Óxido de Grafeno a partir do grafite, é determinada por três etapas individuais (DIMIEV; TOUR, 2014; KUBESA, 2017; LI et al., 2020a; SEILER et al., 2018). Na primeira etapa, o grafite é convertido pela mistura ácida em um composto intercalado, do inglês, Graphite Intercalated Compound- GIC. Isso ocorre imediatamente após o grafite tocar o meio ácido e como resultado intermediário, tem-se esse composto de camadas de grafeno embalado em um conjunto com moléculas intercaladas de H_2SO_4 e HSO_4^- (H_2SO_4 – GIC). Na segunda etapa, o grafite intercalado – GIC é transformado em Óxido de Grafite, precursor básico do GO (DIMIEV; TOUR, 2014).

Para isto, o grafite foi oxidado em Ácido Sulfúrico concentrado com o Permanganato de Potássio, vide Equação abaixo (GAO, 2015):



Neste contexto, é relevante destacar que, para o método de Hummers modificado, a identidade das espécies oxidantes específicas que atacam o grafite ainda é alvo de discussão. Até o presente momento, as espécies oxidantes propostas no meio $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ incluem Mn_2O_7 , MnO_3^+ , MnO_4^- , O_3 e alguns radicais como $\cdot\text{O}\cdot$. Lerf e colaboradores sugeriram que a espécie oxidante é um nucleófilo, que deveria ser o MnO_4^- (LERF et al., 1998). Dreyer et al. (2010) propôs que a espécie oxidante ativa é Mn_2O_7 , o qual é sensível a alta temperatura e compostos orgânicos. Demiev e Tour (2014) mencionaram que em H_2SO_4 , o Mn (VII)

provavelmente existe na forma de um cátion MnO^{3+} , que se associa intimamente com os íons HSO_4^- e SO_4^{2-} nas formas de MnO_3HSO_4 ou $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$. Chen et al. (2016), propuseram que os grupos epóxi e hidroxila podem ser formados atacando diretamente as folhas de grafite com radicais $\cdot\text{O}\cdot$ e $\cdot\text{HO}\cdot$.

Os estudos de Li et al. (2020a), evidenciaram, portanto, que a principal espécie oxidante não deve ser um nucleófilo ou uma espécie eletricamente neutra. Os autores fundamentam a primeira conclusão no fato de que o Ácido Sulfúrico, por ser considerado forte, $\text{pK}_a = -10$, pode facilmente desprotonar, de acordo com a Equação abaixo:



De acordo com a teoria ácido-base de Brønsted-Lowry, é perceptível que o Ácido Sulfúrico na reação direta se comporta como um doador de próton H^+ , dessa forma, parte dos grupos funcionais contendo oxigênio, como grupos epóxi e hidroxilas, se tornam ácidos conjugados com $K_{\text{eq}} \gg 1$ (reação deslocada para a formação de produto). Logo, o domínio correspondente tenderá a carregar cargas positivas pelo efeito de indução. Nesse caso, se a espécie oxidante for um nucleófilo, MnO_4^- , ele reagirá violentamente com os ácidos conjugados formados e o domínio carregado positivamente, desestabilizando os grupos funcionais contendo oxigênio no meio oxidante, o que não foi notório nos resultados obtidos (LI et al., 2020a).

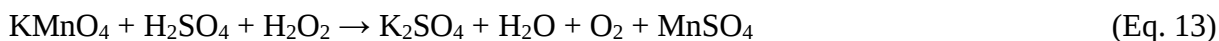
Além disto, a oxidação do grafite é um processo autorregulável, pois a composição e a estrutura do GO não se alteram significativamente com a adição de um agente oxidante em excesso após atingir certo grau de oxidação limite (BOEHM, 2010; DIMIEV et al., 2012). Assim sendo, se os agentes oxidantes não carregam cargas, como Mn_2O_7 e $\cdot\text{O}\cdot$, os locais de reação de oxidação serão aleatórios e os grupos funcionais formados contendo oxigênio podem ser posteriormente oxidados pelo agente de oxidação. Desse modo, o grau de oxidação do GO aumentará com o tempo de reação e não possui um grau de oxidação limiar. Portanto, as principais espécies oxidantes ativas devem carregar uma carga positiva, e apenas o MnO_3^+ atende a este princípio (LI et al., 2020a).

Outro oxidante adicionado ao processo foi o NO_3^- , que permitiu o aumento da distância entre as camadas do grafite, facilitando a oxidação dos planos basais (ROY CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014).

Dessa forma, a oxidação prossegue lentamente das bordas para o centro das partículas gráficas, por etapa determinada pela difusão. Logo, há a substituição progressiva dos intercalantes ácidos pelos oxidantes, os quais reagem imediatamente com os átomos de carbono exposto, criando o Óxido de Grafite. No terceiro passo, a água é introduzida na mistura. As

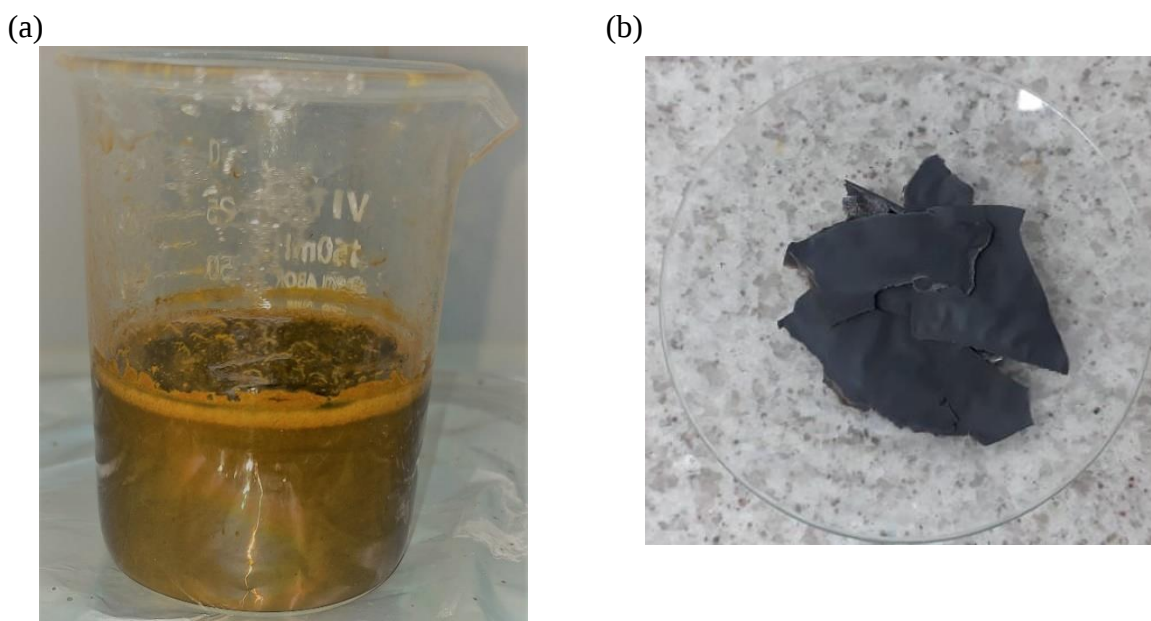
moléculas penetram nas redes, separando-as e causando lentamente hidrólise de ligações sulfúricas (DIMIEV; TOUR, 2014; KUBESA, 2017).

É importante trazer que, a síntese ainda conta com a adição do H_2O_2 como uma das últimas etapas do processo. O Peróxido de Hidrogênio atua como agente redutor em processos de oxirredução, como é representado na Equação 13. Dessa forma, o seu objetivo é a remoção do KMnO_4 excedente (FILHO, 2016).



Filho (2016), também considera que o H_2O_2 por sua vez, reage com o excesso de KMnO_4 para produzir o gás oxigênio que será usado na oxidação e para formar compostos mais solúveis em água. Após a adição do peróxido, observou-se violenta efervescência no meio e uma mudança de cor da suspensão de marrom escuro para marrom claro, conforme Figura 18.

Figura 18- (a) Suspensão de Óxido de Grafite e (b) Filme de Óxido de Grafeno.

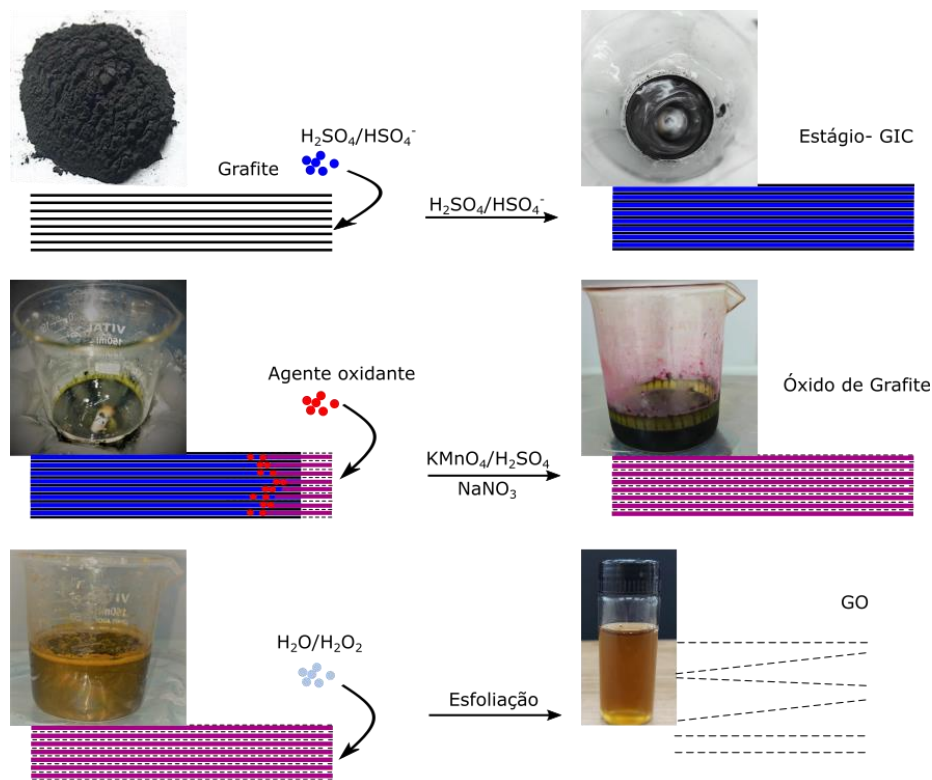


Fonte: Autor (2020).

Finalmente e ainda referindo-se à terceira etapa, tem-se o processo de esfoliação, no qual o GO é submetido ao tratamento com ondas ultrassônicas, a fim de realizar uma dispersão mais efetiva da solução, obter um material mais esfoliado de Óxido de Grafeno e esta etapa também envolve a hidrólise de sulfatos covalentes que podem reagir facilmente com os epóxidos recém-formados, reticulando camadas de Óxido de Grafite, o tornando mais estável (DIMIEV; TOUR, 2014; KUBESA, 2017).

A Figura 19, a seguir demonstra de forma sucinta um esquema de conversão do grafite em GO de acordo com as três etapas supracitadas:

Figura 19- Esquema de conversão de grafite em GO. As três etapas significam a formação dos dois produtos intermediários (estágio 1 GIC e o Óxido de Grafite) e o produto GO final. As linhas pretas sólidas representam camadas de grafeno; linhas pretas pontilhadas representam camadas únicas de GO; amplas linhas azuis representam $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ intercalantes; as linhas roxas largas representam uma camada da mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ intercalantes com os agentes oxidantes.



Fonte: (DIMIEV; TOUR, 2014) adaptado pelo autor.

Em sequência, foi possível notar indícios da formação de Óxido de Grafeno disperso no meio. Isto porque durante o processo de lavagem e centrifugação do material, observou-se a formação gradual de uma suspensão, que ocorre devido ao processo de remoção de sais e ácidos residuais da solução, e consequente aumento do pH (LI et al., 2008).

Com a finalidade de constatar a presença da suspensão coloidal no meio, procedeu-se uma análise de caracterização coloidal. Um teste simples, tipicamente utilizado pela Ciência dos Coloides, busca investigar o denominado Efeito Tyndall. Dessa forma, foi incidido lasers de diferentes comprimentos de onda, 650 nm (vermelho), 530 nm (verde), 470 nm (azul) em direção a vidraria contendo o GO, conforme pode ser visto na Figura 20. Assim sendo, a natureza coloidal da dispersão de Óxido de Grafeno foi confirmada, pois os lasers atravessaram a suspensão e deixaram um “caminho de luz”, demonstrando que o tamanho das partículas é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível, entre 1 a 1000 nm (LI et al., 2008).

Figura 20- Testes para verificação do Efeito Tyndall na suspensão de Óxido de Grafeno.



Fonte: Autor (2020).

Por fim, as sínteses foram realizadas em triplicata, logo, a Tabela 4 evidencia os valores de rendimento com base nos valores de massa do material de partida (GrO).

Tabela 4- Dados de rendimento do Óxido de Grafeno sintetizado.

	GO	RENDIMENTO
1° Síntese	0,6g	78,9%
2° Síntese	0,8g	62,2%
3° Síntese	0,8g	70,3%
Média	0,7g	(70, 5 ± 8,4)%

Fonte: Autor (2020).

4.2 Produção do Óxido de Grafeno reduzido: análises preliminares

A conversão do GO para rGO se dá pela retirada dos grupos oxigenados presentes na amostra e no consequente restabelecimento da conjugação π do anel aromático. Posto isto, uma das formas de determinar rapidamente se o GO começou a reduzir é por inspeção visual, visto que a dispersão de GO tem coloração marrom, enquanto que a dispersão do óxido de grafeno reduzido torna-se preta, conforme reportado na figura a seguir (CRONQVIST, 2019).

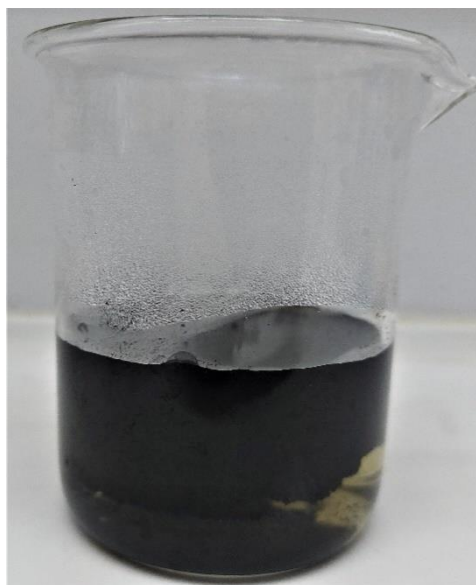
Figura 21– Óxido de Grafeno reduzido a esquerda e Óxido de Grafeno a direita.



Fonte: Autor (2020).

Além disso, ao decorrer do processo de redução com o Ácido Ascórbico- L-AA, foi perceptível que o rGO floculou. Visto que, o rGO puro é hidrofóbico e a interação entre os flocos de rGO hidrofóbicos com a água causam floculação, como mostrado na Figura 22 (CRONQVIST, 2019).

Figura 22- Floculação de Óxido de Grafeno reduzido.

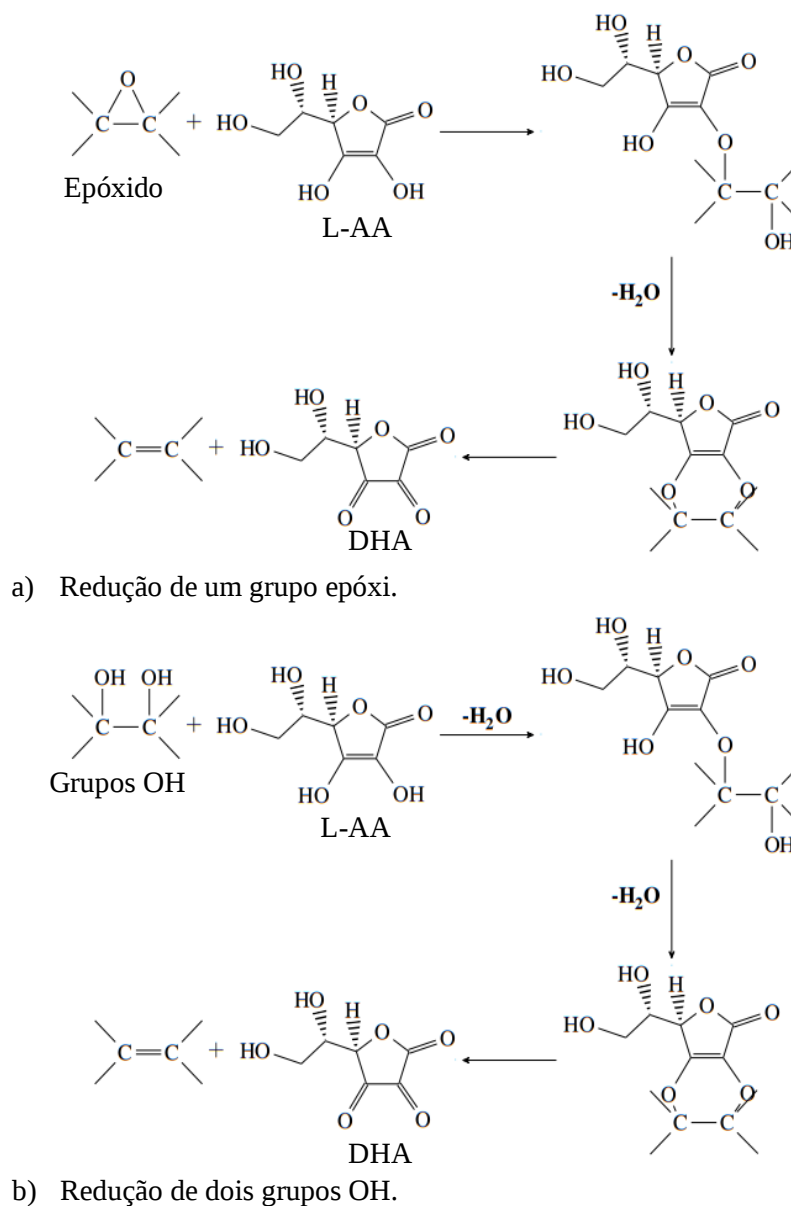


Fonte: Autor (2020).

Em termos de processo reacional, é relevante destacar que, conforme Chua e Pumera (2014), o mecanismo proposto de reação como exposto na Figura 23, envolve a dissociação do Ácido Ascórbico em ânions com capacidade de promover ataques nucleofílicos às espécies reativas (grupos epóxi e hidroxila do óxido de grafeno) e como resultado, moléculas de água são produzidas e outros subprodutos são formados, levando à restauração parcial da estrutura π - π . À vista disso, é substancial trazer que em meio ao processo, o Ácido Ascórbico se oxida a

poucos compostos. A formação do primeiro intermediário, ácido dehidroascórbico (DHA-dehydroascorbic acid), é reversível. Nesta etapa, dois íons H^+ (prótons) são liberados e por apresentarem elevada afinidade com grupos epóxi e hidroxila, formam as moléculas de água. O DHA, que possui habilidade redutora especialmente em meio alcalino (MERINO et al., 2010), sofre oxidação irreversível a ácidos gulurônico e oxálico (XU et al., 2015).

Figura 23- Possível mecanismo de reação de redução de GO por L-AA.



Fonte: (GAO et al., 2010).

Com o intuito de mais uma vez constatar a presença da suspensão coloidal no meio, procedeu-se a análise de caracterização coloidal, Figura 24, conforme descrito acima para o Óxido de Grafeno.

Figura 24- Testes para verificação do Efeito Tyndall na suspensão de Óxido de Grafeno reduzido.



Fonte: Autor (2020).

Por fim, as sínteses foram realizadas em triplicata, logo, a Tabela 5 evidencia os valores de rendimento com base nos valores de massa do material de partida (GO).

Tabela 5- Dados de rendimento do Óxido de Grafeno reduzido sintetizado.

	rGO	RENDIMENTO
1° Síntese	0,5g	87,2%
2° Síntese	0,5g	73,8%
3° Síntese	0,4g	87,4%
Média	0,5g	$(82,8 \pm 7,8) \%$

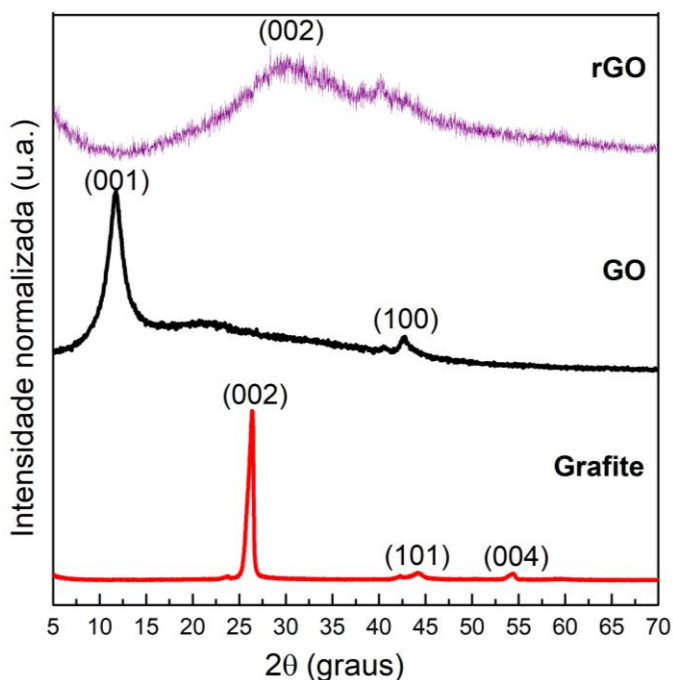
Fonte: Autor (2020).

4.3 GO e rGO: caracterização por Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi empregada na identificação das fases formadas, bem como na determinação das distâncias interplanares e na estimativa do número de planos empilhados.

Os perfis de difração obtidos são evidenciados na Figura 25:

Figura 25– Difratomogramas de raios-X do Grafite, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.

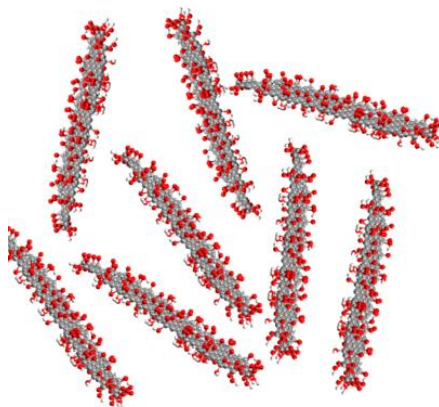


Fonte: Autor (2020).

O difratograma de raios-X da amostra de grafite é caracterizado por um pico intenso e fino em $26,4^\circ$ (2θ), que é atribuído ao plano basal (002) e relacionado ao espaçamento entre as camadas. Outros picos de menor intensidade são observados em 44 e $54,4^\circ$, os quais correspondem respectivamente aos planos (101) e (004) (OLIVEIRA, 2018; JAURIS et al., 2016; MEHL et al., 2014; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

O GO, por sua vez, possui um perfil de difração característico com pico mais intenso em $11,4^\circ$, o qual é atribuído ao plano (001). Entende-se, portanto, que o deslocamento do pico de $26,4^\circ$, no grafite, para $11,4^\circ$ no Óxido de Grafeno, indica um aumento da distância interplanar na direção basal devido a presença dos grupos funcionais oxigenados (Figura 26). Além disso, observou-se no difratograma do GO, o pico $2\theta = 42,75^\circ$ relativo ao plano (100) (JAURIS et al., 2016; KUBESA, 2017; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

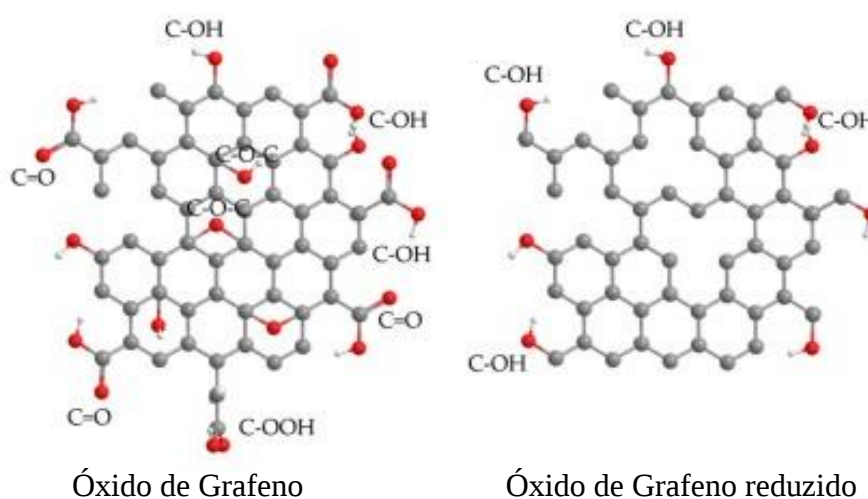
Figura 26– Presença de grupos oxigenados no Óxido de Grafeno.



Fonte: (YU et al., 2016) adaptado pelo autor.

Em relação ao difratograma do rGO, é notório o deslocamento do pico $11,4^\circ$ referente ao Óxido de Grafeno, para um valor maior de 2Θ , 30° , dado que a distância interplanar é reduzida e maior é o ângulo de difração. Este pico se apresenta com menor intensidade e maior alargamento quando comparado ao pico característico do GO. Esse comportamento mais amorfo é um indicativo da restauração parcial da conjugação via regeneração de domínios sp^2 e também, a diminuição da intensidade dos picos de difração indica uma tendência de formação de monocamadas. Na Figura 27, tem-se uma comparação entre as estruturas do GO e rGO, este último menor domínios de funcionalidades ricas em oxigênio (FARIA et al., 2017; SINGH; KUMAR; SINGH, 2016).

Figura 27– Estrutura do Óxido de Grafeno a esquerda e Óxido de Grafeno reduzido a direita.



Fonte: (SUARNAPHAET; PECHPRASARN, 2017).

A espessura das placas de GO foi estimada com base no alargamento do pico de difração referente ao plano basal via equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde:

D: espessura das placas de GO;

k: fator de forma do cristalito com valor de 0,89 para cristais esféricos com célula unitária cúbica;

λ : comprimento de onda;

FWHM: largura a meia altura do pico difratado de maior intensidade (**F**ull **W**idht at **H**alf **M**aximum);

Θ : ângulo de Bragg, em radianos.

É necessário ponderar que o FWHM pode ser subdividido em três tipos, que são: FWHM_{total} que é a largura a meia altura do pico de difração da amostra sem correção, o FWHM_{padrão} que corresponde a largura a meia altura do pico de difração de uma amostra de alta cristalinidade e com tamanho de cristais superior a 1 μm , ou seja, alargamento causado pelo equipamento e o FWHM_{amostra}, largura a meia altura do pico de difração da amostra subtraído do efeito do equipamento, isto é, alargamento puramente relacionado a microestrutura da amostra. Dessa forma, o FWHM_{amostra} pode ser calculado através da equação abaixo:

$$FWHM_{amostra} = \sqrt{FWHM_{total}^2 - FWHM_{padrão}^2} \quad (\text{Eq. 15})$$

Em sequência, para o cálculo da distância interplanar (d) e o número de camadas de GO (N) foram utilizadas as equações abaixo:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde:

d: distância interplanar;

λ : comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm);

Θ : ângulo de Bragg do plano referente ao pico.

$$N = \frac{D}{d} \quad (\text{Eq.17})$$

Onde:

D: espessura das placas de GO;

d: distância interplanar.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de FWHM_{amostra}, espessura das placas de GO (D), distância interplanar (d) e número médio de camadas de carbono (N).

Tabela 6- $FWHM_{amostra}$, espessura das placas de GO, distância interplanar e número de camadas para as amostras de Grafite, GO e rGO.

AMOSTRAS	$2\theta (^{\circ})$	PLANO CRISTALINO	$FWHM_{amostra}$	$D (nm)$	$d (nm)$	N
Grafite	26,4	(002)	0,6148	13,27	0,34	40
GO	11,4	(001)	2,1072	3,79	0,78	5
rGO	30	(002)	16,4693	0,49	0,29	2

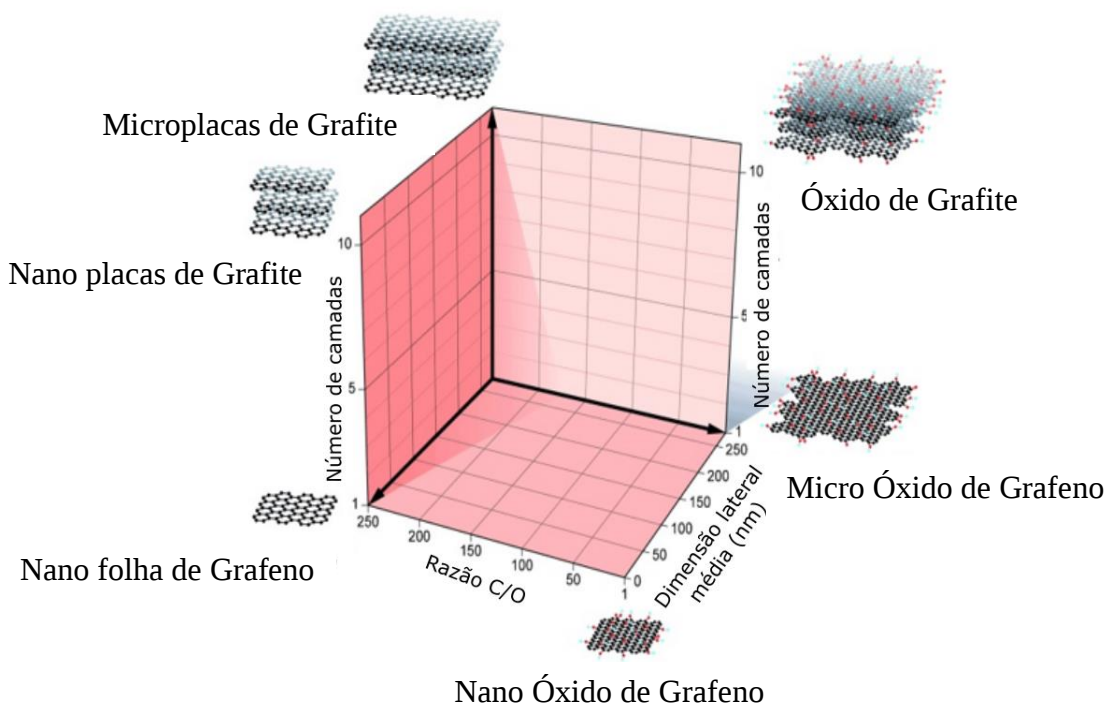
Fonte: Autor (2020).

É possível inferir, portanto, que há um indicativo da inserção de grupos funcionais oxigenados a estrutura do grafite, causando um deslocamento do pico $2\theta = 26,4^{\circ}$ (grafite) para $2\theta = 11,4^{\circ}$ (GO), devido a expansão da distância interplanar do material (de 0,34 para 0,78 nm), cuja expansão reduz consideravelmente no rGO, devido a eliminação dos grupamentos oxigenados decorrente da redução química e ainda conforme a lei de Bragg, quanto menor o ângulo em que aparece o pico, maior o espaçamento entre as monolâminas. Este resultado mostra claramente que L-AA é um agente de desoxigenação eficaz para GO (CHEN et al., 2018; GONÇALVES; PERES, 2016; SHARMA; CHADHA; SAINI, 2017).

Além disso, o grafite possui número de camadas superior ao GO e rGO, de $N = 40$ (grafite) para $N = 5$ (GO) e $N = 2$ (rGO), conforme Tabela 6. Esta diminuição também sugere que houve a esfoliação do material, e a diminuição de N após a redução pode ser atribuída à eliminação de grupos funcionais e desaparecimento de interações atraentes entre camadas de GO. Observa-se dessa forma, que o GO produzido possui aproximadamente 5 camadas, sendo este, caracterizado como um grafeno de poucas camadas (2-10 camadas) (CHOI et al., 2010; SHARMA; CHADHA; SAINI, 2017).

A Figura 28 evidencia uma grade de classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno ou materiais à base de grafeno, do inglês Graphene-based Materials (GBMs).

Figura 28– Classificação dos tipos de Grafeno.



Fonte: (WICK et al., 2014) adaptado pelo autor.

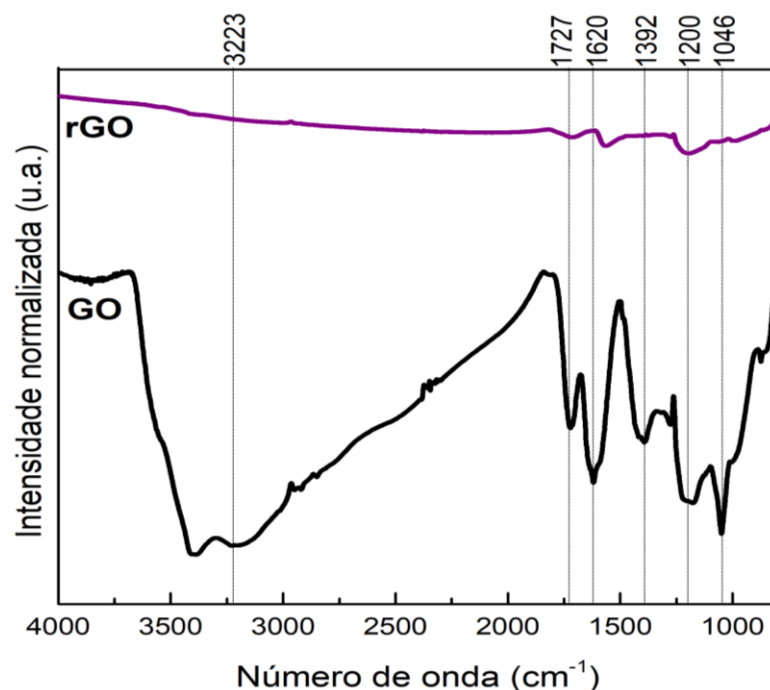
Dessa forma, essa categorização de diferentes tipos de grafeno leva em consideração três propriedades fundamentais do GBM: número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio atômico. Os diferentes materiais desenhados nos seis cantos da caixa representam os casos ideais de acordo com as dimensões laterais e o número de camadas relatadas na literatura. É necessário destacar que os valores dos três eixos estão relacionados aos GBMs em nanoescala, mas é viável expandir os valores para a microescala. Assim sendo, os GBMs consistem não apenas em grafenos de camada única, mas também em grafenos de poucas camadas (ou seja, 2 a 10 camadas) e há ainda as nano-plaquetas (>10 camadas/ espessura de 1-3 nm) e (comprimento lateral entre 100 nm-100 μ m) (CHOI et al., 2010; WICK et al., 2014).

4.4 GO e rGO: caracterização por Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no Infravermelho fornece informações a respeito dos modos de vibração assimétricos e simétricos dos diferentes tipos de moléculas presentes nos materiais, acarretando na identificação de grupos funcionais introduzidos no grafite após o processo de oxidação (HAACK, 2013).

Conforme Zhao et al. (2015), o GO possui em seu espectro quatro bandas principais que correspondem aos grupos hidroxilas, carboxilas, carbonilas e epóxi. Na Figura 29 são apresentados os espectros de Infravermelho do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.

Figura 29– Espectros de Infravermelho do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno reduzido.



Fonte: Autor (2020).

A Tabela 7, a seguir, relaciona as bandas mais características dos materiais em questão com os grupos funcionais ou ligações.

Tabela 7- Atribuições das ligações ou grupos funcionais com as suas bandas características (XU et al., 2015).

LIGAÇÃO OU GRUPO FUNCIONAL	BANDAS CARACTERÍSTICAS (cm ⁻¹)
Alongamento O-H	Sinal amplo: 3400-3130
Alongamento C=O	1727
Alongamento C=C aromático	1620
Deformação O-H	1392
Alongamento epóxi C-O	1200
Vibrações de alongamento alcóxi C-O	1046

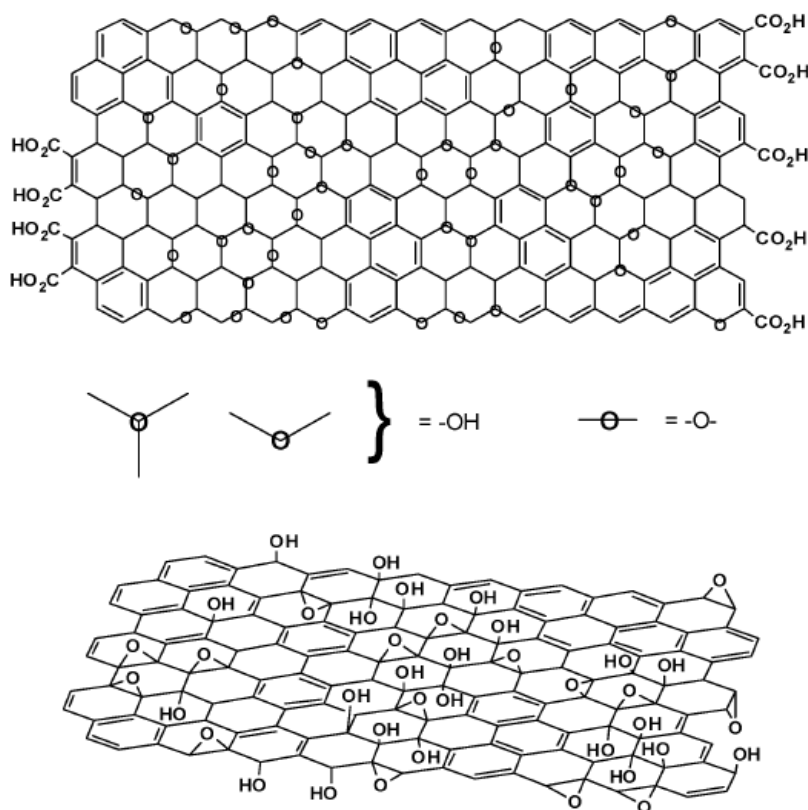
Fonte: Autor (2020).

Para o Óxido de Grafeno, o espectro de Infravermelho evidencia uma banda larga e intensa localizada em 3400-3130 cm⁻¹, a qual é atribuída às vibrações de alongamento do grupo

OH. A presença de grupo funcional é devida a alguns grupos OH de álcoois, ácidos carboxílicos e uma grande contribuição é devido à água presente entre as folhas do GO. A pequena banda existente em 1727 cm^{-1} está associada ao estiramento de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de grupos carboxílicos. Por conseguinte, a banda em torno de 1620 cm^{-1} é atribuída ao alongamento aromático $\text{C}=\text{C}$, que diz respeito ao domínio grafítico não oxidado). Em sequência, a banda existente em 1392 cm^{-1} é consequência da deformação angular no plano de ligação $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Em aproximadamente 1200 cm^{-1} , há uma banda correspondente aos modos de alongamento do grupo epóxi ($\text{C}-\text{O}$), enquanto a banda em torno de 1046 cm^{-1} é característica de vibrações de alongamento do grupo alcóxido ($\text{C}-\text{O}$) (ABULIZI; OKITSU; ZHU, 2014; BERA et al., 2018; FATHY et al., 2016; XU et al., 2015).

Esses resultados evidenciam que, a etapa de oxidação com permanganato de potássio (KMnO_4) com ácido sulfúrico introduziu grupos funcionais contendo oxigênio, sendo estes, $-\text{COOH}$ localizados na borda da folha, $-\text{OH}$ e epóxi $\text{C}-\text{O}$ nos planos basais da folha de GO (DIMIEV; ALEMANY; TOUR, 2013), conforme a estrutura proposta por Lerf-Klinowski que é atualmente a mais aceita, Figura 30 (CHUA; PUMERA, 2014; DREYER, 2010).

Figura 30- O modelo de **Lerf-Klinowski** para a estrutura do Óxido de Grafeno.



Fonte: (DREYER, 2010).

Mediante o espectro de Infravermelho do Óxido de Grafeno reduzido, exposto na Figura 29, percebe-se que após a redução por L-AA quase todas as bandas enfraqueceram (1727 cm^{-1} para estiramento de carbonila C=O; 1200 cm^{-1} relativo ao alongamento epóxi C-O). Houve também o desaparecimento da banda referente ao alongamento O-H, por volta de 3223 cm^{-1} ao se comparar com o espectro do GO. Isto é um indicativo que a expansão e redução química do GO conseguiram remover os grupos funcionais oxigenados.

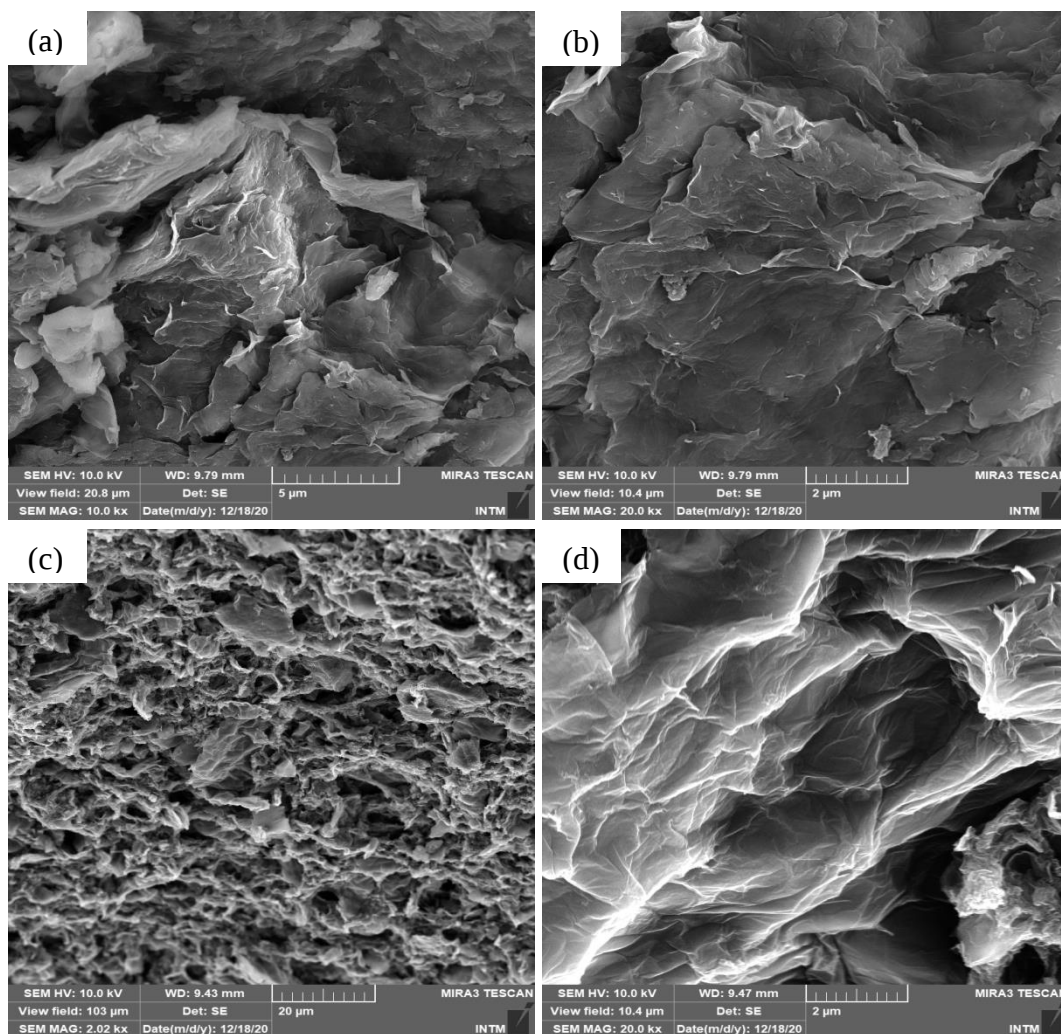
De acordo com Zhang et al. (2010), durante a redução química, o L-AA pode ser posteriormente dissociado em ácidos oxálico e gulurônico. O rGO, por sua vez, possui algumas funcionalidades de oxigênio residual, como o epóxido e algumas carbonilas, conforme confirmado pelos resultados de Infravermelho. Portanto, ácido oxálico ou ácido gulurônico pode formar ligações de hidrogênio com as funcionalidades de oxigênio residual na superfície de rGO. Portanto, L-AA evitou a formação de aglomerados de rGO.

Assim sendo, os resultados dos respectivos espectros de absorção no Infravermelho confirmam a presença de uma variedade de grupos oxigenados na estrutura do GO, ao passo que evidencia a sucedida redução química deste, utilizando o Ácido Ascórbico como agente redutor.

4.5 GO e rGO: caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma das técnicas mais versáteis disponíveis que fornece informações sobre a morfologia das amostras de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido. Dessa forma, a Figura 31 evidencia tais morfologias:

Figura 31- Imagens de MEV do (a e b) Óxido de Grafeno e (c e d) Óxido de Grafeno reduzido.



Fonte: Autor (2020).

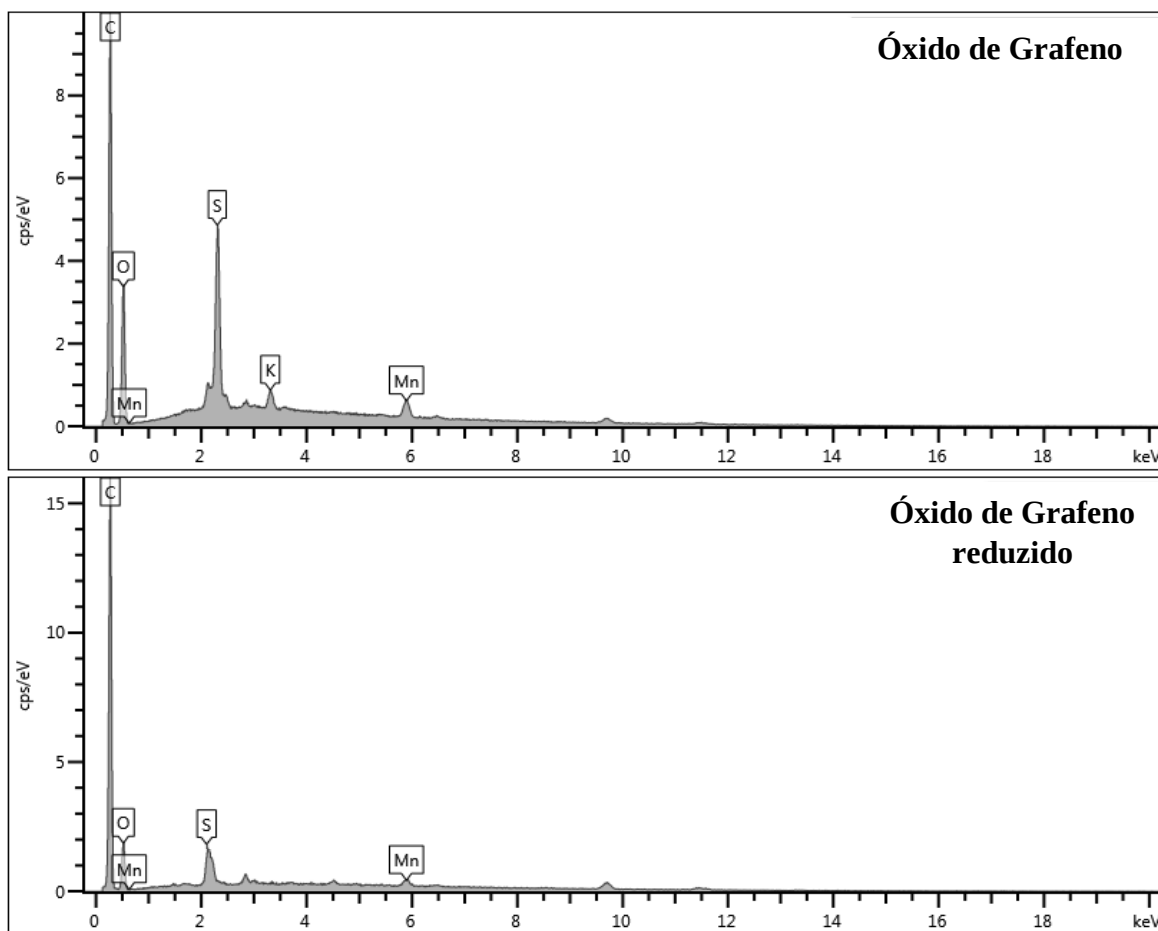
A Figura 31 indica, portanto, que após a oxidação/redução, os sistemas conjugados de ligações π estendidas do grafite são destruídos e novas nanofolhas finas enrugadas, agregadas aleatoriamente e com uma rede porosa, surgem. Pois é perceptível superfícies com aspectos irregulares, as quais apresentam uma estrutura de escamas e multicamadas dobradas tanto para o GO quanto para o rGO, confirmando assim, suas flexibilidades. Ademais, uma característica comum da oxidação/redução do GO resulta da deformação durante os processos de esfoliação e reempacotamento quando GO e rGO totalmente esfoliados agregam e formam folhas amassadas (BERA et al., 2017; SOLTANI; KYU LEE, 2017).

4.5.1 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

A análise elementar e qualitativa promovida pela Espectroscopia de raios X por energia dispersiva acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura permitiu apresentar os elementos

que compõem as amostras. Os espectros do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido estão representados pela Figura 32.

Figura 32- Imagens de Espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.



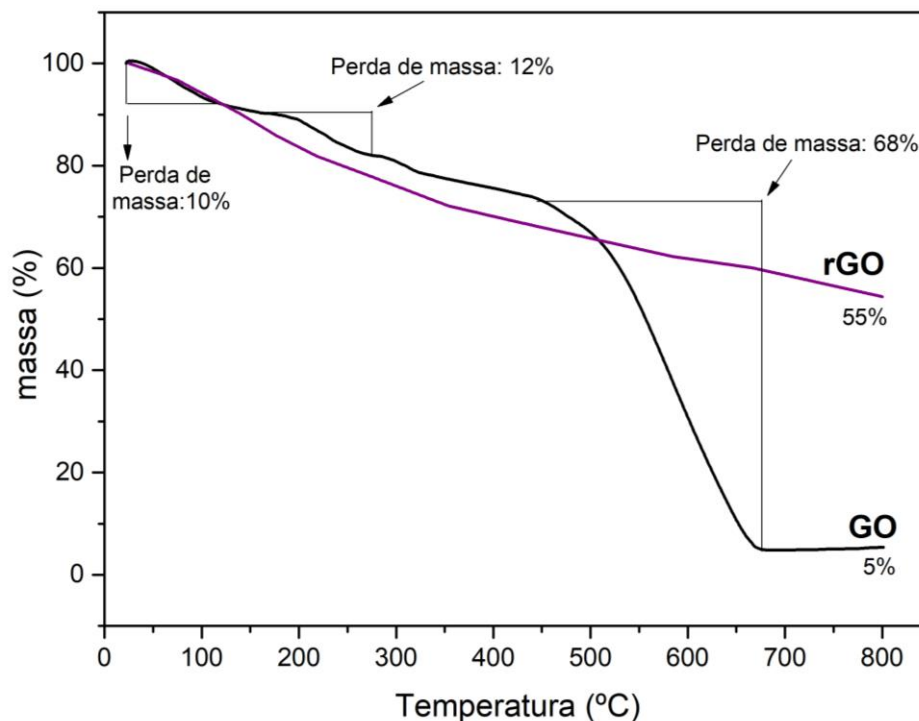
Fonte: Autor (2020).

É possível observar que o espectro do Óxido de Grafeno apresenta os picos do Mn, K, e S, que são provenientes dos reagentes utilizados para que a oxidação do material aconteça, como também, os picos atribuídos ao C e O. Para o espectro do Óxido de Grafeno reduzido também é perceptível a presença dos elementos Mn e S, assim como o C e O, sendo este último em uma quantidade inferior.

4.6 GO e rGO: caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA oferece informações sobre a estabilidade térmica do composto. Dessa forma, abaixo na Figura 33 estão evidenciadas as curvas de TGA do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.

Figura 33- Análise Termogravimétrica do Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno reduzido (rGO).



Fonte: Autor (2020).

Em se tratando do GO, a literatura aponta que este é termicamente instável, quando aquecido em Ar ou N₂, o GO começa a se decompor lentamente acima de 60-80 °C, havendo também perda de água adsorvida durante o processo. Além disso, o Óxido de Grafeno apresenta normalmente três regiões de perda de massa bastantes características (GAO, 2015).

Tais inferências são convergentes com a curva de TGA do GO exposta na Figura 33. Assim sendo, é perceptível a instabilidade térmica do Óxido de Grafeno, onde, no evento térmico compreendido em aproximadamente 100 °C, há a ocorrência da primeira perda de massa que está associada à perda de água adsorvida da amostra, correspondente a 10%. O segundo evento térmico acontece entre 150-280 °C, devido à degradação de hidroxilas, carboxilas, entre outros grupamentos oxigenados presentes na estrutura e que foi confirmado pela análise espectroscópica na região do Infravermelho, representado uma perda de massa de aproximadamente 12%. O terceiro, por sua vez, ocorreu entre 450-670 °C, e está relacionado com a combustão dos anéis aromáticos, com uma perda de massa de aproximadamente 68%,

ou seja, observa-se que o GO iniciou a sua decomposição em torno de 450 °C e se decompôs totalmente, por volta de 670 °C. Finalmente, o resíduo restante a 800 °C foi de 5% (DEEMER et al., 2017; MEHL et al., 2014).

O Óxido de Grafeno reduzido, por sua vez, se mostrou mais estável ao ser comparado com o GO, conforme Figura 33. Logo, mostra de maneira bastante sutil apenas um pequeno pico de degradação inicial, por volta de 150 °C, que pode ser devido à presença de pequenas quantidades de oxigênio residual, que foi confirmado pela análise Espectroscópica na região do Infravermelho. Ainda assim, é um resultado aceitável, já que, conforme estudos, a existência de grupos funcionais em uma superfície de grafite se mostrou essencial para a formação de um material híbrido com características sinérgicas. Também é possível notar que o rGO não apresentou aparentemente uma perda de água adsorvida considerável (até 100 °C), devido ao caráter hidrofóbico de sua estrutura. Após 800 °C o resíduo restante foi de 55%, o que indica boa estabilidade térmica em atmosfera de Nitrogênio em relação ao GO (GAO, 2015; GEORGE et al., 2018).

4.7 GO e rGO: caracterização por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre propriedades estruturais, número de defeitos, além de ser uma técnica muito importante para caracterizar materiais de carbono em geral, que apresentam ressonância Raman na região de 800-3000 cm^{-1} , visto que, o espalhamento Raman tem uma relação próxima com a estrutura eletrônica das substâncias (GONG et al., 2015).

Os materiais à base de grafeno exibem, tipicamente, duas bandas dominantes: a banda D em torno de 1350 cm^{-1} e a banda G em cerca de 1580 cm^{-1} . Desta maneira, a banda D é resultante de imperfeições estruturais, ou defeitos. Também pode ser evidência da formação de carbonos com hibridização sp^3 . Sua altura é proporcional ao número de átomos de carbono com hibridização sp^3 e, portanto, número de interrupções (lacunas, vacâncias, dentre outras). Esta banda também é tipicamente observável em amostras de Óxido de Grafeno, devido a formação de grupos funcionais de oxigênio, porém, é menos frequente nas amostras de grafeno puro, preparado, por exemplo, por clivagem micromecânica. Entretanto, é relevante ponderar que, espectros de Raman sem banda D são dificilmente observáveis, pois quase sempre há quantidade suficiente de interrupções na amostra (KUBESA, 2017).

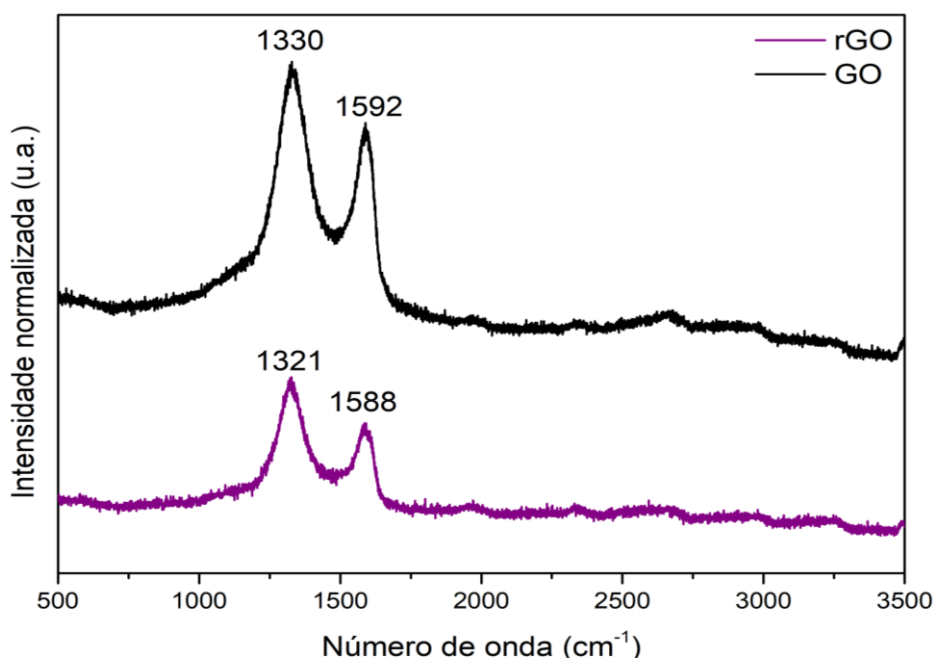
A banda G é o resultado de vibrações no plano de átomos de carbono cuja hibridização é sp^2 devido aos modos vibracionais presentes nas ligações $\text{C}=\text{C}$ e é característica de todos os materiais carbonáceos com essa hibridização. Essa banda reflete a qualidade da rede grafítica

do material, visto que avalia a hibridização sp^2 da estrutura. Ademais, também carrega a informação sobre o número de camadas, conforme este aumenta, a banda G muda para números de onda menores (FERREIRA OLIVEIRA et al., 2019; KUBESA, 2017).

Uma informação que pode ser retirada dos espectros Raman é a razão entre as bandas D e G. A intensidade dessas bandas na relação ID/IG é uma ferramenta qualitativa para avaliar os defeitos estruturais no material, logo, pode-se prever uma estimativa do nível de desordem do material. Quando $ID/IG > 1$ há um indicativo de interrupção na hibridização sp^2 devido ao número de interrupções na amostra. Enquanto a razão $ID/IG < 1$ é característica de um material com menos defeitos estruturais e uma melhor rede gráfitica (FERREIRA OLIVEIRA et al., 2019).

Os espectros Raman do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido são mostrados na Figura 34, a seguir:

Figura 34- Espectros Raman do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.



Fonte: Autor (2021).

É perceptível que ambos os espectros apresentaram dois picos proeminentes, que como ressaltado anteriormente, são comumente citados como banda D e banda G. Para o GO, a banda D que é atribuída aos defeitos e a desordem da superfície de camadas de grafite, está localizada a 1330 cm^{-1} e a banda G, que representa a simetria e cristalização de materiais de carbono, está a 1592 cm^{-1} . Para o rGO, a banda D, encontra-se a 1321 cm^{-1} e a banda G, em 1588 cm^{-1} (MARALDI, 2018).

É possível fazer uma comparação entre os espectros, visto que, a banda G para o Óxido de Grafeno reduzido sofreu um deslocamento batocrômico, isto é um grande indicativo de que houve a recuperação da rede hexagonal de átomos de carbono em virtude da redução química. Dessa forma, o fato de a banda G em GO está em um número de onda maior, indica, portanto, que houve a oxigenação do grafite (BERA et al., 2017; FERREIRA OLIVEIRA et al., 2019; HIDAYAH et al., 2017).

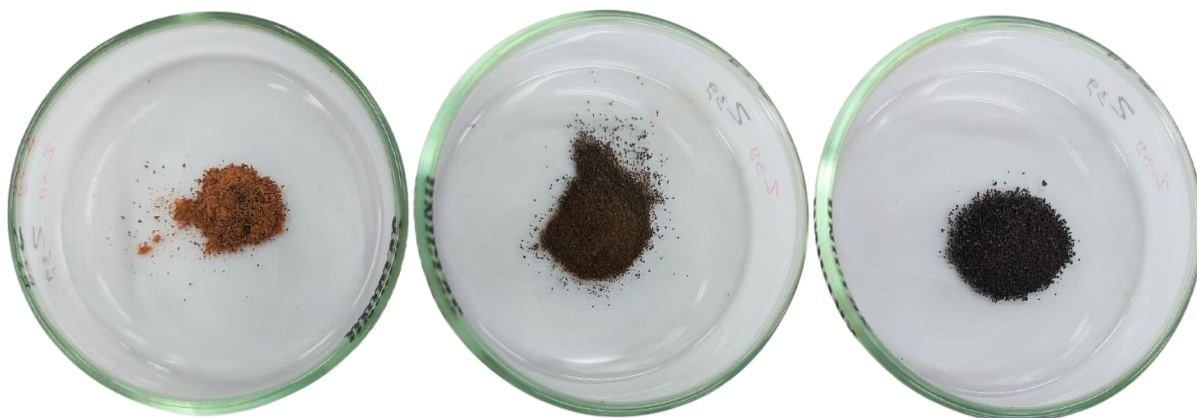
Além disso, a banda D em GO é ampliada, devido à diminuição dos domínios no plano sp^2 pela criação de defeitos, vagas e distorções após a oxidação completa. Por outro lado, tanto a banda G quanto a banda D, para o rGO possuem baixa intensidade, ao ser relacionadas com as bandas do GO, isso acontece devido à maior cristalinidade relacionada à desoxigenação da estrutura, e consequente diminuição de carbonos sp^3 (BERA et al., 2017; FERREIRA OLIVEIRA et al., 2019; HIDAYAH et al., 2017).

A razão da intensidade da banda D (ID) e banda G (IG) também é calculada, o que fornece a estimativa qualitativa da presença de defeitos e do componente grafítico nas amostras de GO e rGO. Em geral, a razão ID/IG diminui com a redução do Óxido de Grafeno. Porém, neste caso, uma tendência oposta é observada, ou seja, a razão ID/IG aumentou com a redução. Embora a redução do GO provoque a diminuição da concentração de grupos funcionais, ainda assim existe a possibilidade de danificar o plano basal do carbono. Como resultado, a razão ID/IG é aumentada no rGO, visto que, tem-se respectivamente os valores para GO e rGO: 1,58 e 1,68 (GANGWAR; SINGH; KHARE, 2018).

4.8 Produção da MOF MIL-100(Fe) e nanocompósitos MIL-100 (Fe)@GO/rGO: análises preliminares

As estruturas adsorventes foram analisadas primordialmente por inspeção visual. Como pode ser visto na Figura 35, foi sintetizado um pó de cor laranja para a MOF MIL-100 (Fe), o que corrobora com os estudos de Horcajada et al. (2007), o qual evidencia que a reação produz um pó alaranjado. Ademais, no que se refere aos nanocompósitos, percebe-se que a coloração do MIL-100 (Fe)@rGO é menos acentuada em comparação com a do MIL-100 (Fe)@GO, já que este último apresentou uma coloração mais escura, em decorrência do Óxido de Grafeno.

Figura 35- MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@rGO e MIL-100(Fe)@GO.

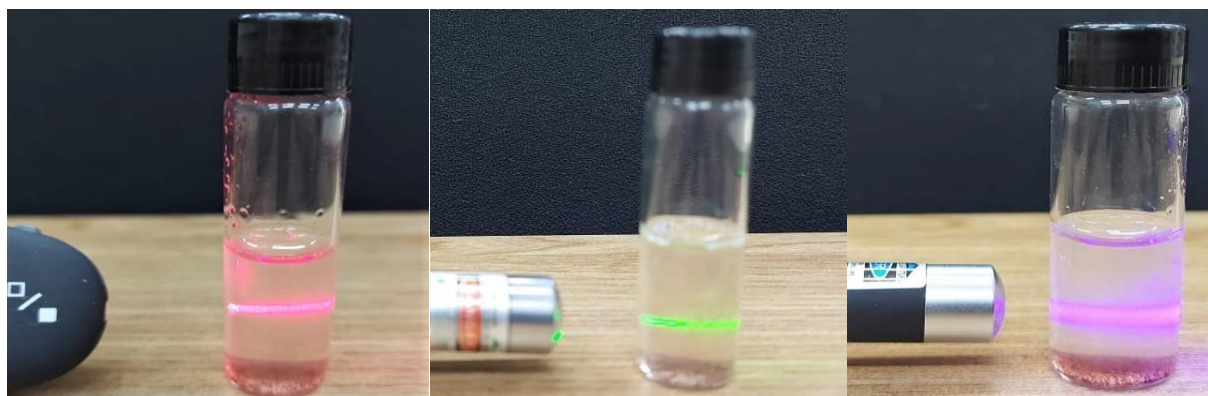


Fonte: Autor (2021).

Com a intenção de novamente verificar a presença de nanopartículas, foi realizada a análise de caracterização coloidal a partir do Efeito Tyndall, exposto na Figura 36.

Figura 36- Testes para verificação do Efeito Tyndall na (a) MOF MIL-100(Fe), (b) MIL-100 (Fe)@rGO e (c) MIL-100 (Fe)@GO.

(a)



(b)



(c)



Fonte: Autor (2021).

É relevante ainda mencionar que as sínteses foram realizadas em triplicatas, logo, a média do rendimento tanto da MOF MIL-100(Fe) quanto de seus nanocompósitos estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8- Média de Rendimento da MOF MIL-100 (Fe), MIL-100 (Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO.

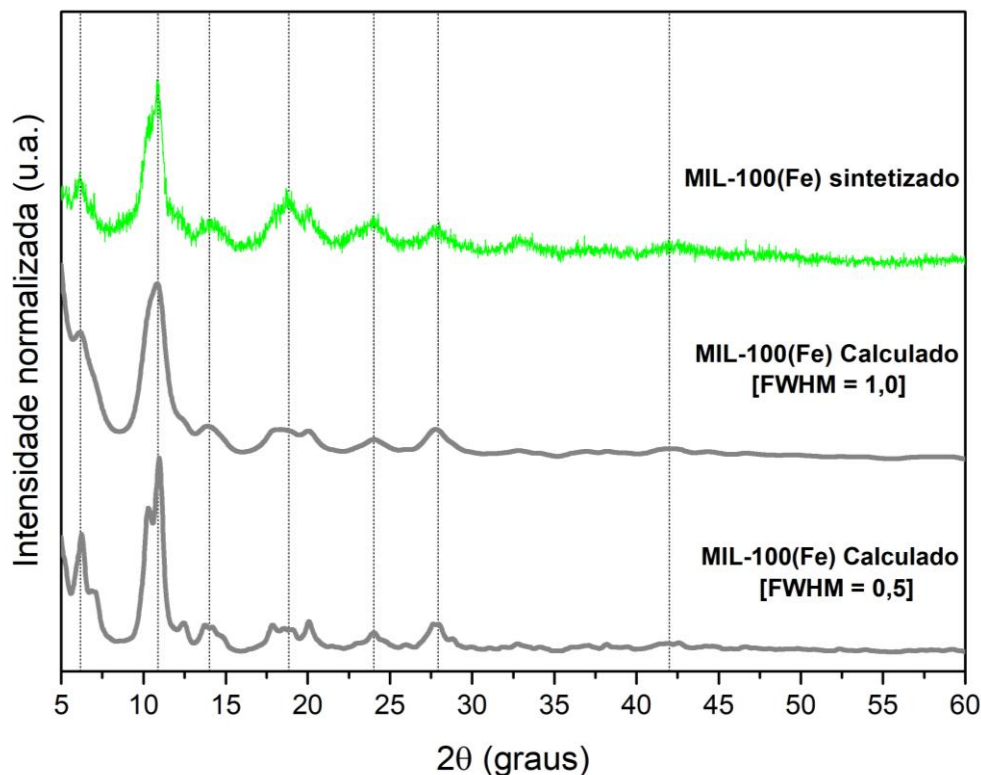
	MIL-100(Fe)	MIL- 100(Fe)@GO	MIL- 100(Fe)@rGO
1º Síntese	0,2g	0,4g	0,3g
2º Síntese	0,3g	0,4g	0,3g
3º Síntese	0,3g	0,3g	0,3g
Média	0,3g	0,4g	0,3g
Rendimento	$(73,5 \pm 9,6)\%$	$(82,9 \pm 1,7)\%$	$(76,8 \pm 2,6)\%$

Fonte: Autor (2021)

4.9 MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Difração de raios-X (DRX)

Os perfis de difração obtidos para a MOF MIL-100(Fe) sintetizada e para a MIL-100 (Fe) pura são evidenciados na Figura 37.

Figura 37– Difratoograma de raios-X experimental da MOF preparada e difratogramas da MOF MIL-100 (Fe) calculados usando dois valores diferentes de FWHM.



Fonte: Autor (2021).

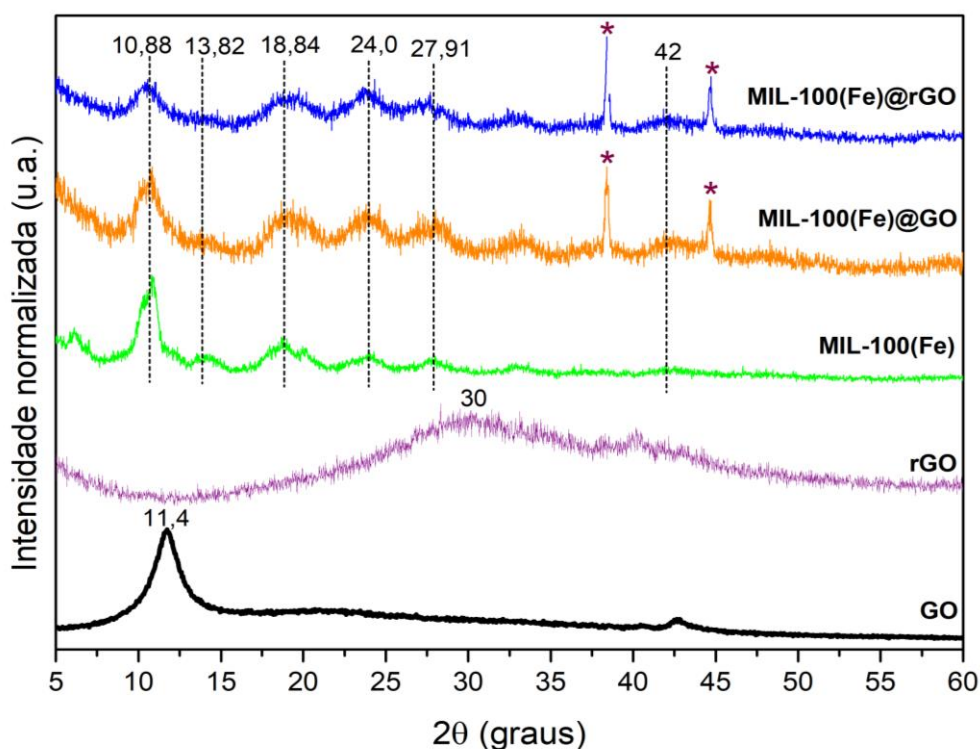
É perceptível que o padrão de DRX da MIL-100 (Fe) mostra picos de difração bem resolvidos que estão em consonância com os padrões calculados. Dessa forma, o MIL-100 (Fe) sintetizada apresenta os principais picos que o caracteriza, a 2θ de $6,16^\circ$, $10,88^\circ$, $13,82^\circ$, $18,84^\circ$, $24,0^\circ$, $27,91^\circ$, $42,0^\circ$, respectivamente, demonstrando a preparação bem sucedida da MIL-100 (Fe) (GARCÍA MÁRQUEZ et al., 2012; GONG; LIU; DANG, 2019; HORCAJADA et al., 2007).

E no que tange aos difratogramas dos nanocompósitos sintetizados, é notório que, conforme a Figura 38, a estrutura cristalina tanto do MIL-100 (Fe)@GO quanto do MIL-100 (Fe)@rGO revelaram o mesmo padrão de difração da MIL-100 (Fe) com pequena diminuição na intensidade, o que indica que a estrutura cristalina da MOF é preservada nos nanocompósitos. Há também a presença de dois picos adicionais por volta de $38,4^\circ$ e $44,7^\circ$ que provavelmente são do Alumínio, material do porta amostra. Ademais, não são perceptíveis os picos de difração pertencentes tanto ao GO (normalmente em cerca de $11,4^\circ$) quanto rGO (normalmente em 30°) nos padrões dos respectivos nanocompósitos. Esse resultado indica que a incorporação desses materiais não influencia no processo de automontagem da MIL-100 (Fe). Assim sendo, um dos fatores que pode justificar a ausência desses sinais característicos é o

baixo teor de GO e rGO nas amostras analisadas (cerca de 10%) em peso (LI et al., 2017; PLOYCHOMPOO et al., 2020; TANG; WANG, 2017).

Além disso, quando existe um padrão de difração e se consegue observar o pico basal, significa que se tem um certo número de planos, um sobreposto ao outro. Dessa forma, se esse número de planos diminuir por efeito da sonicação adicional, por exemplo, ter-se-á menos possibilidades de difração. Portanto, o próprio efeito da sonicação na preparação dos nanocompósitos, mais a possibilidade de ter a MOF crescendo entre as lamelas, separando-as, são fatores que podem contribuir para que se tenha maior esfoliação e consequentemente, o referido padrão de difração não se torna visível.

Figura 38– Difrátogramas da MOF MIL-100(Fe) sintetizada, MIL-100(Fe)@GO, MIL-100(Fe)@rGO, GO e rGO. *Picos referentes ao metal Alumínio.

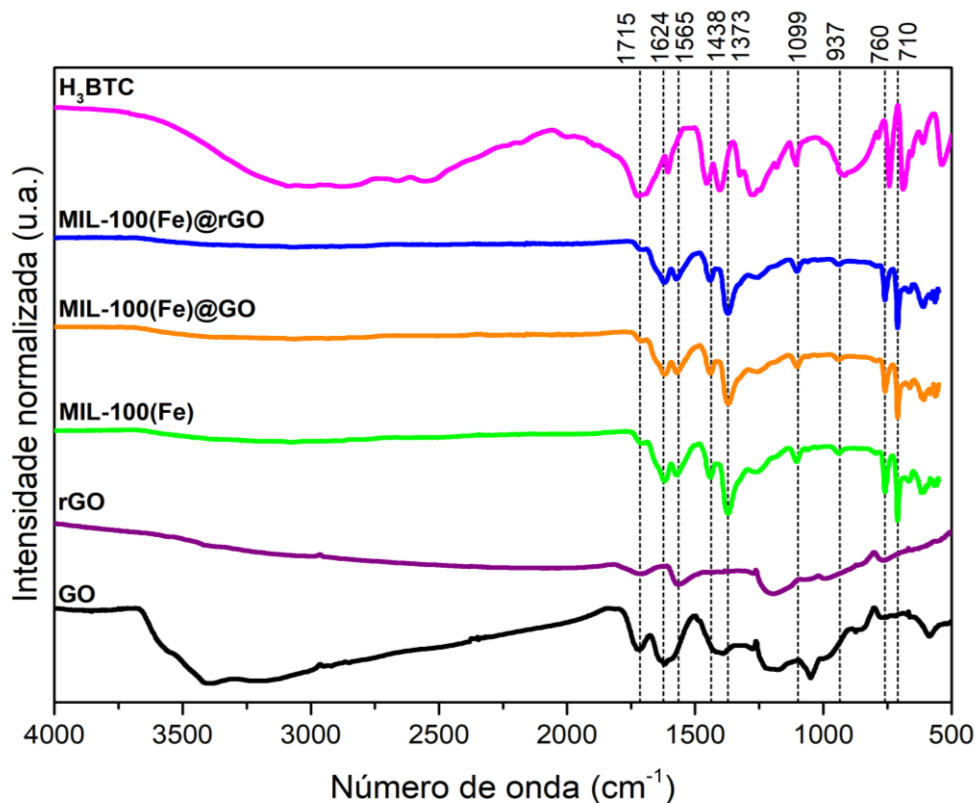


Fonte: Autor (2021).

4.10 MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A caracterização por Espectroscopia de absorção no Infravermelho foi conduzida para detectar a identidade dos grupos funcionais na MIL-100 (Fe) e em seus nanocompósitos com o Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido. Os padrões de Infravermelho são mostrados na Figura 39.

Figura 39– Espectros de Infravermelho do ligante H₃BTC, da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO, GO e rGO.



Fonte: Autor (2021).

É possível inferir que a maioria das bandas no espectro da MIL-100(Fe) e nos espectros dos nanocompósitos se originam das vibrações dos grupos carboxilato (COO^-) e aparecem em 710, 760, 937, 1099, 1368, 1438, 1565 e 1624 cm^{-1} . É importante mencionar que todas essas características estão de acordo com as relatadas na literatura (GARCÍA MÁRQUEZ et al., 2012; GONG; LIU; DANG, 2019; HORCAJADA et al., 2007).

De modo mais detalhado, o pico a 1624 cm^{-1} , nos materiais sintetizados, é atribuído à vibração da ligação (C-O) dos grupos carboxilatos, enquanto as bandas a 1565 e 1373 cm^{-1} são respectivamente associadas às vibrações assimétricas (ν_{as}) e simétricas (ν_{s}) do grupo (COO^-) (LV et al., 2015). Por este lado, e analisando os dados espectrais do H₃BTC, ligante orgânico, e das redes de coordenação obtidas, percebe-se que há um pequeno deslocamento da banda de estiramento tanto assimétrico quanto simétrico do grupo carboxilato, dado que, para o ligante orgânico, têm-se, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1601 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1404 cm^{-1} o que sugere uma magnitude de separação das bandas, $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$, de 197 cm^{-1} . Para a MIL-100(Fe) e nanocompósitos, o valor de $\Delta\nu$ é de 195 cm^{-1} , mediante Figura 39.

Zelenák et al. (2010) enfatizam que o valor de $\Delta\nu$ é usado como um critério espectroscópico para determinar o modo de ligação do carboxilato, especificamente através do átomo de oxigênio com os cátions de metal. Dessa forma, para $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$, um ligante monodentado era esperado, para $\Delta\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$, ligante quelante bidentado. Para valores de $\Delta\nu$ que estão na faixa de $138\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, um ligante de ponte bidentado é considerado. Portanto, segundo tais critérios espectroscópicos, é possível que o oxigênio do carboxilato se coordene ao Fe(III) numa forma de coordenação do tipo ponte bidentado tanto para a MIL-100(Fe) quanto para os nanocompósitos (SÖDERLIND et al., 2005).

Os demais picos localizados de 700 a 1300 cm^{-1} podem ser designados como as vibrações de flexão C-H do benzeno. Ademais, um ombro em 1715 cm^{-1} para a MIL-100(Fe) e materiais nanocompósitos é notado (faixa de absorção da carbonila do ligante), indicando que uma pequena porção dos grupos carboxilato estão protonados (GONG; LIU; DANG, 2019; HORCAJADA et al., 2007; PETIT; BANDOSZ, 2011).

Para mais, as bandas de 3200 a 2400 cm^{-1} , no espectro do ligante orgânico, correspondem ao estiramento da ligação O-H, proveniente da hidroxila dos grupos carboxílicos e, como pode-se observar, no espectro do H_3BTC , esta faixa é composta por pequenas bandas, sendo isto um indicativo da existência de dímeros. Porém, ao analisar essa faixa espectral nos compostos sintetizados, há apenas o surgimento de uma única banda larga, apontando mais uma vez, o rompimento das interações intermoleculares do ligante e possível coordenação ao metal. A perda do caráter de dímero também é constatada pela significativa diminuição da banda localizada a 1267 cm^{-1} , que diz respeito à deformação do grupo (-C-C-O-H) (AMORIM, 2017).

No tocante ao espectro do MIL-100(Fe)@GO, percebe-se que este não apresentou as bandas adicionais referentes aos grupamentos oxigenados presentes na estrutura do Óxido de Grafeno. Portanto, pode-se considerar duas possíveis explicações para este fator. A primeira pode estar relacionada à baixa proporção em massa deste material no nanocompósito (GONG; LIU; DANG, 2019; LI et al., 2017; TANG; WANG, 2017). A segunda indica que estes grupos funcionais reagiram completamente com os sítios de metal abertos de MIL-100 (Fe). Alguns autores também defendem esta hipótese, complementando que a oxidação do grafite causa a introdução de grupos funcionais de oxigênio nas camadas de grafeno, o que é útil na formação dos laços entre os componentes de camadas de grafeno e unidades de MOF (ZHOU et al., 2014).

Em relação ao espectro do MIL-100(Fe)@rGO, percebe-se novamente que os grupamentos de oxigênio anteriormente visualizados Figura 29, não mais estão aparentes. Foi assumido mais uma vez que os grupos funcionais que não sofreram redução reagiram completamente com os sítios de metal abertos de MIL-100(Fe). Por outro lado, existe a

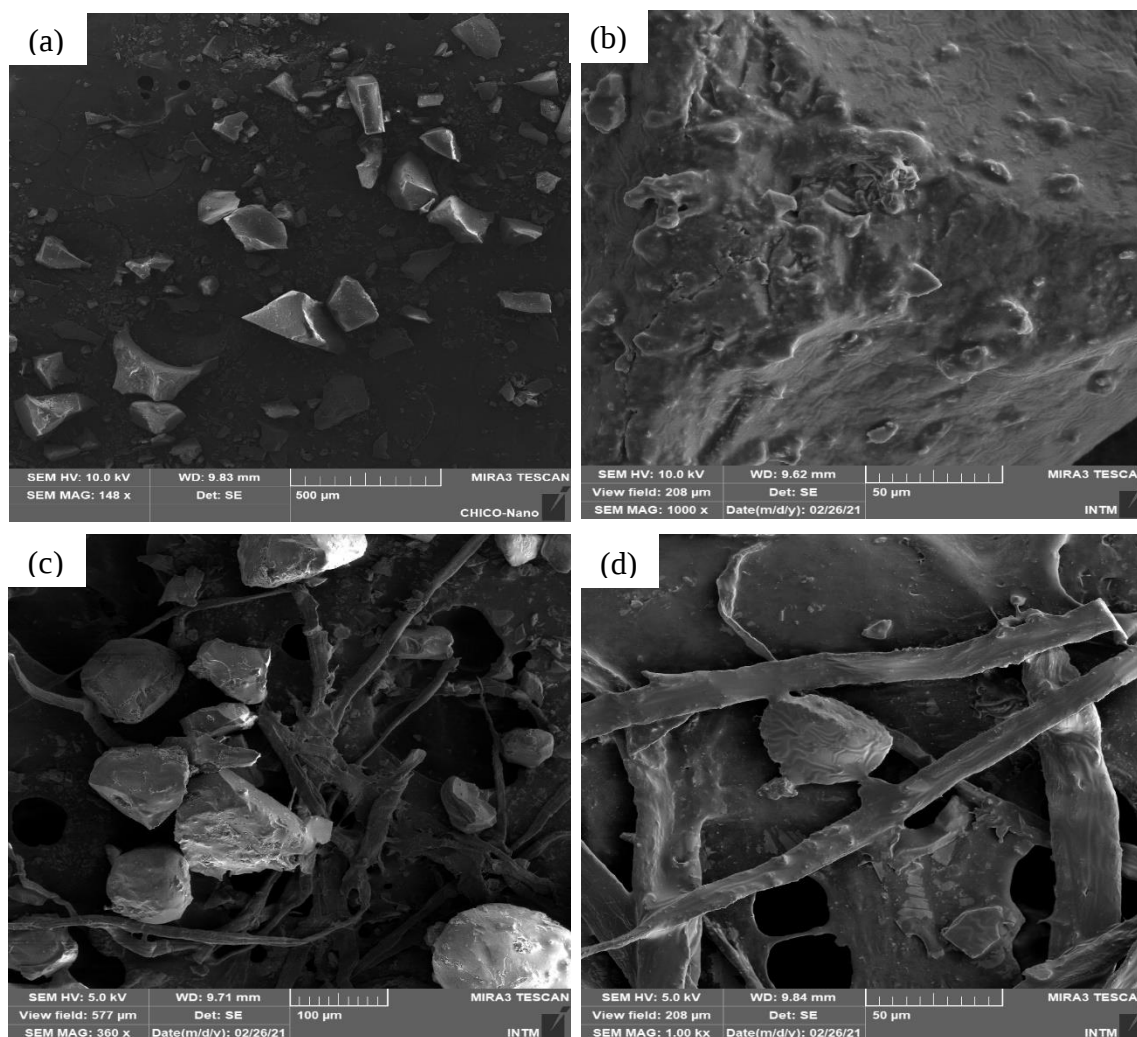
possibilidade de que o baixo teor de rGO no nanocompósito não permitiu que as bandas características fossem reveladas (PLOYCHOMPOO et al., 2020).

Em suma, a estrutura da MOF não foi alterada após a síntese dos nanocompósitos, mostrando que as composições de MIL-100(Fe) são preservadas após o processo de automontagem.

4.11 MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medições de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para investigar a morfologia dos adsorventes, conforme mostrada na Figura 40.

Figura 40- Imagens de MEV da (a) MOF MIL-100(Fe), (b e c) MIL-100(Fe)@GO e (d) MIL-100(Fe)@rGO.



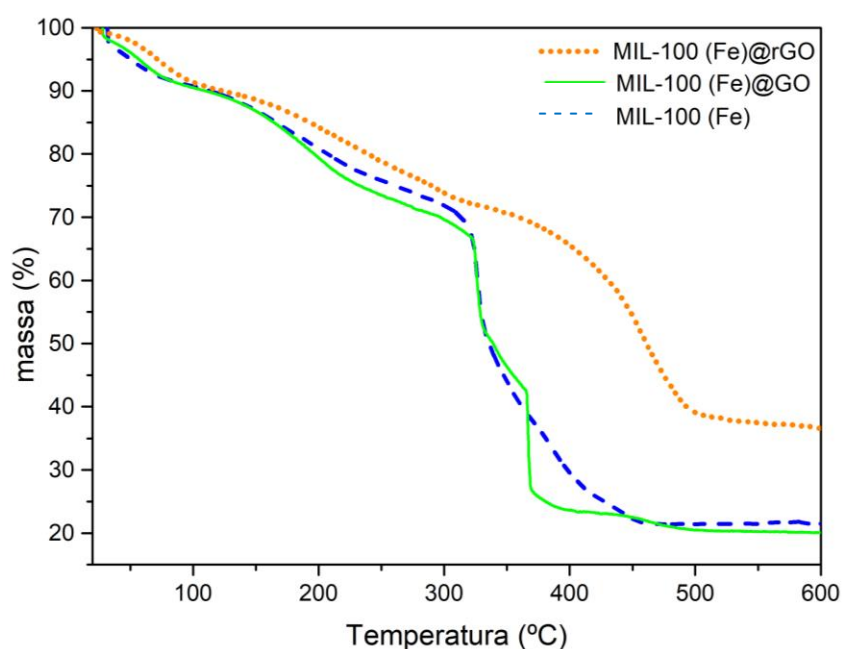
Fonte: Autor (2021).

MIL-100(Fe) exibiu cristais bem definidos juntamente com algumas pequenas partículas irregulares, possuindo superfície lisa, ao passo que os nanocompósitos apresentaram superfícies grossa, rugosa como mostrado na Figura 40 (b), que se refere ao MIL-100(Fe)@GO, porém também se aplica ao MIL-100(Fe)@rGO. Essa rugosidade está aparentemente relacionada à presença de GO e rGO na superfície da MOF MIL-100(Fe). É visível também que os cristais de MIL-100(Fe) são ancorados aleatoriamente e dispersos na superfície das folhas de GO e rGO, e nenhuma mudança morfológica óbvia pode ser observadas entre os nanocompósitos (PETIT; BANDOSZ, 2011; PLOYCHOMPOO et al., 2020; TANG; WANG, 2017).

4.12 MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas dos materiais resultantes, nomeadamente MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO são mostrados na Figura 41.

Figura 41- Análise Termogravimétrica da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO.



Fonte: Autor (2021).

Vale observar que os perfis das curvas termogravimétricas mostraram uma estabilidade térmica semelhante para a MOF MIL-100(Fe) e seus nanocompósitos. Através das curvas, Figura 41, três estágios de perda de peso podem ser observados entre a temperatura ambiente e 600 °C.

A etapa inicial com perda de peso de aproximadamente 8,35% pode ser atribuída à volatilização de moléculas hóspedes nas estruturas da MOF e nanocompósitos, nesse caso, a água, uma vez que esta perda de peso está na faixa de 100 °C. A segunda perda de peso acontece entre 100 e 300 °C, aproximadamente, sendo atribuída à perda de moléculas de água que interagem com os trímeros de ferro (HORCAJADA et al., 2007; LUO; WANG, 2018; SHI et al., 2017).

A última perda de massa está possivelmente ligada à pirólise dos ligantes das MOFs, causando o colapso dos frameworks (HORCAJADA et al., 2007). Dessa forma, o início da decomposição dos materiais está dentro de uma faixa de temperatura que varia de 293 a 320 °C. Posto isso, a desintegração dos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO aconteceram de maneira um pouco mais tardia ao ser comparado com a MIL-100(Fe), sobretudo o nanocompósito com o Óxido de Grafeno reduzido, provavelmente devido à natureza mais estável deste (TALIN et al., 2014), haja vista também que a terceira perda de massa para este foi de aproximadamente 32,90%. Para a MIL-100(Fe) foi de 43,36% e para o MIL-100(Fe)@GO, 49,28%. A Tabela 9 sintetiza os dados sobre a análise térmica:

Tabela 9- Dados sobre a análise térmica da MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO.

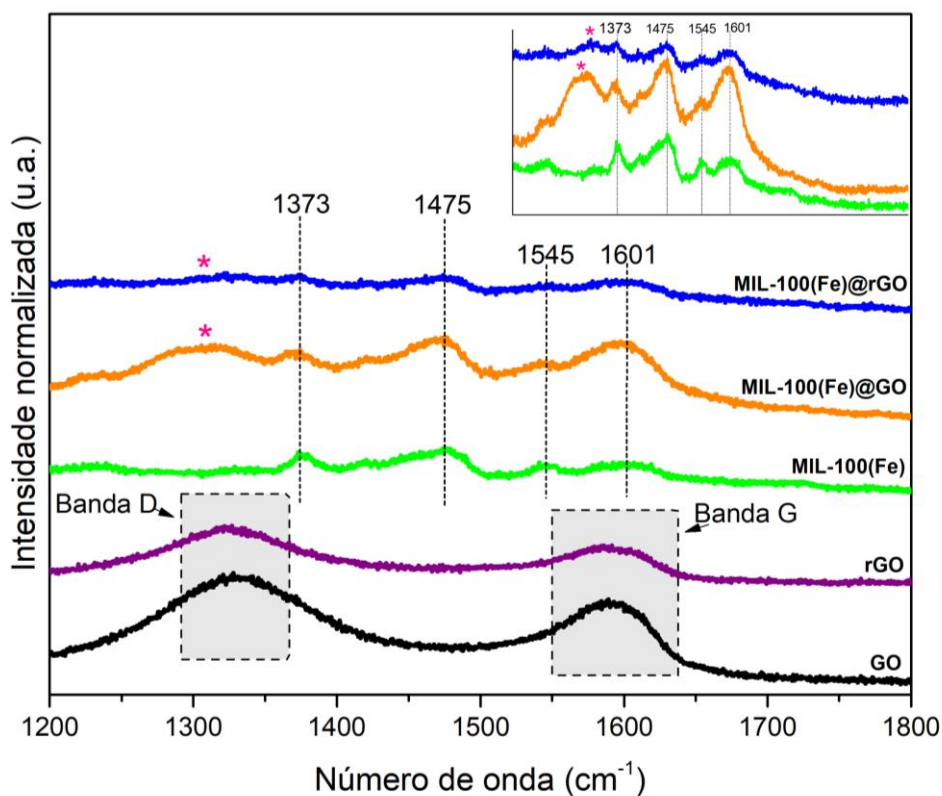
Materiais	Perda 1, evacuação de Água livre	Perda 2, molécula de água coordenada	Perda 3, ligantes orgânicos	Resíduo restante
MIL-100(Fe)	8,35%	20,47%	32,90%	21,51%
MIL-100 (Fe)@GO	8,35%	18,44%	49,28%	20,28%
MIL-100 (Fe)@rGO	8,35%	18,44%	43,36%	37,48%

Fonte: Autor (2021).

4.13 MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO/rGO: caracterização por Espectroscopia Raman

Para confirmar a presença de GO e rGO nos nanocompósitos obtidos, procedeu-se a análise dos espectros de Raman, conforme expresso na Figura 42.

Figura 42– Espectros Raman da MOF MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO, GO e rGO. *Banda D.



Fonte: Autor (2021).

Nos espectros de GO e rGO estão destacadas as bandas G e D, que como ressaltado anteriormente, são atribuídas respectivamente, à vibração em fase da rede de grafite, enquanto a banda D se origina da presença de regiões desordenadas/ defeitos na rede de grafite causados pelo tratamento de oxidação (KUBESA, 2017).

Para o espectro da MOF MIL-100(Fe), vários picos são detectados em: 1373, 1475, 1545, 1601 cm^{-1} . Dessa forma, é importante trazer que a interpretação dos espectros Raman desta MOF na literatura nem sempre é consistente, o que torna difícil a atribuição das bandas observadas. Entretanto, é razoável atribuir as bandas às vibrações do componente orgânico do MOF, mais precisamente à vibração de alongamento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, como também às vibrações do anel benzeno (GONG; LIU; DANG, 2019; PETIT; BANDOSZ, 2011).

No tocante aos espectros dos nanocompósitos, é notório que os principais picos atribuídos ao MIL-100(Fe) permaneceram em suas estruturas, bem como as bandas adicionais características do GO e rGO. Logo, em relação ao MIL-100(Fe)@GO, percebe-se o pico adicional por volta de 1330 cm^{-1} que diz respeito a banda D característica do GO. O mesmo

acontece para o MIL-100(Fe)@rGO, porém a banda D encontra-se bem diminuta em comparação com a do MIL-100(Fe)@GO, isto devido a diminuição de carbonos sp^3 , que é característico do Óxido de Grafeno reduzido. Além disso, não é possível identificar a banda G nos nanocompósitos, possivelmente porque acontece uma sobreposição desta banda com o pico característico de MIL-100(Fe). Portanto, os resultados das medições Raman demonstram que o Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido existe na MOF MIL-100(Fe) (GONG; LIU; DANG, 2019; PETIT; BANDOSZ, 2011).

4.14 Adsorção: Teste preliminar

A Figura 43, evidencia o experimento preliminar de adsorção do glifosato.

Figura 43– Experimento inicial de adsorção. Da esquerda para a direita: GO, rGO, MIL-100 (Fe), MIL-100 (Fe)@GO e MIL-100 (Fe)@rGO.



Fonte: Autor (2021).

É relevante mencionar que ao decorrer do experimento, a velocidade de agitação permaneceu constante para todos os sistemas e o pH 4. Após o término do tempo, uma alíquota do adsorvato foi retirada para análise de concentração por RMN. Outro ponto a ser destacado é que, em virtude da pandemia da COVID-19, fechamento da UFPE, bem como dos laboratórios, não foi possível concluir os experimentos de adsorção.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No decorrer da pesquisa, somada as abordagens trazidas no aporte teórico e as considerações realizadas mediante a análise dos dados, é possível concluir primordialmente que o método de Hummers modificado se mostrou um procedimento barato, simples e de grande potencial para fornecer elevada quantidade de Óxido de Grafeno.

Além disso, a partir dos resultados alcançados foi possível obter Óxido de Grafeno com cinco camadas e este se apresenta enquanto nanofolhas finas, enrugadas, agregadas aleatoriamente e com uma rede porosa.

A redução do Óxido de Grafeno, por sua vez, utilizando-se o Ácido Ascórbico como agente redutor em meio alcalino, mostrou-se extremamente eficaz, visto que foi possível a obtenção de um material com quantidades reduzidas de grupos oxigenados. Ademais, este processo de redução conferiu a estrutura do rGO a presença de defeitos, isto é, mediante as análises da Espectroscopia Raman, há evidências de que o plano basal do carbono foi danificado.

Por conseguinte, foi notório que a síntese de redes metalorgânicas do tipo MIL-100(Fe), assim como seus nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO pelo método solvotérmico se mostrou efetiva, sendo comprovada pela formação de estruturas cristalinas identificadas por difração de raios-X. Também é possível considerar que, através dos resultados, os cristais de MOF estão ancorados aleatoriamente e dispersos na superfície das folhas de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido. Por fim, o TGA mostrou que os nanocompósitos, assim como a MIL-100(Fe) possuem três estágios de perda de massa, sendo o MIL-100(Fe)@rGO mais estável.

5.1 Perspectivas

As perspectivas para trabalhos incluem:

- Determinar a área de superfície e tamanho de poros pelo BET para a MIL-100(Fe) e nanocompósitos MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO;
- Realizar um estudo fatorial para otimizar as condições da adsorção: pH, temperatura, velocidade de agitação;
- Avaliar as características cinéticas e termodinâmicas do processo adsorativo;
- Determinar a capacidade adsorativa dos materiais, frente ao herbicida glifosato, no equilíbrio;

- Realizar um estudo comparativo entre a capacidade de adsorção/dessorção do MIL-100(Fe)@GO e MIL-100(Fe)@rGO.

REFERÊNCIAS

- ABULIZI, A.; OKITSU, K.; ZHU, J.-J. Ultrasound assisted reduction of graphene oxide to graphene in l-ascorbic acid aqueous solutions: Kinetics and effects of various factors on the rate of graphene formation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1174–1181, maio 2014.
- AHSAN, M. A. et al. Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, n. August, p. 309–319, 2018.
- ALFÈ, M. et al. Synthesis and characterization of conductive copper-based metal-organic framework/graphene-like composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 744–750, 2014.
- ALMEIDA, A. E. S. **Remoção de Ferro em águas por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes tratamentos.** [s.l.: s.n.].
- ALMEIDA, F. T. R. **Adsorção de cátions metálicos e aniões em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana ouro** [s.l.: s.n.].
- AMARANTE JUNIOR, O. P. DE et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002
- AMORIM, I. H. S. **Estudo de condições da síntese para a obtenção da rede benzenotricarboxílico.** [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.
- AQUINO, S. N. “Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais : uma comparação entre processos eletroquímicos”. **Universidade De São Paulo**, p. 137, 2009.
- BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- BANERJEE, P. C. et al. Electrochemical capacitance of Ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: More than the sum of its parts. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 6, p. 3655–3664, 2015.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BEDIA, J. et al. A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification. **Catalysts**, v. 9, n. 1, 2019.
- BERA, M. et al. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. **Journal of Nanoscience and**

Nanotechnology, v. 18, n. 2, p. 902–912, 2017.

BÍBLIA. N. T. Romanos. *In: BÍBLIA. Português. Sagrada Bíblia Católica: Antigo e Novo Testamentos.* Tradução de José Simão. São Paulo: Sociedade Bíblica de Aparecida, 2008, p. 1340.

BOEHM, H. P. Graphene-How a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9332–9335, 2010.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption processes for water treatment and purification. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, n. 778168, p. 1–256, 2017.

BOTAS, C. et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013.

BOTERO-COY, A. M. et al. Direct liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of underivatized glyphosate in rice, maize and soybean. **Journal of Chromatography A**, v. 1313, p. 157–165, 2013a.

BOTERO-COY, A. M. et al. Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 132–141, 2013b.

BOTTA, F. et al. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, p. 133–139, 2009.

BRAZÃO, P. R. B. et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs UTILIZANDO ÁCIDO 1,4- BENZENODICARBOXÍLICO E ZINCO: NOVA ROTA VERDE HIDROTÉRMICA. n. August, 2020.

BRODIE, B. Sur le poids atomique du graphite. **Ann Chi Phys**, v. 59, p. 466–472, 1860.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

CARVALHO, L. B. D. E. **Herbicidas**. 1º ed. [s.l: s.n.].

CHEN, D. M. et al. Synthesis, crystal structures and vapor adsorption properties of Hg(II) and Cd(II) coordination polymers derived from two hydrazone Schiff base ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 494, n. May 2019, p. 181–186, 2019.

CHEN, J. et al. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. **Chemical Science**, v. 7, n. 3, p. 1874–1881, 2016.

CHEN, J. J. et al. Enhancement in electroactive crystalline phase and dielectric performance of novel PEG-graphene/PVDF composites. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 320–330, 2018.

CHOI, W. et al. Synthesis of graphene and its applications: A review. **Critical Reviews in**

Solid State and Materials Sciences, v. 35, n. 1, p. 52–71, 2010.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

CHUANG, H. Y.; HONG, T. P.; WHANG, C. W. A simple and rapid screening method for glyphosate in water using flow-injection with electrochemiluminescence detection. **Analytical Methods**, v. 5, n. 21, p. 6186–6191, 2013.

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014.

CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. **Materials Science- Poland**, v. 32, n. 3, p. 307–314, 2014.

CORDEIRO, G. L. et al. Preparação De Filmes Finos De Óxido De Grafeno Reduzido Por Uma Rota De Síntese Química Eco-Amigável. **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica 15 a 18 de maio de 2016, Águas de Lindóia, SP**, n. 5, p. 39–50, 2016.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Metallic complexes with glyphosate: A review. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038–1045, 2005.

CRONQVIST, P. Chemistry of Ascorbic Acid Reduction of Graphene Oxide Reduction of Graphene Oxide in Solution and Film. n. september, 2019.

CUI, Y. et al. Luminescent functional metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1126–1162, 2012.

DANTAS RAMOS, A. L.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

DEEMER, E. M. et al. Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 224, n. May, p. 150–157, 2017.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal-organic frameworks as solid redox catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, n. 35, p. 6476–6478, 2010.

DIMIEV, A. et al. Pristine graphite oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 5, p. 2815–2822, 2012.

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**, v. 7, n. 1, p. 576–588, 2013.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010a.

- DREYER, D. R. et al. **The chemistry of graphene oxide**. [s.l: s.n.].
- ERKEY, C. Introduction to coordination compounds. **Supercritical Fluid Science and Technology**, v. 1, n. 1 E, p. 1–10, 2011.
- FANG, Y. et al. MIL-100(Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 5, p. 4703–4724, 2020.
- FARIA, G. S. et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Materia**, v. 22, 2017.
- FATHY, M. et al. Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for large-scale production. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5664–5675, 2016.
- FENG, D.; XIA, Y. Comparisons of glyphosate adsorption properties of different functional Cr-based metal–organic frameworks. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 3, p. 732–739, 2018.
- FENG, X. et al. Metal-organic framework MIL-100(Fe) as a novel moisture buffer material for energy-efficient indoor humidity control. **Building and Environment**, v. 145, p. 234–242, 2018.
- FERREIRA, I. M.; GOMES, F. M. DE C.; LAURIA, D. D. C. Comportamento de Cs e Co em Sedimentos Marinhos da Enseada de Piraquara de Fora - Angra dos Reis. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 5, n. 3, p. 1–25, 2017a.
- FERREIRA, I. M.; GOMES, F. M. DE C.; LAURIA, D. D. C. Comportamento de Cs e Co em Sedimentos Marinhos da Enseada de Piraquara de Fora - Angra dos Reis. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 5, n. 3, 2017b.
- FERREIRA OLIVEIRA, A. E. et al. Synthesis, studies and structural characterization of thermal and hydrazine reduction of graphene oxide by raman spectroscopy and infrared spectroscopy. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 3, p. 866–877, 2019.
- FIM, F. DE C. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ. **Tese de doutorado**, p. 0–90, 2012.
- FLORES, L. S. Estudo de topologia e Síntese Racional de Redes Metalorgânicas. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019.
- FONSECA CAMARGOS, J. S.; SEMMER, A. D. O.; DA SILVA, S. N. Características E Aplicações Do Grafeno E Do Óxido De Grafeno E As Principais Rotas Para Síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017.
- FREM, R. C. G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.
- FUJITA, M. From Hofmann Complexes to Organic Coordination Networks. **Metal-Organic Frameworks: Design and Application**, p. 1–35, 2010.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. **Monsanto**, p. 66, 2005.

GANGWAR, P.; SINGH, S.; KHARE, N. Study of optical properties of graphene oxide and its derivatives using spectroscopic ellipsometry. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 124, n. 9, p. 1–8, 2018.

GAO, J. et al. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 7, p. 2213–2218, 2010.

GAO, W. **Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications**. [s.l.: s.n.].

GARCÍA MÁRQUEZ, A. et al. Green microwave synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) nanoparticles for thin-film elaboration. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 100, n. 32, p. 5165–5174, 2012.

GEORGE, G. et al. Green and facile approach to prepare polypropylene/: In situ reduced graphene oxide nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding properties. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30412–30428, 2018.

GONÇALVES, P. A. D.; PERES, N. M. R. An Introduction to Graphene Plasmonics. **An Introduction to Graphene Plasmonics**, p. 1–431, 2016.

GONG, Q.; LIU, Y.; DANG, Z. Core-shell structured Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. January, p. 677–686, 2019a.

GONG, Q.; LIU, Y.; DANG, Z. Core-shell structured Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. February, p. 677–686, 2019b.

GONG, Y. et al. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 5, p. 379–385, 2015.

HAACK, M. DE S. Análise De Materiais Por Espectroscopia No Infravermelho Dentro Do Sistema De Gestão De Qualidade Conforme Abnt Nbr Iso/Iec 17025. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

HAYES, W. I. et al. Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 2, p. 361–380, 2014.

HIDAYAH, N. M. S. et al. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. **AIP Conference Proceedings**, v. 1892, 2017.

HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), v. 72, n. 4, p. 754–771, 1939.

HORCAJADA, P. et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. **Chemical Communications**, v. 100, n. 27, p. 2820–2822, 2007.

HU, Y. S.; ZHAO, Y. Q.; SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 150–156, 2011.

HUANG, S. et al. Unexpected ultrafast and high adsorption of U(VI) and Eu(III) from solution using porous Al₂O₃ microspheres derived from MIL-53. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, n. July, p. 157–166, 2018.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

ITODO, A.; ITODO, H.; GAFAR, M. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 1–5, 2011.

JABBARI, V. et al. Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 774–783, 2016.

JAURIS, I. M. et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: A combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 3, p. 1526–1536, 2016.

JIA, Y. et al. Investigation of the adsorption behaviour of different types of dyes on MIL-100(Fe) and their removal from natural water. **Analytical Methods**, v. 7, n. 4, p. 1463–1470, 2015.

JIANG, H. L.; XU, Q. Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 12, p. 3351–3370, 2011.

JIN, Q. et al. Simultaneous adsorption and oxidative degradation of Bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 218–227, 2018.

JIN, Y. et al. Facile synthesis of Fe-MOF/RGO and its application as a high performance anode in lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 6, n. 36, p. 30763–30768, 2016.

KARRER, P. The chemistry of vitamins A and C. **Chemical Reviews**, v. 14, n. 1, p. 17–30, 1934.

KARTHIK, P. S.; HIMAJA, A. L.; SINGH, S. P. Carbon-allotropes: Synthesis methods, applications and future perspectives. **Carbon Letters**, v. 15, n. 4, p. 219–237, 2014.

KAUR, R. et al. Pesticides Classification and its Impact on Environment. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 8, n. 03, p. 1889–1897, 2019.

KERTESZ, M. A.; COOK, A. M.; LEISINGER, T. Microbial metabolism of sulfur and phosphorus-containing xenobiotics. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 15, n. 2–3, p. 195–215, 1994.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 444–456, 2013.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 2010.

KISHAN, M. R. et al. Flexible metal-organic supramolecular isomers for gas separation. **Chemical Communications**, v. 46, n. 4, p. 538–540, 2010.

KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013.

KUBESA, O. **Use of Graphene for Biosensors**. [s.l.: s.n.].

KULESZA, J.; BARROS, B. S.; ALVES, S. Organic-inorganic hybrid materials: Metallacalixarenes. Synthesis and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 15–16, p. 2192–2212, 2013.

LALITHA, A. Modelling of MOF / Graphene oxide composites and their performances for CO₂ capture Anusha Lalitha To cite this version : HAL Id : tel-02934261 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER MODELLING OF MOF / GRAPHENE En partenariat international avec [EU Project H20. 2020.

LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

LEE, J. et al. Metal-organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450–1459, 2009.

LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.

LI, C. et al. Revisiting the Oxidation of Graphite: Reaction Mechanism, Chemical Stability, and Structure Self-Regulation. **ACS Omega**, v. 5, n. 7, p. 3397–3404, 2020a.

LI, D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101–105, 2008.

LI, J. R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477–1504, 2009.

LI, L. et al. A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10292–10299, 2013.

- LI, M. et al. Topological analysis of metal-organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1343–1370, 2014.
- LI, T. et al. Double layer MOFs M-ZIF-8@ZIF-67: The adsorption capacity and removal mechanism of fipronil and its metabolites from environmental water and cucumber samples. **Journal of Advanced Research**, v. 24, p. 159–166, 2020b.
- LI, Z. et al. Magnetic Metal-Organic Framework/Graphene Oxide-Based Solid-Phase Extraction Combined with Spectrofluorimetry for the Determination of Enrofloxacin in Milk Sample. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 12, p. 4094–4103, 2017.
- LIN, Z. et al. Simple technique of exfoliation and dispersion of multilayer graphene from natural graphite by ozone-assisted sonication. **Nanomaterials**, v. 7, n. 6, 2017.
- LOURO, H.; BORGES, T.; SILVA, M. J. Manufactured nanomaterials: New challenges for public health. **Revista Portuguesa de Saude Publica**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2013.
- LUO, S.; WANG, J. MOF/graphene oxide composite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5521–5528, 2018.
- LV, H. et al. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, p. 81–89, 2015.
- MAHPISHANIAN, S.; SERESHTI, H.; BAGHDADI, M. Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1406, p. 48–58, 2015.
- MALLMANN, E. J. J. et al. Antifungal Activity of Silver Nanoparticles Obtained By Green Synthesis. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, v. 57, n. 2, p. 165–167, 2015.
- MAO, J. et al. Constructing multifunctional MOF@rGO hydro-/aerogels by the self-assembly process for customized water remediation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 23, p. 11873–11881, 2017.
- MARALDI, V. A. Preparo , Caracterização E Aplicação Eletroanalítica De Nanopartículas De Pentacianonitrosilferrato (Iii) De Cobre Sobre a Preparo , Caracterização E Aplicação Eletroanalítica De Nanopartículas De Pentacianonitrosilferrato (Iii) De Cobre Sobre a. n. Iii, 2018.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G. Herbicidas: mecanismos de ação e uso. **Documentos**, p. 36, 2008.

- MARICAN, A.; DURÁN-LARA, E. F. A review on pesticide removal through different processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 3, p. 2051–2064, 2018.
- MARTINEZ, M.A.; SILVA, J.B.G.; PEREIRA, D. R. Modelagem do movimento de sais no solo. In: **Manejo da salinidade na agricultura: estudos básicos e aplicados**. [s.l.: s.n.]. p. 93–113.
- MARTINS, V.; RONCONI, C. M. Coordination networks: Design, synthesis, topology and photophysical properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 2017.
- MEHL, H. “Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono , Nanopartículas de Prata e Polianilina : Síntese e Caracterização .” **Universidade Federal do Paraná**, p. 123, 2011.
- MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.
- MELO, K. G. Determinação de glifosato em amostras de urina humana pela derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmetilo por cromatografia líquida com detecção de fluorescência. 2018.
- MERINO, M. J. F. et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions M. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 114, n. 1, p. 6426–6432, 2010.
- MONTEIRO, A. F. F. Síntese de Cu-MOF's via método eletroquímico: Caracterização e aplicação na adsorção de azul de metileno Arthur. **Dissertação**, 2016a.
- MONTEIRO, A. F. F. Síntese de Cu-MOF's Via Método Eletroquímico: Caracterização e Aplicação na Adsorção de Azul de Metileno. **Dissertação**, 2016b.
- MORAES, P. V. .; ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, p. 22–35, 2010.
- MOREIRA, S. DE A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. p. 133, 2008.
- MU, S. J. et al. X-ray diffraction pattern of graphite oxide. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 9, 2013.
- MULCHANDANI, A. et al. “nanoblocks”: A Playful Method to Learn about Nanotechnology-Enabled Water and Air Treatment. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 4, p. 708–713, 2019.
- MUSCHI, M.; SERRE, C. Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 387, p. 262–272, 2019.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 6, p. 965–971, 2004.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.].

NASCIMENTO, R. F. F. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas (MOF) e do compósito MOF-Óxido de ferro utilizando a técnica de ultrassom. **Dissertação**, 2017.

NEGRET, M. A. P. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO Dissertação. **Journal of Visual Languages & Computing**, v. 11, n. 3, p. 287–301, 2016.

NOGUEIRA, T. et al. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 8, p. 1025–1030, 2011.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.

ÖHRSTRÖM, L. Let's talk about MOFs—Topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them. **Crystals**, v. 5, n. 1, p. 154–162, 2015.

OLIVEIRA, L. T. **CAPTURE DE CO₂ EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS COM SÍTIOS METÁLICOS ABERTOS IMPREGNADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2020.

OLIVEIRA, M. R. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE PRATA E PRATA-COBRE SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO ETILENO. 2018.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

PARK, J. et al. A porous metal–organic framework with helical chain building units exhibiting facile transition from micro- to meso-porosity. **Chemical Communications**, v. 48, n. 6, p. 883–885, 2012.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! **Lcm**, v. 128, p. 21–27, 2013.

PAZ, F. A. A.; ROCHA, J. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: O QUE SÃO E PARA QUE SERVEM. **Sociedade Portuguesa de Química.**, v. 134, p. 11–21, 2014.

PENDOLINO, F.; ARMATA, N. Synthesis, characterization and models of graphene oxide. **SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology**, n. 9783319604282, p. 5–21, 2017.

PENG, L. et al. Oxidation of benzyl alcohol over metal organic frameworks M-BTC (M = Co, Cu, Fe). **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 2891–2894, 2017a.

PENG, W. et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and

its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496–504, 2017b.

PETIT, C. et al. Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 154, p. 107–112, 2012.

PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. MOF-graphite oxide composites: Combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks. **Advanced Materials**, v. 21, n. 46, p. 4753–4757, 2009.

PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. Synthesis, characterization, and ammonia adsorption properties of mesoporous metal-organic framework (MIL(Fe))-graphite oxide composites: Exploring the limits of materials fabrication. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 11, p. 2108–2117, 2011.

PETTER, F. A. et al. Sorption and desorption of diuron in oxisol under biochar application. **Bragantia**, v. 75, n. 4, p. 487–496, 2016.

PIERSON, H. O. The Element Carbon. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes**, p. 11–42, 1993.

PILLI, S. et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 1–18, 2011.

PIRSAHEB, M.; MORADI, N. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: Investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway-a systematic review. **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7396–7423, 2020.

PLOYCHOMPOO, S. et al. Fast and efficient aqueous arsenic removal by functionalized MIL-100(Fe)/rGO/ δ -MnO₂ ternary composites: Adsorption performance and mechanism. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 91, p. 22–34, 2020.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

RAMSDEN, J. **Essentials of Nanotechnology**. [s.l.: s.n.].

RAMSDEN, J. J. What is nanotechnology? **Nanotechnology**, n. December 2016, p. 1–18, 2016.

RODRIGUES, H. G. et al. Efeitos de pesticidas sobre a fragilidade osmótica de eritrócitos – Uma breve revisão. **Biotemas**, v. 22, n. 1, p. 7, 2009.

ROY CHOWDHURY, D.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15138–15145, 2014.

RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N. U. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 450, 2016.

RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Spiers Memorial Lecture:: Progress and prospects of reticular chemistry. **Faraday Discussions**, v. 201, p. 9–45, 2017.

SAED AL DEEN, T. et al. Quantitative nuclear magnetic resonance spectrometry: II. Purity of phosphorus-based agrochemicals glyphosate (N-(phosphonomethyl)-glycine) and profenofos (O-(4-bromo-2-chlorophenyl) O-ethyl S-propyl phosphorothioate) measured by ^1H and ^{31}P QNMR spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 474, n. 1–2, p. 125–135, 2002.

SANCHEZ-SANCHEZ, M. et al. Direct Synthesis, Structural Features, and Enhanced Catalytic Activity of the Basolite F300-like Semiamorphous Fe-BTC Framework. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 9, p. 4498–4506, 2015.

SANTOS, M. S. Desenvolvimento de Métodos de RMN para Controle de Qualidade de Produtos Farmacêuticos e Agrícolas. **Tese de doutorado**, 2014.

SCHIMMEL, D. ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL, 2008.

SCHULTZ, J. L.; WILKS, E. S. Nomenclature of Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2005.

SEILER, S. et al. Effect of friction on oxidative graphite intercalation and high-quality graphene formation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.

SETH, S.; MATZGER, A. J. Metal-Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 8, p. 4043–4048, 2017.

SHAH, R. et al. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, p. 173–183, 2015.

SHAMSIPUR, M.; SARKOUHI, M.; HASSAN, J. Selective Monitoring of Organophosphorus Pesticides by ^{31}P -NMR Spectroscopy: Application to Purity Assay of Technical Products and Concentration Determination of Formulated Samples. **Applied Magnetic Resonance**, v. 42, n. 2, p. 227–237, 2012.

SHARMA, R.; CHADHA, N.; SAINI, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 55, n. 9, p. 625–629, 2017.

SHARMIN, E. **Metal-Organic Frameworks**. [s.l.: s.n.].

SHI, J. et al. Synthesis of MIL-100(Fe) at low temperature and atmospheric pressure. **Journal of Chemistry**, v. 2013, n. 4 d, 2013.

SHI, Y. et al. MIL-100(Fe) as a new catalyst for selective catalysis reduction of NO_x with ammonia. **Integrated Ferroelectrics**, v. 181, n. 1, p. 14–25, 2017.

SHOJAEENEZHAD, S. S.; FARBOD, M.; KAZEMINEZHAD, I. Effects of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers' method.

Journal of Science: Advanced Materials and Devices, v. 2, n. 4, p. 470–475, 2017.

SILVA, G. G. MÉTODOS DE SÍNTESE DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICOS DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ E DERIVADOS E APLICAÇÕES PARA SENSORES ELETROQUÍMICOS. **Dissertação**, v. 3, 2015.

SILVA, M. P. ELABORAÇÃO DE NANOCOMPOSITOS MAGNÉTICOS À BASE DE BIOPOLÍMEROS PARA ADSORÇÃO SELETIVA DE POLUENTES. p. 5–10, 2019.

SILVA, T. E. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas para adsorção do Hidrocarboneto Policíclico Aromático naftaleno. 2017.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016.

SÖDERLIND, F. et al. Synthesis and characterisation of Gd_2O_3 nanocrystals functionalised by organic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 1, p. 140–148, 2005.

SOLTANI, T.; KYU LEE, B. A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 486, n. September, p. 337–343, 2017.

SONG, B. et al. Modeling the transport of sodium dodecyl benzene sulfonate in riverine sediment in the presence of multi-walled carbon nanotubes. **Water Research**, v. 129, p. 20–28, 2018.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Ber Dtsch Chem Ges**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

SUI, Z. et al. Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4314–4321, 2011.

SUVARNAPHAET, P.; PECHPRASARN, S. Graphene-based materials for biosensors: A review. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, n. 10, 2017.

SZEKACS, A.; DARVAS, B. **Forty Years with Glyphosate**. [s.l: s.n.].

TALIN, A. A. et al. Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. **Science**, v. 343, n. 6166, p. 66–69, 2014.

TANG, J.; WANG, J. Fe-based metal organic framework/graphene oxide composite as an efficient catalyst for Fenton-like degradation of methyl orange. **RSC Advances**, v. 7, n. 80, p. 50829–50837, 2017.

TIWARI, J. N.; TIWARI, R. N.; KIM, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 724–803, 2012.

VALIM, F. C. F. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFITE EM MATRIZ DE POLI(METACRILATO DE METILA). 2015.

WANDERLEY, K. A.; ALVES JÚNIOR, S.; PAIVA-SANTOS, C. DE O. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.

WICK, P. et al. Classification framework for graphene-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 2014.

WONG, C. H. et al. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, n. 38, p. 13774–13779, 2014.

XU, C. et al. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. **PLoS ONE**, v. 10, n. 12, 2015.

XUAN, W. et al. Mesoporous metal–organic framework materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1677–1695, 2012.

YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.

YANG, Q. et al. Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 19–26, 2017.

YANG, Q. et al. The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF based smart adsorbent. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 2184–2192, 2018.

YU, H. et al. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. **Scientific Reports**, v. 6, n. November 2016, p. 2–9, 2016.

YU, H. K. et al. Chemical vapor deposition of graphene on a “peeled-off” epitaxial Cu(111) foil: A simple approach to improved properties. **ACS Nano**, v. 8, n. 8, p. 8636–8643, 2014.

YUAN, R. et al. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 868–877, 2017.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. O. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHANG, J. et al. Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, n. 7, p. 1112–1114, 2010.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p. 2329–2339, 2013.

ZHAO, D. et al. Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 2, p. 123–133, 2011.

ZHAO, J. et al. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5245–5252, 2010.

ZHAO, X. et al. Metal–Organic Frameworks for Separation. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1–34, 2018.

ZHOU, X. et al. A novel MOF/graphene oxide composite GrO@MIL-101 with high adsorption capacity for acetone. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 13, p. 4722–4730, 2014.

ZHU, Q. L.; XU, Q. Metal-organic framework composites. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5468–5512, 2014.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

ZUO, K. et al. Hybrid Metal-Organic Framework-Reduced Graphene Oxide Nanomaterial for Selective Removal of Chromate from Water in an Electrochemical Process. **Environmental Science & Technology**, 2020.