UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de Araraquara
departamento de química analítica, físico-química e inorgânica

Rômulo Boralli Caetano

SÍNTESE DE ÓXIDOS DE GRAFENO DECORADOS COM NANOCUBOS DE ÓXIDO DE COBRE I PARA A ELETROCATÁLISE DA REDUÇÃO DE NITRITO

Araraquara
2024

RÔMULO BORALLI CAETANO

SÍNTESE DE ÓXIDOS DE GRAFENO DECORADOS COM NANOCUBOS DE ÓXIDO DE COBRE I PARA A ELETROCATÁLISE DA REDUÇÃO DE NITRITO

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

Araraquara

2024

C128s

Caetano, Rômulo Boralli
Síntese de óxidos de grafeno decorados com nanocubos de óxido de cobre I para a eletrocatálise da redução de nitrito / Rômulo Boralli Caetano. -- Araraquara, 2024
44 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Denis Ricardo Martins de Godoi

1. Nitrito. 2. Eletrocatálise. 3. Grafeno. 4. Nanopartículas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

RÔMULO BORALLI CAETANO

SÍNTESE DE ÓXIDOS DE GRAFENO DECORADOS COM NANOCUBOS DE ÓXIDO DE COBRE I PARA A ELETROCATÁLISE DA REDUÇÃO DE NITRITO

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Data da defesa: 25/11/2024

Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI
Data: 09/12/2024 15:27:06-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

gov.br Documento assinado digitalmente
RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES
Data: 09/12/2024 10:08:40-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

gov.br Documento assinado digitalmente
ANDRE HENRIQUE BARALDI DOURADO
Data: 09/12/2024 10:45:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Dedico este trabalho ao porquê das coisas na menor escala de seu funcionamento, à intensa e valiosa curiosidade infantil e à esperança de um mundo melhor. Que sejamos intrigados e questionadores como crianças, energéticos como jovens, responsáveis como adultos e sábios como idosos.

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente aos meus pais Valdiney e Daniela, que sempre me incentivaram a buscar voos maiores. Por nunca duvidar que um dia estaria aqui e me passar essa confiança. Ao meu irmão Otávio, que tem um pedaço do meu coração, obrigado pelas risadas e por confiar em mim, é uma responsabilidade que manterei com honra. Espero te orgulhar cada vez mais. À minha madrinha, padrinho e primo: Rita, Mário e Gustavo, que sempre me receberam com amor e felicidade incondicional. Em especial à proximidade e afinidade que dividir uma jornada acadêmica proporcionou com minha madrinha, amo vocês. E às minhas vós que me amam a todo momento e me fazem um ser mais feliz.

Ao que de mais valioso me foi proporcionado por essa faculdade, minha atual e até o fim dos meus dias amada Ana Clara Marquete. Obrigado por enxergar um homem em mim e por fazê-lo sair cada vez mais ao passo que o menino que antes aqui habitava aos poucos vai jazendo. Você com quem tive o maior dos prazeres dividindo cada segundo da minha vida dentro e fora da graduação, obrigado por ser um exemplo de amor, respeito, segurança, resiliência, decisão, força, luta, aconchego e risadas. Mal posso esperar pelo resto de nossas vidas, meu amor. Obrigado pela mecha e por aquele sorriso.

À minha segunda família, obrigado por me aceitarem nela. Meu sogro e sogra Tiago e Elionai que me incentivam, torcem, respeitam, apoiam, amam e zelam. À tia sandra, tio Xande, Laís, Dona Tereza e seu Alaídes por me proporcionaram sempre amor, acolhimento, carinho, atenção e risadas.

Ao Pessa, que me fez sentir universitário, pelas risadas, curiosidades e se parecer (as vezes demais) comigo. Ao Lucy, o ser mais alegre e iluminado, obrigado pelo amor e abraços. Com essa luz, ao entrar na sala, você faz todo o lugar brilhar. Ao Aracy, exemplo de líder e amigo. Anseio ver aonde chegará.

Ao Núcleo Alquimia, que deu vida à graduação. Obrigado pelas personagens, lugares, momentos e, acima de tudo, pessoas. Por não fingir ser o que não é. Obrigado aos amigos verdadeiros que fiz na graduação, em especial Gabi e Lua. Aos membros da PCM, em especial Kauê, Rapchan, Theo, Matheus e Pedro Marco.

Ao professor Denis pela orientação e ensinamentos, e ao Marco pela agradável e divertida companhia, disponibilidade e zelar pela minha pesquisa a todo momento.

“O ontem é história, o amanhã é mistério, mas o hoje é uma dádiva e é por isso que se chama presente”

(Mestre Oogway)[1]

[1]***KUNG fu panda***. Direção: Mark Osborne e John Stevenson. Produção: Melissa Cobb. Estados Unidos: Paramount Pictures, 2008. 1 DVD.

RESUMO

A crescente industrialização e o uso intensivo de tecnologias modernas, como a agricultura de precisão e sistemas de irrigação avançados, têm trazido inúmeros benefícios para a sociedade, mas também têm gerado impactos ambientais significativos. Entre esses impactos, a poluição das águas é um dos mais preocupantes, afetando ecossistemas aquáticos e a saúde humana. A contaminação dos rios por nitritos, em particular, é um problema ambiental crítico, resultante principalmente do uso excessivo de fertilizantes agrícolas e efluentes domésticos e industriais. Esses compostos nitrogenados são intermediários na oxidação de amônia a nitrato e na redução de nitrato, contribuindo significativamente para a poluição das águas e eutrofização de corpos d'água.

Diante desse cenário, a busca por soluções sustentáveis para a remoção de nitritos das águas residuais tem se intensificado. Neste contexto, o projeto proposto envolve a preparação e caracterização de catalisadores eficientes para a redução de nitritos. Os materiais desenvolvidos consistem em nanocompósitos de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) decorados com nanopartículas de óxido de cobre (Cu_2O). Os suportes à base de GO serão preparados pelo método de Hummers modificado e por termo redução controlada em atmosfera de argônio. As nanopartículas de Cu_2O serão sintetizadas pelo método de Zhan. A ancoragem da fase catalítica nos diferentes suportes será feita em meio coloidal contendo fase catalítica e suporte, com posterior lavagem, centrifugação e liofilização.

A caracterização físico-química dos materiais será realizada por técnicas como Difração de Raios-X (DRX), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS – Espectroscopy by dispersive energy). A atividade catalítica frente à redução de nitritos e seu mecanismo serão avaliados pela técnica eletroquímica convencional de Voltametria Cíclica (CV – Ciclic Voltametry). Espera-se como resultado desse projeto uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais da reação e a influência das características dos suportes, a fim de melhorar a atividade catalítica frente à redução de nitritos.

Palavras-chave: Nitrito; Eletrocatálise; Grafeno; Nanopartículas.

ABSTRACT

Growing industrialization and the intensive use of modern technologies, such as precision agriculture and advanced irrigation systems, have brought numerous benefits to society, but have also generated significant environmental impacts. Among these impacts, water pollution is one of the most worrying, affecting aquatic ecosystems and human health. The contamination of rivers by nitrites, in particular, is a critical environmental problem, resulting mainly from the excessive use of agricultural fertilizers and domestic and industrial effluents. These nitrogen compounds are intermediates in the oxidation of ammonia to nitrate and in the reduction of nitrate, contributing significantly to water pollution and the eutrophication of water bodies.

Given this scenario, the search for sustainable solutions for removing nitrites from wastewater has intensified. In this context, the proposed project involves the preparation and characterization of efficient catalysts for nitrite reduction. The materials developed consist of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites decorated with copper oxide (Cu_2O) nanoparticles. The GO-based supports will be prepared by the modified Hummers method and by controlled thermal reduction in an argon atmosphere. The Cu_2O nanoparticles will be synthesized using the Zhan method. The catalytic phase will be anchored to the different supports in a colloidal medium containing the catalytic phase and the support, with subsequent washing, centrifugation and freeze-drying.

The physical-chemical characterization of the materials will be carried out using techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The catalytic activity in the reduction of nitrites and its mechanism will be evaluated using the conventional electrochemical technique of cyclic voltammetry (CV). The outcome of this project is expected to be a better understanding of the fundamental aspects of the reaction and the influence of the characteristics of the supports in order to improve the catalytic activity against nitrite reduction.

Keywords: Nitrite; Electrocatalysis; Graphene; Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural do GO e do rGO 16
Figura 2. Foto da solução verde-esmeralda de H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$ e Grafite macerado em balão do rotavapor. 25
Figura 3. Foto da solução magenta de H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$ e Grafite macerado após 24 horas no rotavapor em balão do rotavapor. 26
Figura 4. Foto da Solução vermelha de H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$ e Grafite macerado após rotavapor, homogeneizado em água Milli-Q (a.) e solução dourada após adição de H_2O_2 (b.) em béquer de 2L. 26
Figura 5. Foto da primeira lavagem do GO com GO precipitado de coloração terrosa (a.) e última (b.) lavagem do GO com GO precipitado de coloração terrosa escura em tubos falcon®. 27
Figura 6. Foto do GO Liofilizado no almofariz (a.) e macerado e armazenado em tubos eppendorf® (b.). 28
Figura 7. Foto, da esquerda para a direita, das soluções de L-ácido ascórbico, solução de $CuSO_4$, e solução de NaOH em balões volumétricos.....29
Figura 8. Foto das soluções de catalisadores após 20 horas e 30 minutos de agitação em erlenmeyers.....30
Figura 9. Foto dos catalisadores C1 com C1 precipitado (a.), C2 com C2 precipitado e parcialmente suspenso (b.) e C3 com C3 precipitado (c.) após lavagens em tubos falcon®. 31
Figura 10. Foto dos catalisadores C1, C2 e C3 macerados e armazenados em tubos eppendorfs®. 32
Figura 11. Difratograma de de raios X do suporte de GO. 33
Figura 12. DRX dos catalisadores C1 (a.), C2 (b.), C3(c.) e a interpolação das 3 leituras(d.). 34
Figura 13. MEV Solução Mãe (Nanocubos de Cu_2O). 35
Figura 14. MEV dos catalisadores C1 (a.), C2 (b.) e C3 (c.). 36
Figura 15. Porcentagem em massa de Cu no material. 37
Figura 16. Voltametrias cíclicas dos catalisadores C1 (a.), C2 (b.) e C3 (c.). 38

Figura 17. Diferença entre a corrente nos picos de potenciais negativos de cada catalisador. 39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de cada elemento nos materiais por EDS. 36
Tabela 2. Valores de corrente nos potenciais mais negativos de cada curva e a diferença entre eles. 39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA AMBIENTAL E A NECESSIDADE DE SOLUÇÕES SUSTENTÁVEIS 14

1.2. RELEVÂNCIA DA ELETROCATÁLISE E DA REDUÇÃO DE NITRITO 14

1.3. ÓXIDOS DE GRAFENO (GO) COMO SUPORTE CATALÍTICO 15

1.4. AS NANOPARTÍCULAS DE CU_2O COMO ELETROCATALISADORES 17

2. OBJETIVOS 17

2.1. OBJETIVO GERAL 17

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

3. JUSTIFICATIVAS 18

4. METODOLOGIA 19

4.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO) 19

4.2. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE CU_2O 22

4.3. ANCORAGEM DO CU_2O E SÍNTESE DOS CATALISADORES 22

4.4. METODOLOGIA ANALÍTICA 23

4.4.1. Caracterização das propriedades físico-químicas 23

4.4.2. Caracterização eletroquímica 23

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 24

5.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO) 24

5.2. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE CU_2O 29

5.3. ANCORAGEM DO CU_2O E SÍNTESE DOS CATALISADORES 30

5.4. CARACTERIZAÇÃO DO GO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 32

5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 34

5.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES POR MEV E EDS 35

5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES POR VOLTAMETRIA CÍCLICA 37

6. CONCLUSÃO 40

7. REFERÊNCIAS 41

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização do Problema Ambiental e a Necessidade de Soluções Sustentáveis

A crescente industrialização e o uso intensivo de tecnologias agrícolas modernas, como a agricultura de precisão, têm trazido benefícios significativos para a sociedade, mas também causam impactos ambientais alarmantes. Entre esses impactos, a poluição das águas destaca-se como um dos mais preocupantes, devido à contaminação de corpos d'água por compostos nitrogenados, especialmente nitritos (NO_2^-). A presença elevada de nitrito em sistemas aquáticos é geralmente decorrente do uso excessivo de fertilizantes e da liberação de efluentes domésticos e industriais, processos que introduzem quantidades consideráveis de compostos nitrogenados nos ecossistemas[1].

A presença de nitrito nas águas não apenas representa um risco ambiental, mas também uma ameaça direta à saúde humana. Esse composto é tóxico para diversos organismos e pode contribuir para o fenômeno da eutrofização, que causa um desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, resultando na proliferação excessiva de algas e na consequente redução do oxigênio disponível[2]. Em humanos, a ingestão de água contaminada por nitratos e nitritos pode ser nociva e gerar doenças como a metemoglobinemia, uma condição em que a capacidade de transporte de oxigênio pelo sangue é reduzida[3]. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos eficientes e sustentáveis para a remoção de nitritos das águas é uma prioridade na ciência ambiental.

Além dos riscos ambientais, a exposição contínua e o consumo de nitritos e nitritos representam riscos potenciais para a saúde humana. Sob certas condições, como a acidez do estômago, os nitratos podem ser convertidos em nitrosaminas, compostos com potencial carcinogênico, associados a tumores do esôfago, estômago e cólon. Por essa razão, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu limites máximos para a ingestão de nitrato e nitrito para reduzir esses riscos à saúde[4].

1.2. Relevância da Eletrocatálise e da Redução de Nitrito

A redução eletroquímica de nitrito surge como uma abordagem promissora para a remediação ambiental, pois permite o tratamento direto de águas contaminadas, sem a necessidade de reagentes químicos adicionais, o que a torna uma opção economicamente e ecologicamente vantajosa. Nesse processo, o NO_2^- convertido em produtos menos prejudiciais, como nitrogênio molecular (equação 1), Óxido Nítrico (equação 2), óxido nitroso (equação 3), hidroxilamônio (equação 4) e amônio (equação 5).

Equação 1: Redução de nitrito a nitrogênio molecular (N_2):[5]

$$2NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow N_2 + 4H_2O$$

Equação 2: Redução de nitrito a óxido nítrico (NO):[5]

$$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$$

Equação 3: Redução de nitrito a óxido nítroso (N_2O):[5]

$$2NO_2^- + 6H^+ + 4e^- \rightarrow N_2O + 3H_2O$$

Equação 4: Redução de nitrito a hidroxilamônio (NH_3OH^+):[5]

$$NO_2^- + 6H^+ + 4e^- \rightarrow NH_3OH^+ + H_2O$$

Equação 5: Redução de nitrito a amônio (NH_4^+):[5]

$$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O$$

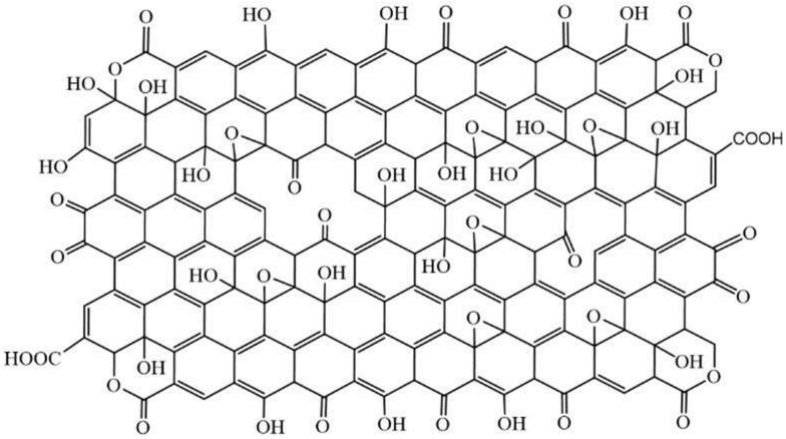
Entre essas reações, a conversão de nitrito em nitrogênio molecular (equação 1) é a preferencial, pois minimiza a formação de subprodutos. No entanto, a ocorrência de reações secundárias e a produção de intermediários menos desejáveis são comuns. A seletividade da reação depende das propriedades do eletrocatalisador, que deve ser capaz de promover a redução seletiva de nitrito enquanto inibe reações competitivas, como a reação de evolução de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*), que compete diretamente com o processo nos mesmos sítios catalíticos[6].

1.3. Óxidos de Grafeno (GO) como suporte catalítico

A busca por catalisadores eficientes para a redução seletiva de nitrito tem incentivado o uso de suportes que aprimoram a estabilidade e a atividade dos catalisadores. Nesse contexto, o óxido de grafeno (GO) e suas variantes reduzidas (rGO) vêm ganhando destaque devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais[7]. O grafeno, constituído por camadas de átomos de carbono isoladas do grafite, possui uma estrutura hexagonal monolítica e características excepcionais, como alta mobilidade eletrônica, estabilidade química e transparência óptica[8]. Essas propriedades tornam o GO e o rGO materiais promissores para a formação de nanocompósitos catalíticos, especialmente devido à presença de grupos oxigenados em sua superfície[9].

A superfície do GO e do rGO é rica em grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas, epóxidos e ácidos carboxílicos como pode ser visto na figura 1.

Figura 1. Representação estrutural do GO e do rGO



Fonte: TARCAN, R. *et al*.[8].

Estes grupos funcionais exemplificados na figura 1 são os responsáveis por facilitar a ancoragem de partículas catalíticas e permitem modificações estruturais que influenciam diretamente a reatividade e a seletividade dos catalisadores. Esses materiais apresentam átomos de carbono com configuração sp^2, o que confere uma estrutura planar e uma alta estabilidade mecânica[10]. A presença de orbitais p perpendiculares gera bandas de condução e valência que possibilitam fenômenos de condução eletrônica, fundamentais para aplicações eletroquímicas.

Para obter rGO com propriedades específicas, o GO é submetido a tratamento térmico controlado. No presente trabalho, o GO foi reduzido em atmosfera de argônio

a 250 °C por 1 hora, o que permite uma modificação seletiva da estrutura e dos grupos oxigenados, ajustando as propriedades do rGO de acordo com as necessidades do catalisador. Esse processo de redução térmica oferece uma maneira eficiente de controlar a interação metal-suporte e, assim, otimizar a atividade catalítica do sistema frente a reações de interesse ambiental, como a redução de nitrito[11]

1.4. As Nanopartículas de Cu_2O como Eletrocatalisadores

As nanopartículas de óxido de cobre (Cu_2O) têm despertado interesse como materiais eletrocatalíticos por ser um semicondutor com propriedades únicas, possui uma baixa energia de sobrepotencial e é eficiente na promoção de reações eletroquímicas seletivas. Além disso, a sua morfologia, que pode ser ajustada para formas específicas como nanocubos, permite uma interação otimizada com o suporte catalítico, potencializando o desempenho catalítico[12].

O uso de Cu_2O em combinação com suportes como o óxido de grafeno reduzido (rGO) possibilita a criação de catalisadores que aliam as propriedades de ambos os materiais, promovendo uma elevada estabilidade e eficiência. A combinação de Cu_2O e rGO pode resultar em interações sinérgicas que aumentam a atividade catalítica e permitem uma melhor distribuição das nanopartículas sobre o suporte, otimizando a exposição de sítios ativos[13].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é a preparação e caracterização de eletrocatalisadores de Cu_2O nanoparticulados suportados em óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), utilizando condições controladas de temperatura e tempo de redução. Esses materiais têm potencial para aplicações na eletrocatálise da redução de nitrito em meio aquoso, com foco na eficiência e seletividade da conversão para minimizar a formação de subprodutos indesejáveis. O desenvolvimento desses catalisadores visa contribuir para tecnologias sustentáveis de tratamento de águas contaminadas.

2.2. Objetivos específicos

Para atender ao objetivo geral, este trabalho buscará alcançar os seguintes objetivos específicos:

- **Avaliar a atividade catalítica** dos eletrocatalisadores desenvolvidos frente à reação de redução de nitrito, determinando a eficiência de conversão e a seletividade para produtos desejáveis, como o nitrogênio molecular (N_2) e o amônio (NH_4^+) por meio de CV.
- **Caracterizar as propriedades físico-químicas** dos materiais sintetizados por meio de DRX, MEV e EDS. Essas técnicas permitirão investigar aspectos como morfologia, estrutura cristalina e composição química dos catalisadores.
- **Investigar a interação metal-suporte** nos catalisadores com GO e rGO, buscando compreender como essa interação influencia o mecanismo de redução de nitrito e o desempenho eletrocatalítico.
- **Otimizar as condições de síntese** e preparação do suporte e do metal para otimizar a estabilidade e a durabilidade dos catalisadores durante a eletrocatálise.

3. JUSTIFICATIVAS

A presença de nitritos (NO_2^-) em corpos hídricos representa um sério problema ambiental e de saúde pública, devido à sua toxicidade e potencial para formar compostos carcinogênicos, como as nitrosaminas[4]. Métodos eficazes para a remoção de nitritos são essenciais para garantir a qualidade da água e proteger a saúde humana e para isso os estudos sobre nitrito e o monitoramento das fontes de água devem ser incentivados.

Porém nota-se na literatura uma escassez de estudos sobre nitritos em relação aos nitratos, revelando uma problemática científica e ambiental significativa. Embora os nitritos apresentem menor concentração e estabilidade no ambiente, seu elevado potencial tóxico e os riscos diretos à saúde humana, como a metemoglobinemia, tornam sua negligência preocupante. Esse cenário evidencia uma falha na priorização de pesquisas, que muitas vezes favorecem compostos mais abundantes ou estáveis,

como os nitratos, em detrimento de substâncias igualmente críticas. A ausência de dados robustos sobre nitritos limita a capacidade de desenvolver estratégias eficazes para sua detecção, controle e mitigação, comprometendo a gestão ambiental e a saúde pública[14].

Neste contexto, materiais nanoestruturados têm se mostrado promissores na reação de redução do nitrito, proporcionando melhorias de processos eletroquímicos devido à sua alta área superficial e propriedades eletrônicas únicas. O óxido de grafeno reduzido (rGO) é especialmente atrativo como suporte para catalisadores, pois combina excelente condutividade elétrica com a capacidade de dispersar nanopartículas metálicas[15]. A funcionalização do rGO com nanopartículas de óxido de cobre (Cu_2O) pode resultar em materiais com propriedades eletrocatalíticas aprimoradas para a redução de nitrito.

Estudos indicam que a combinação de rGO e Cu_2O pode aumentar significativamente a eficiência na redução eletroquímica de nitrito, devido à sinergia entre o suporte condutor e as propriedades catalíticas do óxido de cobre. Além disso, compreender como as condições de síntese e os tratamentos térmicos afetam a estrutura e a atividade desses materiais é crucial para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e sustentáveis.

Portanto, este trabalho é justificado pela necessidade de desenvolver novos materiais catalíticos baseados em rGO e Cu_2O, capazes de promover a redução eficaz de nitrito em ambientes aquáticos. A pesquisa contribuirá para o avanço de tecnologias de tratamento de água, alinhando-se aos esforços globais de proteção ambiental e saúde pública.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do método de Marcano *et al.*[16], modificado por Ranjan *et al.*[17], utilizando grafite e $KMnO_4$ como materiais de partida. Eles foram misturados em uma solução de H_2SO_4 e H_3PO_4 concentrados e levados para um evaporador rotatório que manteve a temperatura constante e agitação. Após a adição de H_2O_2 e água ultrapura, o sólido foi separado por centrifugações e lavado

com água ultrapura, solução aquosa de ácido clorídrico e etanol.

Para preservar as características do óxido de grafeno (GO) após as lavagens, utilizou-se o processo de liofilização, realizado a uma temperatura de -50 ºC e uma pressão de -712 mmHg. A liofilização é um método de secagem a frio que remove a água do material sem que ele passe pelo estado líquido, preservando a estrutura e as propriedades do composto.

O princípio da liofilização envolve o congelamento inicial do material (feito em ultrafreezer), seguido pela aplicação de uma pressão reduzida para promover a sublimação, em que o gelo passa diretamente do estado sólido para o vapor. Esse processo evita o colapso da estrutura do material, mantendo sua integridade física e química. A liofilização é especialmente vantajosa para materiais sensíveis ao calor, como o GO, pois garante que o material final esteja em uma forma pura e estável, sem contaminação por umidade, facilitando o armazenamento e o uso em experimentos subsequentes.

Inicialmente, foram pesados 6,0000 g de permanganato de potássio em pó ($KMnO_4$) e 1,000 g de grafite em flakes em um tubo falcon®. Essa mistura foi macerada em um almofariz até que se tornasse homogênea com os flakes de grafite em tamanhos menores. Foram preparados 4 gelos de água ultrapura com 100 ml cada e 6 gelos de água comum.

No primeiro dia de síntese, foram transferidos 13,3 ml de H_3PO_4 e 120 ml de H_2SO_4 no Erlenmeyer em banho de gelo a 5 ºC. A transferência deve ser feita nesta ordem: H_3PO_4 e em seguida H_2SO_4. O pó macerado de $KMnO_4$ com grafite foi transferido para o balão do rotavapor e o conteúdo de H_3PO_4 + H_2SO_4 do Erlenmeyer foi vertido cuidadosamente no balão sob agitação magnética.

O conteúdo do balão foi homogeneizado com agitação magnética por volta de 10 minutos. Logo após, o balão foi colocado no rotavapor e preso com abraçadeiras de poliamida (“enforca gato”). Ainda não submerso na água do banho, o aparelho foi colocado na rotação de 120 RPM. A temperatura do banho inicialmente foi de 30 °C e elevada gradualmente até 65 °C, o balão foi submerso na água do banho gradativamente. Assim que a temperatura de 65 °C for atingida, o tempo de síntese foi de 24 horas com rotação de 120 RPM. Foi necessário selar com papel filme o banho do rotavapor para controlar a evaporação da água. O nível da água foi ajustado durante a noite para que o balão continuasse submerso.

Após o final das 24 horas de síntese, o balão foi levantado do banho ainda girando a 120 RPM e resfriado até temperatura ambiente. O conteúdo do balão do rotavapor foi então transferido para um béquer de 2 L e adicionado 4 gelos de água ultrapura (400 ml ao todo), sendo homogeneizado com a bagueta de vidro até que todo o gelo derretesse, Depois do líquido homogeneizado, adicionou-se 7 ml de H_2O_2 35% Após 5 minutos, adicionou-se 200 ml de água ultrapura, o conteúdo foi deixado em repouso por 1 hora vedado com papel filme com alguns furos.

O conteúdo alaranjado foi centrifugado em 4 tubos falcon®, com aproximadamente 35 ml da solução por tubo a 10000 RPM por 15 minutos, sendo necessárias 6 centrifugações para que todo o material do Erlenmeyer fosse centrifugado. O sobrenadante foi descartado e o material foi coletado.

Após cada centrifugação, o sobrenadante foi descartado e o GO (gelatinoso) transferido para um Erlenmeyer de 500 ml com água Milli-Q (até 10~15 ml) e vortex para retirar o sólido do fundo do tubo. Esta etapa impede que o GO solidifique no fundo, assim como impede que o sólido centrifugado entre em contato com a sujeira da solução original novamente. O procedimento foi repetido até que todo o conteúdo do béquer tenha sido centrifugado e restar apenas sólido no fundo dos tubos.

Em seguida, o conteúdo dos tubos foi lavado com água ultrapura (4 vezes), ácido clorídrico 30% (3 vezes), etanol (3 vezes), e finalmente com água ultrapura novamente (3 vezes). Em todas as lavagens foi repetido o procedimento seguinte procedimento: o tubo é preenchido até 15 ml e agitado com um vórtex mixer para que o sólido seja ressuspendido, em seguida adicionado mais solvente até no máximo 30 ml. O tubo é então centrifugado a 10000 RPM por 10 minutos.

Terminada as lavagens, a massa final nos tubos foi preenchida com água ultrapura até cobrir todo o sólido e colocada em um ultrafreezer até congelar totalmente. Em seguida, a massa foi liofilizada (em torno de 3 a 4 dias para o processo).

Após liofilizada, a massa seca foi macerada até um pó fino e pesada. Após macerado, o conteúdo foi armazenado em um tubo fechado com tampa, de preferência um tubo tipo eppendorf®. Caso contrário, o material poderá ser contaminado.

O rGO foi preparado usando o GO previamente sintetizado, para isso foram pesados 0,2508 g de GO que foi aquecido à 250 °C e permaneceu nessa temperatura por uma hora em atmosfera de argônio. Passado o tempo o material foi coletado e

armazenado em eppendorf®.

4.2. Síntese das nanopartículas de Cu_2O

As nanopartículas de Cu_2O com tamanho de ~29 nm foram sintetizadas pelo método de Zhan *et. al.*[18] Foram utilizadas solução de 50 ml 1 M de NaOH, solução de 25 ml 0,1 M de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 . 5H_2O$), usado como precursor de Cu_2O, e solução de 25 ml 0,25 M de L-ácido ascórbico. Para isso foram pesadas nos respectivos balões volumétricos 1,9851 g de NaOH em pérolas, 0,6240 g de $CuSO_4$ em pó e 1,1013 g de L-ácido ascórbico em pó e completado o volume com água, sendo este último tendo de ser preparado pouco tempo antes da reação.

Após preparadas as soluções foi-se adicionado 366 ml de água a um erlenmeyer de 500 ml e, sob agitação constante de um agitador magnético, foram adicionados em ordem 4 ml de solução de $CuSO_4$ 0,1 M, 14 ml de solução de NaOH 1 M e após 10 segundos 16 ml de solução de L-ácido ascórbico 0,25 M.

Passados 13 minutos a agitação foi desligada e a solução centrifugada. O sobrenadante foi descartado e a solução foi lavada 3 vezes com solução de etanol aquoso (1:1) e 2 vezes com etanol. O precipitado foi armazenado em álcool isopropílico (isopropanol) no freezer.

4.3. Ancoragem do Cu_2O e Síntese dos Catalisadores

Para este projeto foram sintetizados 3 catalisadores diferentes mantendo a proporção 90% de suporte e 10% de metal, o primeiro catalisador (C1) foi composto pelas nanopartículas de Cu_2O ancoradas em GO, o segundo catalisador (C2) será composto pelas nanopartículas de Cu_2O ancoradas em rGO e o terceiro catalisador (C3) será composto pelas nanopartículas de Cu_2O ancoradas em GO que será submetido ao tratamento térmico de 200 ºC por uma hora em atmosfera de argônio para formar rGO.

Para manter a proporção, os catalisadores C1, C2 e C3 devem conter cada um 7 mg de Cu_2O. O catalisador C1 deve conter 63 mg de GO, C2 deve conter 63 mg de rGO e C3 deve conter 78,75 mg de GO (prevendo uma perda de 20% em massa no processo de tratamento térmico).

Para que os 3 catalisadores tenham 7 mg de Cu_2O, todo o metal armazenado foi diluído em um balão de 50 ml, completando o volume com isopropanol (solução mãe) e desta foram coletados 13 ml em um Balão de 50ml e o volume foi ajustado com isopropanol. Este processo foi repetido mais duas vezes. As respectivas massas de GO e rGO foram pesadas e armazenadas.

Foram separados 3 erlenmeyers de 250 ml e dentro deles foram despejadas as soluções de Cu_2O e colocadas em agitação magnética. Após isso foram vertidos dentro dos erlemeyers as respectivas massas dos materiais de suporte, adicionados 50 ml de isopropanol e deixado em agitação durante 20 horas e 30 minutos.

Após terminar a agitação, cada solução suporte foi colocado em 3 tubos falcon® totalizando 2 tubos com 35 ml e um com 30 ml para cada solução para que sejam centrifugadas.

Após centrifugadas a primeira vez e descartado o sobrenadante, o conteúdo dos tubos foi lavado com água ultrapura e depois de centrifugado e descartado o sobrenadante, foi-se ressuspendido e congelado para a liofilização.

4.4. Metodologia Analítica

4.4.1. Caracterização das propriedades físico-químicas

Os materiais preparados serão caracterizados por difração de raios X (DRX) para avaliar a cristalinidade e estrutura das partículas obtidas e microscopia de transmissão eletrônica (TEM) será realizada para avaliar a qualidade da ancoragem, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas.

4.4.2. Caracterização eletroquímica

Os eletrocatalisadores preparados foram caracterizados eletroquimicamente utilizando um potenciostato-galvanostato convencional. Uma suspensão do eletrocatalisador será preparada adicionando uma quantidade do pó a uma solução de Nafion® em isopropanol. Um pequeno volume dessa suspensão será então adicionado na forma de uma camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo polido com alumina 0,3 μm. A célula eletroquímica será do tipo convencional de três

compartimentos, com eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) como referência. Todas as medidas serão realizadas em pressão e temperatura ambientes em soluções saturadas com nitrogênio ou argônio. A atividade catalítica frente à reação de redução de nitrito sobre os materiais preparados será avaliada em meio ácido e alcalino por meio de voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria, em eletrodo convencional e disco-anel rotatório (RRDE).

Para realizar as leituras foi-se primeiro feito uma leitura no branco, sendo esse uma solução de H_2SO_4 0,5 M e após isso a célula foi lavada e foi adicionado 100 ml de solução Na_2SO_4 0,1 M na célula eletroquímica onde foi aplicada uma polarização de -0,1 V por 15 segundos. A voltametria cíclica (CV) foi iniciada a 50 mv/s de -1,4 V até -0,1 V, sem $NaNO_2$ durante 4 ciclos rotacionando e borbulhando argônio na solução para que ela se desoxigene e com um 5º ciclo com o eletrodo aquiescente.

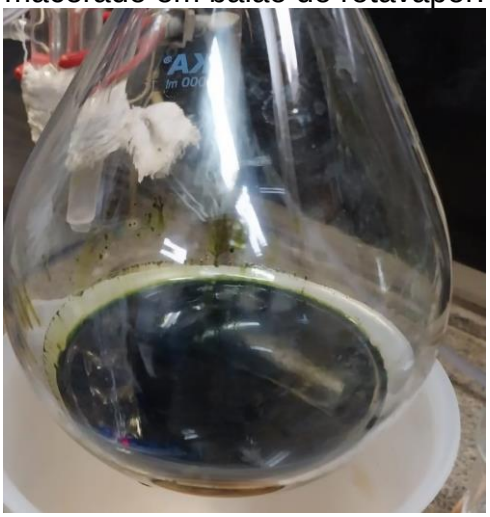
Após isso foi-se adicionado quantitativamente 0,06899 g de $NaNO_2$, o eletrodo foi colocado à 1200 RPM enquanto borbulha argônio por 5 minutos. As características da CV foram as mesmas explicitadas acima, porém com o sal adicionado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

Seguindo a metodologia explicitada no tópico 4.1. deste trabalho, após a adição da solução de H_3PO_4 + H_2SO_4 à mistura de H_3PO_4 e Grafite flakes macerado, a solução adquiriu uma coloração verde esmeralda escurecida.

Figura 2. Foto da solução verde-esmeralda de H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$ e Grafite macerado em balão do rotavapor.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Essa coloração indica a presença de $KMnO_4$ em uma etapa intermediária de oxidação do grafite, antes da formação do óxido de grafeno. A cor verde escura pode ser atribuída à formação de complexos de manganês em estados de oxidação reduzidos, como o Mn(VI), que é um intermediário comum no processo de oxidação do grafite na metodologia de Hummers[19]. Esse fenômeno cromático é frequentemente observado em reações de oxidação com permanganato, sugerindo que o processo de oxidação está em andamento e aproximando-se da fase de formação do óxido de grafeno.

Passadas as 24 horas no rotovapor, a solução coloração magenta escuro e se tornou mais espessa. A transição de cor de verde para magenta durante a oxidação do grafite com $KMnO_4$ ocorre devido à redução gradual dos estados de oxidação do manganês. Inicialmente, a formação de complexos de Mn(VI) gera a coloração verde. Após 24 horas no rotavapor, a reação é intensificada pelo aquecimento e agitação, promovendo a redução de Mn(VI) para Mn(IV) e Mn(III), responsáveis pela cor magenta observada. Esse tempo de reação prolongado é essencial para completar a oxidação do grafite[19].

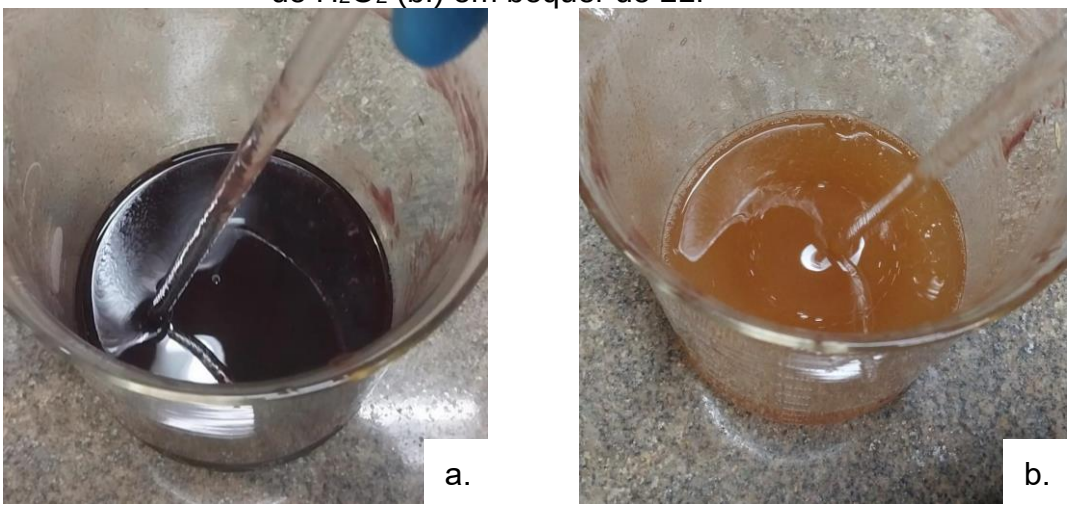
Figura 3. Foto da solução magenta de H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$ e Grafite macerado após 24 horas no rotavapor em balão do rotavapor.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Após a homogeneização com água Milli-Q do gelo derretido, a solução adquire uma coloração vermelha intensa. Essa cor é um indicativo de um estágio intermediário na síntese do óxido de grafeno, onde o grafite já passou por oxidação significativa, mas ainda não atingiu completamente o estado final de GO.

Figura 4. Foto da Solução vermelha de H_3PO_4, H_2SO_4, $KMnO_4$ e Grafite macerado após rotavapor, homogeneizado em água Milli-Q (a.) e solução dourada após adição de H_2O_2 (b.) em béquer de 2L.



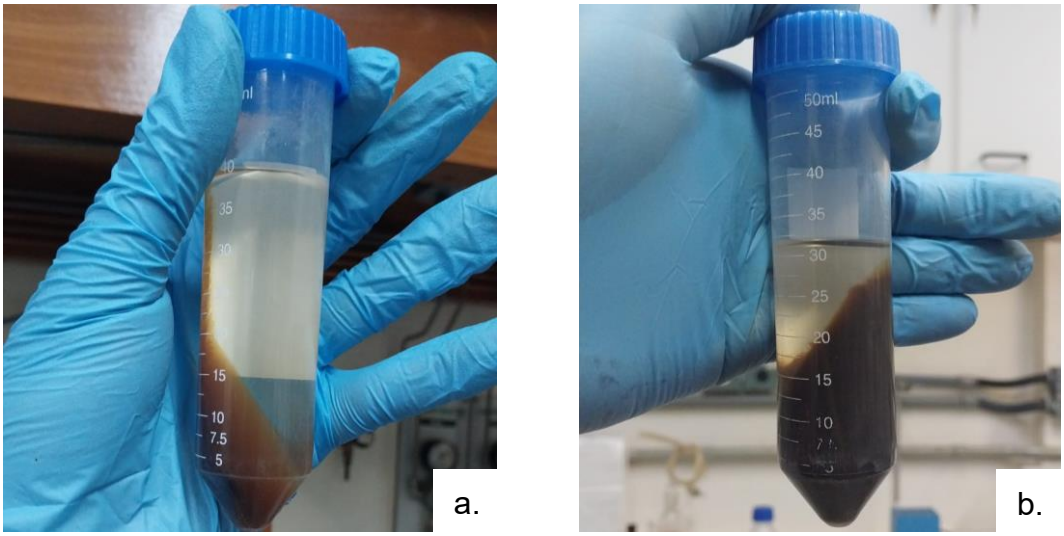
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Após a adição de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) a solução muda de vermelho (figura 4.a.) para uma coloração amarelo-ouro (figura 4.b.). Esse tom é característico da presença de óxido de grafeno (GO) disperso na solução. O H_2O_2 atua para remover

o excesso de $KMnO_4$ e outros intermediários de manganês, completando o processo de oxidação e garantindo a formação do GO. Essa coloração amarelo-ouro indica que a síntese foi bem-sucedida, resultando na presença de GO na solução.

O material apresentou boa capacidade de separação, se solubilizando pouco nos reagentes utilizados para lavagem e decantando boa parte de sua massa em todas as centrifugações.

Figura 5. Foto da primeira lavagem do GO com GO precipitado de coloração terrosa (a.) e última (b.) lavagem do GO com GO precipitado de coloração terrosa escura em tubos falcon®.



a. b.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Após as etapas de lavagem, observou-se um escurecimento progressivo do óxido de grafeno (GO). Esse fenômeno é característico do processo de purificação do GO, onde o material inicialmente possui uma coloração amarela ou marrom-clara devido à presença de grupos oxigenados e resíduos ácidos. Durante as lavagens sucessivas, diferentes reagentes desempenham papéis específicos na remoção de impurezas e agentes oxidantes residuais.

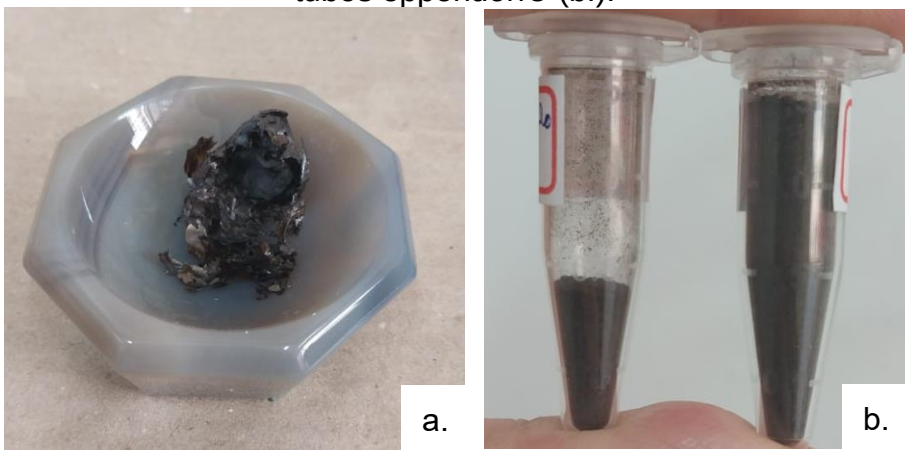
No processo de purificação, as lavagens com ácido clorídrico 30% são as mais responsáveis pela remoção dos grupos oxigenados residuais, especialmente epóxidos e hidroxilas que ainda podem estar presentes na estrutura do GO. A acidez do HCl promove a protonação e a dissolução de espécies remanescentes que contribuem para a coloração inicial mais clara. As lavagens com etanol auxiliam na remoção de contaminantes orgânicos e subprodutos solúveis que possam estar

presentes, reduzindo a quantidade de resíduos adsorvidos.

À medida que os grupos oxigenados são removidos e o material é purificado, o GO adquire uma coloração marrom-escura, indicando uma maior concentração e homogeneidade estrutural. Esse escurecimento, resultado da eliminação de impurezas e da redução de grupos oxigenados, sugere que o material está em um estado purificado e pronto para aplicações subsequentes.

Após a liofilização, o GO presentou uma aparência sólida, laminar e densa, como ilustrado na figura 6.a.. Essa textura seca e compacta indica que o processo de remoção de umidade foi bem-sucedido, preservando a integridade do material. A forma fragmentada obtida pela posterior maceração facilita o manuseio, armazenamento e posterior dispersão do GO, aspectos cruciais para aplicações que requerem alta área superficial e uma dispersão homogênea. A ausência de umidade e a estabilidade física são importantes para garantir a qualidade e o desempenho do material em experimentos subsequentes.

Figura 6. Foto do GO Liofilizado no almofariz (a.) e macerado e armazenado em tubos eppendorf® (b.).



a. b.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

A amostra foi macerada e armazenada em tubos eppendorf®, facilitando seu manuseio e preservação (figura 6.b.). A quantidade final obtida foi de 1,1606 g de GO, representando um considerável rendimento para o processo de síntese. A coloração terrosa reflete a remoção bem-sucedida de impurezas e a preservação dos grupos oxigenados residuais, mantendo o material em uma forma adequada para futuras aplicações.

5.2. Síntese das nanopartículas de Cu_2O

Figura 7. Foto, da esquerda para a direita, das soluções de L-ácido ascórbico, solução de $CuSO_4$, e solução de NaOH em balões volumétricos.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Após a adição da solução de NaOH à solução de $CuSO_4$, a coloração azulada observada é atribuída à formação de hidróxido de cobre [$Cu(OH)_2$], que marca o início do processo de nucleação de partículas de cobre. Essa coloração é característica da formação inicial de complexos de cobre em solução alcalina.

Com a adição subsequente da solução de L-ácido ascórbico, ocorre uma mudança de cor para verde. Essa mudança é um indicativo do estado de oxidação intermediário, onde o $Cu(OH)_2$ começa a ser reduzido, e o cobre passa por um processo de transição, formando intermediários como o Cu(I). A solução de L-ácido ascórbico, que é amarelada, misturada ao azul da solução anterior, resulta temporariamente em uma coloração esverdeada.

Após alguns segundos, a solução passa de verde para amarelo devido à redução contínua dos íons de cobre pela ação do L-ácido ascórbico, que atua como agente redutor, convertendo os íons Cu(II) à Cu(I) e levando à formação de nanopartículas de Cu_2O[18]. Com o aumento dos núcleos de cobre na amostra, a turbidez da solução se intensifica, o que é consistente com o crescimento das nanopartículas em solução.

Esse processo sequencial, incluindo a ordem e o tempo de adição das soluções, foi seguido conforme descrito por Zhan *et. al.*[18], resultando na obtenção de nanopartículas uniformes de Cu_2O. Após a síntese, a solução foi centrifugada para separar as partículas formadas, seguidas por lavagens com uma mistura de etanol e água Milli-Q (1:1) e, posteriormente, apenas com etanol. O precipitado final foi armazenado em isopropanol, garantindo a estabilidade do material para futuras caracterizações.

5.3. Ancoragem do Cu_2O e Síntese dos Catalisadores

As três soluções dos catalisadores apresentaram uma coloração semelhante após 20 horas e 30 minutos de agitação contínua, indicando uma boa dispersão das nanopartículas nos suportes de GO e rGO. A coloração das suspensões variou de marrom claro a escuro, conforme ilustrado na Figura 8, o que sugere uma interação eficaz entre as nanopartículas de cobre e os suportes de óxido de grafeno.

Figura 8. Foto das soluções de catalisadores após 20 horas e 30 minutos de agitação em erlenmeyers.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

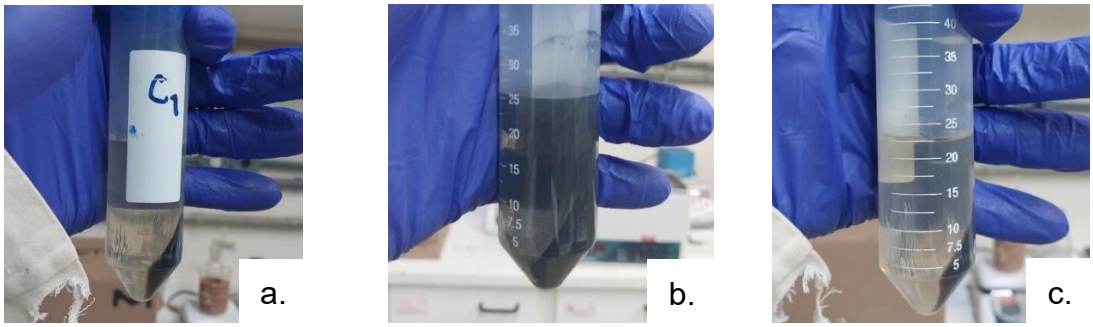
Após o longo período de agitação, observou-se que a maior parte do sólido foi solubilizada, resultando em uma dispersão homogênea. Essa homogeneidade é fundamental para a eficiência catalítica, uma vez que assegura uma alta área de contato entre o Cu_2O e o meio reacional, aumentando o número de sítios ativos disponíveis para reações catalíticas.

As diferenças sutis de coloração entre as amostras podem refletir variações na quantidade de Cu_2O ancorado ou pequenas diferenças na interação entre o suporte e as nanopartículas, dependendo do grau de oxidação e redução do suporte (GO ou rGO).

Essa variação cromática pode influenciar as propriedades eletrocatalíticas dos materiais, sendo um aspecto a ser avaliado nas etapas experimentais subsequentes.

As soluções dos catalisadores foram então centrifugadas para coletar os catalisadores e preparar para a liofilização.

Figura 9. Foto dos catalisadores C1 com C1 precipitado (a.), C2 com C2 precipitado e parcialmente suspenso (b.) e C3 com C3 precipitado (c.) após lavagens em tubos falcon®.



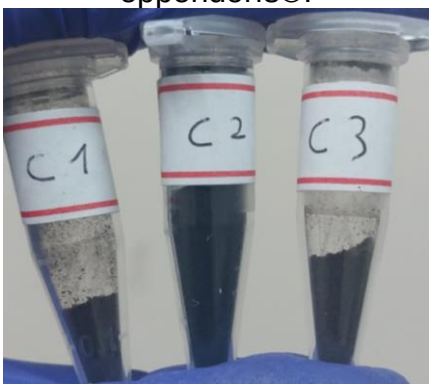
a. b. c.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Após as lavagens o C2 (figura 9.b.) apresentou maior solubilidade na água ultrapura do que o C1 (figura 9.a.) e o C3 (figura 9.c.).

Após 48h de liofilização o catalisador C2 estava na forma de pó, e os catalisadores C1 e C3 apresentaram aparência esponjosa, indicando ser necessário mais tempo na liofilização. Passadas outras 48h o material agora com aparência mais seca foi macerado e pesado.

Figura 10. Foto dos catalisadores C1, C2 e C3 macerados e armazenados em tubos eppendorfs®.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Foi-se obtido 50,2 mg de C1, 49,2 mg de C2 e 60,5 mg de C3.

5.4. Caracterização do GO por difração de raios-x (DRX)

A difração de raios X é um método utilizado para se obter dados referentes à estrutura cristalina do material. Neste caso o GO apresenta picos típicos no raio X[20] e após sua redução à óxido de grafeno é esperado ver um deslocamento do pico para a direita, indicando um espaçamento menor entre as camadas do material (consequência da redução de grupos oxigenados entre elas).

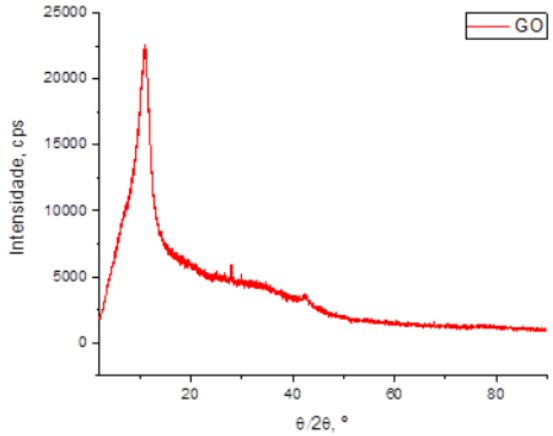
Os picos de difração tendem a se alargar à medida que os cristalitos diminuem de tamanho até atingirem a escala nanométrica. A equação de Scherrer (equação 6), que relaciona a largura do pico na metade de sua altura (β) em um ângulo particular (θ) ao tamanho dos domínios cristalinos (D), é usada para quantificar essa ampliação. A forma dos domínios cristalinos pode afetar a constante de Scherrer (κ), que geralmente se acredita ser 0,91. Dependendo do tipo de radiação empregada, o comprimento de onda (λ) dos raios X também afeta a análise. Desde que a forma da amostra seja aproximadamente esférica e uniforme, cada pico de difração pode ser analisado independentemente para fornecer uma avaliação confiável do tamanho do cristalito.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6)$$

A forma dos domínios cristalinos pode causar variações na constante de Scherrer, κ, que pode ser considerada como 0,91. O tipo de raios X empregados determina o comprimento de onda (λ), que é uma constante. Desde que a amostra possa ser morfologicamente aproximada a partículas esféricas homogêneas[21], cada pico pode ser avaliado separadamente e deve resultar em um tamanho de domínio cristalino consistente.

O difratograma de raios X adquirido para a síntese do suporte GO pode ser visto abaixo. O difratômetro foi utilizado para realizar os estudos para ângulos entre 2θ = 2 ° e 2θ = 90 ° com um comprimento de onda de radiação incidente de 1,5406 Å (Cu-Kα) com um passo de varredura de 0,02 e uma velocidade de varredura de 5 °/min.

Figura 11. Difratograma de de raios X do suporte de GO.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Como previamente documentado na literatura[20], os difratogramas de raios X exibiram um perfil típico. Como a conversão de grafite em óxido de grafeno não é 100%, podemos primeiro ver o pico em 2θ = 26,5 ° desaparecendo e o pico em 2θ = 54,6 ° diminuindo. Essas mudanças podem ser atribuídas à contaminação por grafite residual. Esses picos, que correspondem aos planos (002)[22] e (004)[21], respectivamente, são típicos do grafite. A eficiência da reação de oxidação é confirmada pela observação de que, após o processo de oxidação, encontra-se apenas um pico do plano 002 a 2θ = 10 °. Isso ocorre porque a inserção de grupos oxigênio faz com que a distância interplanar das folhas de grafeno aumente,

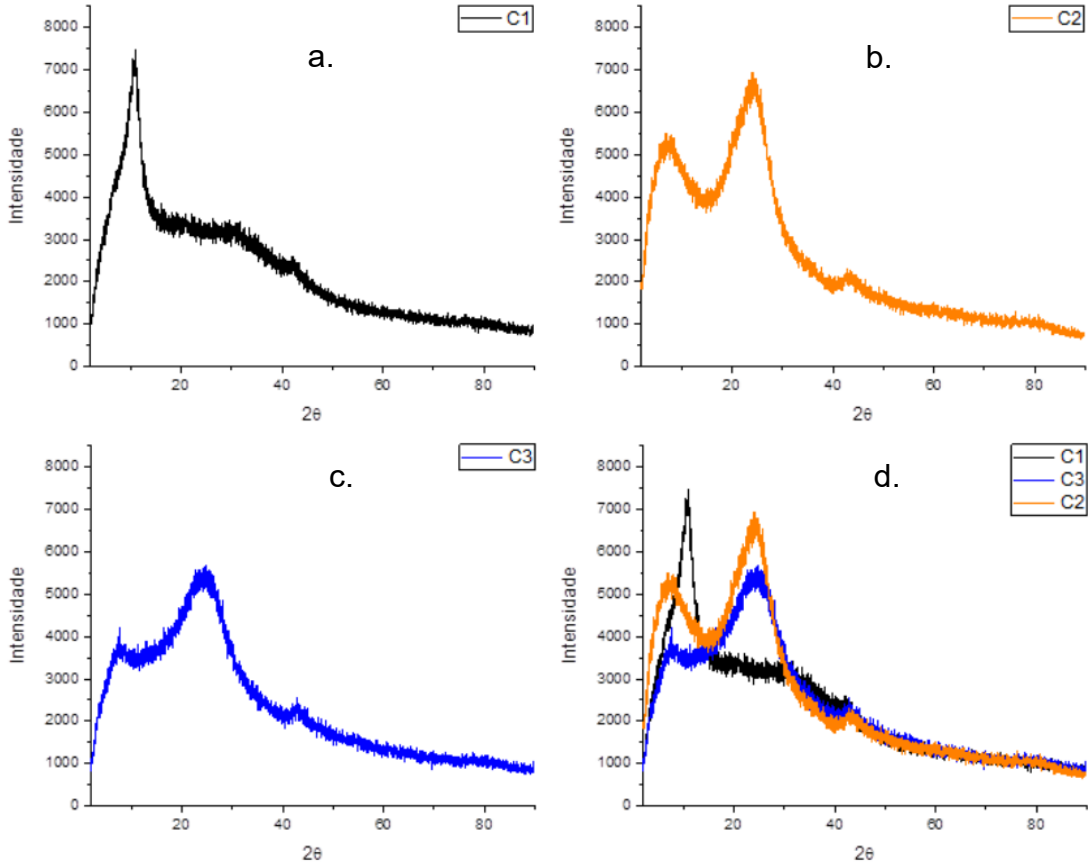
resultando em um material altamente oxidado.

Um aumento na largura dos picos de óxido do grafeno, em comparação com os picos do grafite, indica que o material sintetizado apresenta um tamanho de cristalito menor do que o grafite[21].

5.5. Caracterização dos catalisadores por difração de raios-x (DRX)

Abaixo temos os difratogramas para os catalisadores C1 (figura 12.a.), C2 (figura 12.b.) e C3 (figura 12.c.). Para o C1 é possível observar que o grafite foi praticamente todo oxidado pois é possível observar o pico em 2θ = 11 º, típico da estrutura do GO[20]**.**

Figura 12. DRX dos catalisadores C1 (a.), C2 (b.), C3(c.) e a interpolação das 3 leituras(d.).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

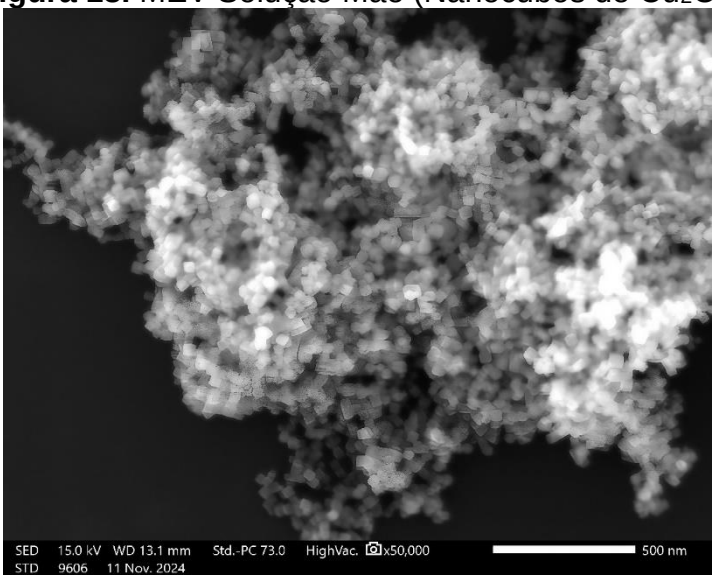
Nos catalisadores compostos de rGO (C2 (12.b.) e C3 (12.c.)) é possível ver o

desaparecimento do pico em 2θ = 11 º e o aparecimento do pico por volta de 2θ = 24 º, indicando que o material foi reduzido da sua forma original de GO pois o pico nesta região indica uma formação cristalina referente ao plano (002)[22], presente em menor quantidade no GO. Para estes mesmos catalisadores é possível ver um pico um pouco antes dos 2θ = 11 º, indicando que nem todo o material foi reduzido a rGO, portanto apenas o tratamento térmico não foi o suficiente para que ele se reduzisse por completo, sendo necessário um meio mais redutor.

5.6. Caracterização dos catalisadores por MEV e EDS

Abaixo temos as imagens registradas utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a solução mãe (figura 13), C1, C2 e C3 (figura 14).

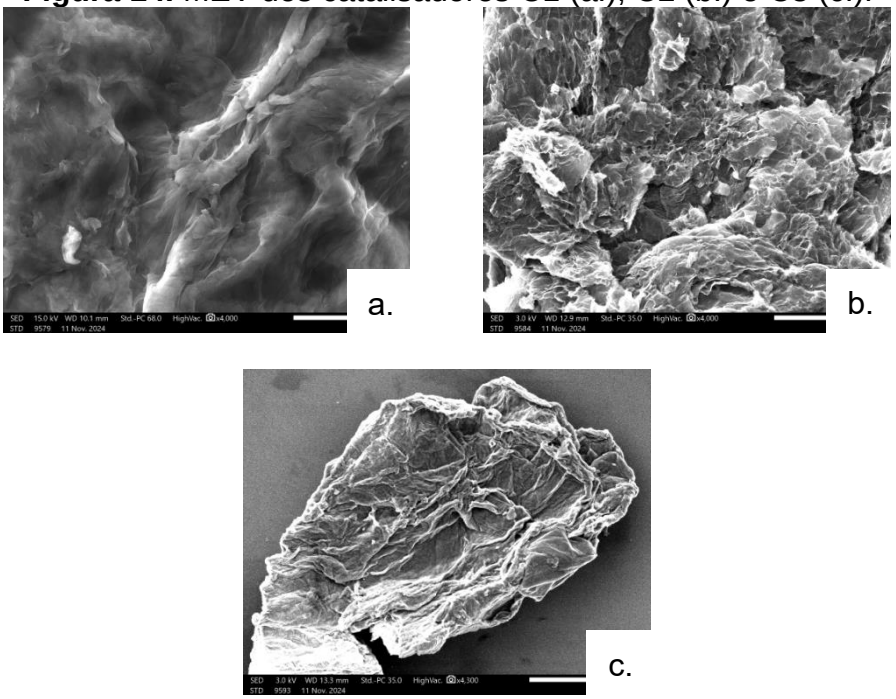
Figura 13. MEV Solução Mãe (Nanocubos de Cu_2O).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Na figura 13 é possível visualizar as nanopartículas de Cu_2O em seu formato cúbico no material, comprovando que a síntese foi bem-sucedida.

Figura 14. MEV dos catalisadores C1 (a.), C2 (b.) e C3 (c.).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

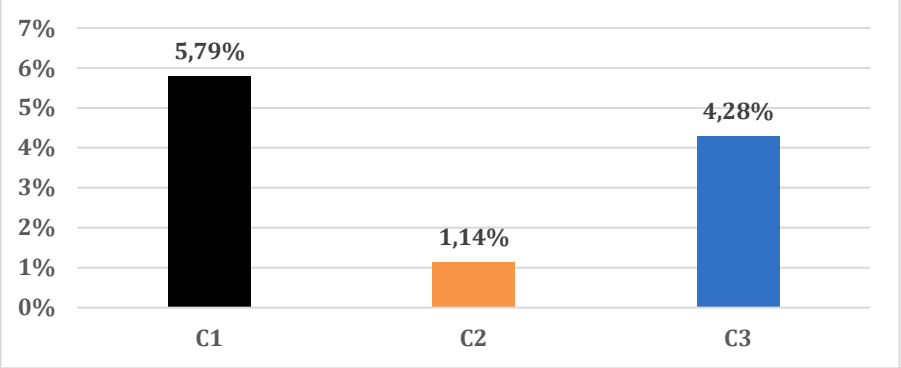
É possível notar que a superfície da fase de suporte dos catalisadores C2 (figura 14.b.) e C3 (figura 14.c.) se difere bastante da superfície de C1 (figura 14.a.). Este apresenta um aspecto mais uniforme em sua superfície, enquanto aqueles apresentam uma aparência mais craquelada e não uniforme. Na tabela estão as medidas de EDS realizadas pelo equipamento medindo em % a composição em massa dos 3 elementos presentes no material: C, O e Cu.

Tabela 1. Porcentagem de cada elemento nos materiais por EDS.

Material	Cu	O	C
Sol. Mãe	81,12%	13,4%	5,53%
C1	5,79%	32%	59,8%
C2	1,14%	27,9%	71%
C3	4,28%	32,8%	60,9%

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 15. Porcentagem em massa de Cu no material.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

A partir da figura 15 seria possível afirmar que C2 embora tenha menos nanopartículas ancoradas em sua superfície, apresentou melhor eficiência catalítica, evidenciando que a interação metal-suporte entre as nanopartículas e as funções oxigenadas presentes no rGO (ácidos carboxílicos, em sua maioria), resultam em uma nanopartícula com sítio de reação mais eficiente para o nitrito (NO_2^-). Porém é preciso ressaltar que o EDS é apenas um teste preliminar e não realiza uma análise elementar muito confiável resultando em grandes porcentagens de erro, em alguns casos. Seriam necessários outros testes para afirmar com exatidão a composição percentual em massa de Cu nos materiais.

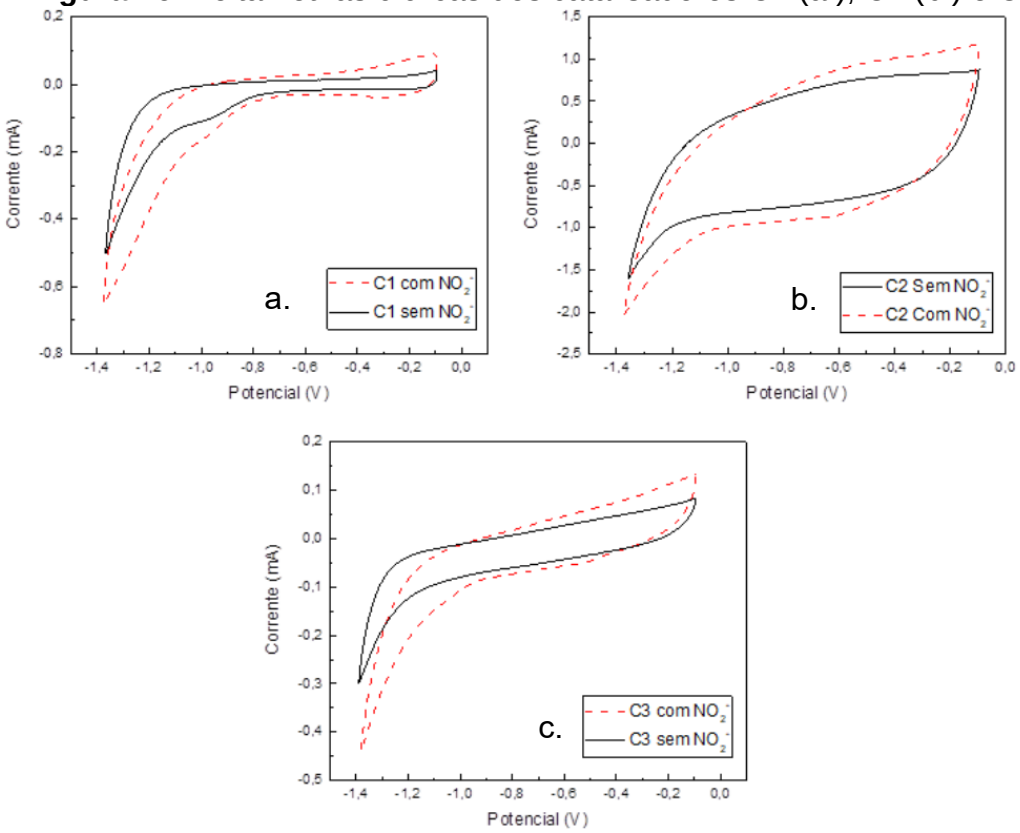
5.7. Caracterização dos catalisadores por voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica fundamental para caracterizar materiais e investigar seus processos redox. A técnica consiste em que variar o potencial entre um limite inferior e superior escolhido (janela de trabalho de potencial) e medir a corrente que passa pelo eletrodo.

Em análises de materiais catalíticos, a voltametria cíclica fornece informações valiosas sobre a atividade eletroquímica e a estabilidade do catalisador. Esse método é amplamente utilizado para caracterizar a atividade catalítica de catalisadores em processos de oxidação e redução.

Abaixo é possível visualizar as voltametrias realizadas para os catalisadores C1, C2 e C3.

Figura 16. Voltametrias cíclicas dos catalisadores C1 (a.), C2 (b.) e C3 (c.).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Analisando as imagens é possível ver uma diferença grande entre os catalisadores C1 e C3 (figura 16.a. e 16.c., respectivamente) e o catalisador C2 (figura 16.b.). O catalisador C2 conduz correntes maiores em potenciais menos negativos que C1 e C3, demonstrando que em C2 a reação começa a ocorrer em potenciais menores, diminuindo a energia necessária para que a reação ocorra.

Além disso, o catalisador C2 apresenta valores de densidade de corrente mais elevados que os outros materiais em -1,4 V, sendo essa uma das principais características para evidenciar sua atividade catalítica. Porém mesmo com valores totais de corrente maiores para as voltametrias tanto com nitrito como sem nitrito, o valor da diferença entre as correntes na presença e ausência do analito devem ser consideradas, pois a diferença entre as correntes expressa a afinidade que o analito tem com o sítio de reação e expõe características da interação metal-suporte.

Na tabela abaixo temos os valores medidos de corrente no potencial mais negativo registrado com NO_2^- e sem NO_2^-, bem como o valor de diferença entre as

correntes.

.

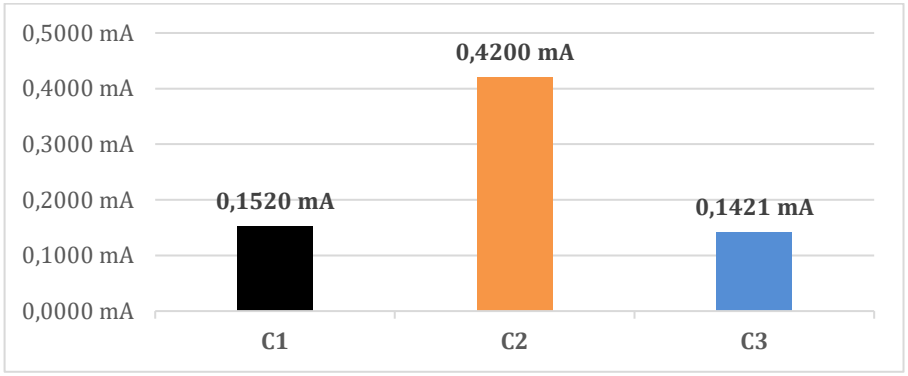
Tabela 2. Valores de corrente nos potenciais mais negativos de cada curva e a diferença entre eles.

Catalisador	Corrente no potencial mais negativo sem NO_2^- (mA)	Corrente no potencial mais negativo com NO_2^- (mA)	Diferença (mA)
C1	-0,5022	-0,6542	0,1520
C2	-1,6043	-2,0243	0,4200
C3	-0,2983	-0,4404	0,1421

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Na Figura 17 (abaixo) estão apresentados os valores de diferença de corrente em cada catalisador para visualizarmos melhor a diferença.

Figura 17. Diferença entre a corrente nos picos de potenciais negativos de cada catalisador.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

A partir da figura 17 é possível observar que o C2 apresenta uma diferença de corrente notável em comparação com C1 e C3.

Os catalisadores C1 e C3 apresentam diferença de corrente similares mesmo tendo sua fase de suporte de materiais diferentes (GO para o C1 e rGO para o C3). A partir disso é válido inferir que neste caso o impacto da fase suporte do material é mínimo e o que rege são as interações entre a nanopartícula de Cu_2O e o ânion nitrito, tendo os grupos oxigenados ao redor dos sítios de ancoragem pouco impacto na reação. Portanto a interação metal-suporte é o que define a eficácia do catalisador.

Assim sendo, tanto para o C1 e o C3 as nanopartículas de cobre foram ancoradas inicialmente em superfície de GO e, partindo de que o valor de diferença das correntes entre estes dois catalisadores não alterou muito. O que significa que a

interação metal-suporte é o mesmo nos dois casos, portanto é seguro afirmar que as nanopartículas de Óxido de Cobre (I) estão interagindo com os grupos de GO mesmo em um catalisador que passou por tratamento térmico.

Finalmente, a partir disso inferimos que a ligação entre a nanopartícula de Cu_2O e o suporte se manteve mesmo após o tratamento térmico por uma hora à 200 ºC, portanto, no sítio onde a nanopartícula se encontra ancorado ao catalisador as interações entre os grupos oxigenados característicos do GO e as nanopartículas resistiram ao tratamento térmico e foram conservadas, fazendo com que o material apresente características de GO onde ancorado à nanopartícula e de rGO no restante. Assim é possível concluir que a nanopartícula conserva as ligações com os grupos funcionais mesmo após tratamento térmico.

6. CONCLUSÃO

Com este trabalho é possível concluir que a síntese do GO, assim como dos catalisadores derivados dele, foi bem-sucedida, além da síntese das nanopartículas de Cu_2O, que apresentaram o formato esperado de nanocubos.

Analisando os resultados, é possível afirmar que o melhor catalisador entre os três sintetizados foi o C2, composto por rGO com posterior ancoragem dos nanocubos de Cu_2O. Esse catalisador, além de ter demonstrado maior atividade eletrocatalítica ao conduzir maiores valores de corrente, iniciou a reação em potenciais mais baixos e gerou um volume maior de catalisador após sua síntese, podendo ser reutilizado em outras aplicações após este trabalho.

Além disso, foi possível entender melhor a interação metal-suporte do material e as propriedades conservativas entre a nanopartícula de Cu_2O e o suporte.

Observou-se que a nanopartícula preservou os grupos funcionais do GO, mesmo após o tratamento térmico. Pode-se ainda sugerir que a interação entre os nanocubos e os grupos funcionais do rGO é tão intensa que o material apresenta maior rendimento eletrocatalítico, mesmo estando em menor quantidade no composto em relação aos outros. Contudo, mais testes seriam necessários para confirmar esse efeito com maior segurança.

7. REFERÊNCIAS

[1]SMITH, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. ***Environmental Pollution***, v. 100, p. 179–196, 1999.
DOI 10.1016/S0269-7491(99)00091-3.

[2]DODDS, W. K.; SMITH, V. H. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. ***Limnology and Oceanography***, v. 61, p. 1052–1063, 2016.
DOI 10.5268/IW-6.2.909.

[3]FAN, A. M.; STEINBERG, V. E. Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: an update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity. ***Regulatory Toxicology and Pharmacology***, v. 23, p. 35–43, 1996.
DOI 10.1006/rtph.1996.0006.

[4]MA, L.; HU, L.; FENG, X.; WANG, S. Nitrate and Nitrite in Health and Disease. ***Aging and Disease***, v. 9, n. 5, p. 938-945, 2018.
DOI 10.14336/AD.2017.1207.

[5]ROSCA, V. *et al*. Nitrogen Cycle Electrocatalysis. ***Chemical Reviews***, v. 109, p. 2209–2244, 2009.
DOI 10.1021/cr8003696.

[6]DREYER, D. R. *et al*. The chemistry of graphene oxide. ***Chemical Society Reviews***, v. 39, p. 228–240, 2010.
DOI 10.1039/B917103G.

[7]GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. ***Nature Materials***, v. 6, p. 183–191, 2007.
DOI 10.1038/nmat1849.

[8]TARCAN, R. *et al*. Reduced graphene oxide today. ***Journal of Materials Chemistry C***, v. 8, n. 1198-1224, 2020.
DOI 10.1039/C9TC04916A.

[9]KUILA, T. *et al*. Chemical functionalization of graphene and its applications. ***Progress in Materials Science***, v. 57, p. 1061–1105, 2012.
DOI 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.

[10]STOLLER, M. *et al*. Graphene-based ultracapacitors. ***Nano Letters***, v. 8, p. 3498–3502, 2008.
DOI 10.1021/nl802558y.

[11]PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. ***Carbon***, v. 50, p. 3210–3228, 2012.
DOI 10.1016/j.carbon.2011.11.010.

[12]LOH, K. P. *et al*. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. ***Nature Chemistry***, v. 2, p. 1015–1024, 2010.
DOI 10.1038/nchem.907.

[13]GONG, S. *et al*. In-situ synthesis of Cu_2O/reduced graphene oxide composite as effective catalyst for ozone decomposition. ***Catalysis Communications***, v. 106, p. 25-29, 2018.
DOI 10.1016/j.catcom.2017.12.003.

[14]CARDOSO, Juarez Marques; AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê; RIBEIRO, Lucíola Guimarães. Análise de nitrito em água subterrânea de consumo humano em Campo Grande – MS. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 22., 2017, Campo Grande. ***Anais [TEMA: Ciência e tecnologia da água: inovação e oportunidades para o desenvolvimento sustentável]***. Campo Grande: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2017. Disponível em: https://files.abrhidro.org.br/Eventos/Trabalhos/60/PAP023163.pdf. Acesso em: 15/11/2024. Sigla do evento: SBRH

[15]MA, Yaofeng. Past, Present and Future of Carbon Nanotubes and Graphene based Electrode Materials for Energy Storage Batteries. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 15, p. 10315–10329, 2020.
DOI 10.20964/2020.10.35.

[16]MARCANO, D. *et al*. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ***ACS Nano***, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.
DOI 10.1021/nn1006368.

[17]RANJAN, P. *et al*. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. ***Scientific Reports***, v. 8, p. 12007, 2018.
DOI: 10.1038/s41598-018-30613-4.

[18]ZHAN, C. *et al*. Revealing the CO Coverage-Driven C–C Coupling Mechanism for Electrochemical CO_2 Reduction on Cu_2O Nanocubes via Operando Raman Spectroscopy. ***ACS Catalysis***, v. 11, p. 7694–7701, 2021.
DOI 10.1021/acscatal.1c01478

[19]HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
DOI 10.1021/ja01539a017.

[20]ELASCO-HERNÁNDEZ, A. *et al*. *Synthesis and characterization of graphene oxide - TiO_2 thin films by sol-gel for photocatalytic applications*. ***Materials Science in Semiconductor Processing***, v. 114, p. 105082, 2020.
DOI 10.1016/j.mssp.2020.105082.

[21]HOLDER, Cameron F.; SCHAAK, Raymond E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. ***ACS Nano***, v. 13, n. 7, p. 7359-7365, 2019.
DOI 10.1021/acsnano.9b05157.

[22]GASCHO, J. L. S. *et al*. *Graphene Oxide Films Obtained by Vacuum Filtration: X-ray*

diffraction evidence of crystalline reorganization. ***Journal of Nanomaterials***, v. 2019, p. 1-12, 24 mar. 2019.
DOI 10.1155/2019/5963148.