

DIFERENÇAS NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICA E TEXTURAL DO ÓXIDO DE GRAFITE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO.

V.S.S.A. Ferreira¹; F. Vieira¹; H. A. Vespúcio¹; N. G. Rosa¹; G. M. Trindade¹; C. J. Cook¹; C. W. Álvares¹; U.B. Lima¹; J.P. Nascimento²; C. A. Furtado².

1-Centro de Pesquisas Técnicas Dr. Clóvis Cordeiro, Empresa Nacional de Grafite Ltda
CEP: 35550-000 – Itapeccerica- MG – Brasil.

Telefone: (37) 3341-8000 – Fax: (37) 3341-8070 – E-mail: fernanda@grafite.com

2- Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEM

CEP: 31270-901 – Belo Horizonte, MG – Brasil.

Telefone: (37) 3069-3434 – E-mail: clas@cdtn.br

RESUMO: O óxido de grafite reduzido termicamente foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado com variação na temperatura de oxidação do grafite. A amostra de óxido de grafite (GO) foi preparada em diferentes temperaturas de oxidação 10°C e 35°C respectivamente e ambas reduzidas termicamente a temperatura de 950°C. Foi observado um aumento significativo na área superficial quando a temperatura de oxidação do GO ocorre em níveis mais baixos, a área superficial aumentou de 600m²/g para 1400m²/g aproximadamente. É possível pelo controle da temperatura de oxidação do grafite obter um material com características diferenciadas para as mais diversas aplicações: adsorventes, sensores, suportes catalíticos e catalisadores, reforços para nanocompósitos, entre outras.

PALAVRAS-CHAVE: grafite, óxido de grafite, temperatura de oxidação, adsorventes.

ABSTRACT: Graphite oxide thermally reduced was synthesized using the method of Hummers modified with variation in the temperature of oxidation of the graphite. A sample of graphite oxide (GO) was prepared in different oxidation temperatures 10°C and 35°C respectively and both thermally reduced temperature of 950°C. A significant increase in surface area was observed when the temperature oxidation of GO occurs at lower levels, surface area increased from 600m²/g to 1400m²/g approx. It is a possible by controlling the oxidation temperature of graphite to obtain a material with different characteristics for various applications: adsorbents, sensors, catalysts and catalytic supports, reinforcements for nanocomposites, among others.

KEYWORDS: graphite, graphite oxide, graphene oxide, graphene, oxidation temperature, adsorbents.

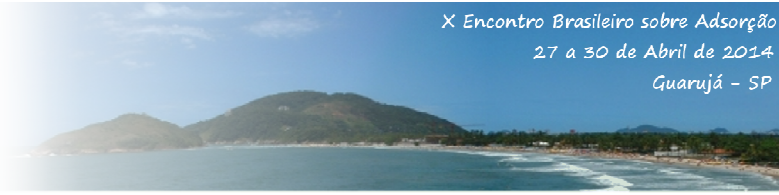
1. INTRODUÇÃO

Grafeno é uma monocamada de átomos de carbono sp² organizados em rede em uma estrutura bidimensional (2D) e é considerado o elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono.

Desde 2004, quando os pesquisadores, Geim e Novoselov (2007), publicaram o isolamento de uma única camada de grafeno utilizando apenas um floco de grafite e uma fita

adesiva, as pesquisas sobre o “novo” material crescem de maneira exponencial, devido às suas excelentes propriedades que intrigam e geram grande interesse, tanto de pesquisa quanto da indústria, desafiando-os a compreender seu comportamento e a criar novas aplicações.

Dentre estas excelentes propriedades, destacam-se altos valores de área específica, condutividade térmica, mobilidade de portadores de carga, entre outras. A fonte mais abundante e de baixo custo para sua obtenção é o grafite natural, o



qual consiste em folhas de grafeno empacotadas, unidas por forças de Van der Waals.

A maioria dos métodos para a produção de grafeno produz apenas pequenas quantidades do material, muitas vezes uma única folha isolada. Porém, embora sejam bastante eficientes e gerem um material de excelente qualidade, praticamente livre de defeitos, inviabilizam a utilização do grafeno como reforço em nanocompósitos, tanto pela quantidade insuficiente de material para produção em larga escala, quanto pelo alto custo de processamento. Portanto, tornou-se necessário o desenvolvimento de métodos que promovam a produção de grafeno em larga escala para aplicações industriais.

Assim, as rotas químicas são as mais utilizadas para a produção em larga escala, embora a qualidade do material obtido seja inferior aos outros métodos.

O método mais utilizado citado na literatura consiste em promover a redução do óxido de grafite (GO) e para isso é necessário primeiramente produzir o GO, processo que utiliza uma mistura de ácidos e agentes oxidantes fortes, para que grupos funcionais, predominantemente grupos carboxila, hidroxila e epóxi, sejam introduzidos na estrutura do grafite natural.

A partir do GO, pode-se então promover sua redução tanto por tratamentos térmicos como pela utilização de agentes redutores, obtendo assim folhas de grafeno funcionalizadas. Silva (2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O primeiro método citado na literatura para a produção de GO foi desenvolvido por Brodie (1859) no qual foram utilizados os reagentes clorato de potássio (KClO_3) e ácido nítrico concentrado (HNO_3) para promover a oxidação do grafite.

Após quase 40 anos, Staudenmaier (1898) publicou um novo método de produção do GO, no qual foi acrescentado ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) à mistura oxidante proposta por Brodie, modificando também o modo como o KClO_3 era adicionado na mistura. Esta pequena alteração no processo resultou em um nível de oxidação similar ao alcançado por Brodie, porém a reação tornou-se mais prática, sendo possível realizar em uma única etapa.

Após 60 anos do método proposto por

Staudenmaier, Hummers e Offeman (1957), desenvolveram um novo método que utiliza ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4) em ausência de água, alcançando níveis de oxidação similares aos métodos descritos anteriormente.

Excluindo o Nitrato de Sódio (NaNO_3) e aumentando a quantidade de Permanganato de Potássio (KMnO_4), a reação com Ácido Sulfúrico 98% (H_2SO_4), melhora a eficiência de oxidação do processo segundo Marcano *et al* (2010).

Embora outros autores tenham realizado pequenas modificações nos métodos originais, é importante ressaltar que os produtos obtidos mostram variações significativas e que o nível de oxidação do grafite dependerá não apenas do método utilizado, mas também das condições da reação e da qualidade do grafite segundo Park e Ruoff (2009).

2.1. Preparação do Óxido de Grafite

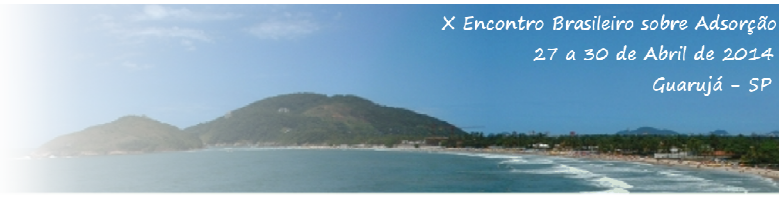
As amostras de Óxido de Grafite (GO) foram preparadas utilizando o método modificado de Hummers e Offeman (1957), pois proporciona uma reação mais tranquila e a temperatura pode ser facilmente controlada. Outros parâmetros de processo que definiram a rota utilizada neste trabalho, foram objeto de estudo anterior a este trabalho em Vieira *et al* (2010a, b), Trindade *et al* (2011).

2.2. Preparação do óxido de grafite reduzido termicamente

A redução do GO pode ser realizada tanto pela ação de agentes redutores quanto por tratamentos térmicos. Vários agentes redutores são citados na literatura, como hidrato de hidrazina, Stankovich *et al* (2007), borohidreto de sódio por Shin *et al* (2009), entre outros.

Para a redução por tratamentos térmicos, é necessário aquecer o GO em temperaturas de até 1050°C . Este rápido aquecimento promove a liberação rápida de gases provenientes dos grupos oxigenados que foram introduzidos na estrutura do GO durante a oxidação, causando sua expansão e esfoliação.

A redução térmica produz um material com concentração de oxigênio muito similar ao reduzido com hidrazina (razão C/O de 10,3 obtido por análise elementar por combustão) e com



condutividade elétrica variando de 1,0 a $2,3 \times 10^3$ (S/m) segundo Park e Ruoff (2009).

2.3. Análise de Difração de Raios-X

A identificação das fases cristalinas presentes foram realizadas nas amostras através da análise de difração de raios-x pelo método do pó.

Os difratogramas de raios-x foram obtidos em um difratômetro Rigaku Ultima IV operando com radiação $K\alpha$ ($\lambda: 1,54056 \text{ \AA}$), 30 KV e 15 mA, varrendo 2θ na faixa de 3 a 90° numa taxa de 5° a cada 10 segundos.

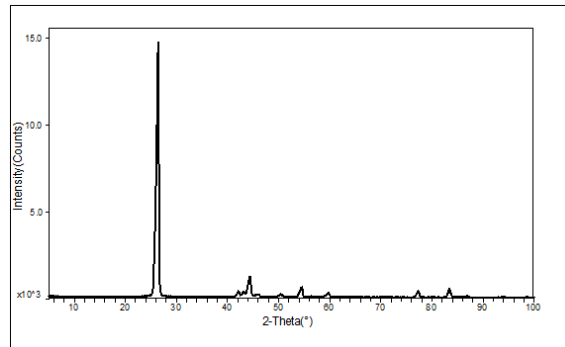


Figura 1. Padrão de difração de Raios-X do Grafite Natural Cristalino.

2.4. Análise de Adsorção Gasosa

As análises de área superficial específica (ASE) dos óxidos de grafite reduzidos termicamente foram analisados em um equipamento Quantachrome NOVA 3000 Series e através do software NOVA “Gás Sorption Analyser Version 1.11”. O método BET Brunauer *et al* (1938) trata-se de um processo de adsorção e dessorção de nitrogênio na superfície da amostra em diferentes pressões e sob uma temperatura de 77K. As amostras foram pré-tratadas a 150°C sob vácuo.

A distribuição de volume de poros foi determinada a partir do BJH, Barret *et al* (1951). O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão.

Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

A figura 2 apresenta o difratograma da estrutura do óxido de grafite onde evidenciamos a total oxidação do grafite em ambas amostras.

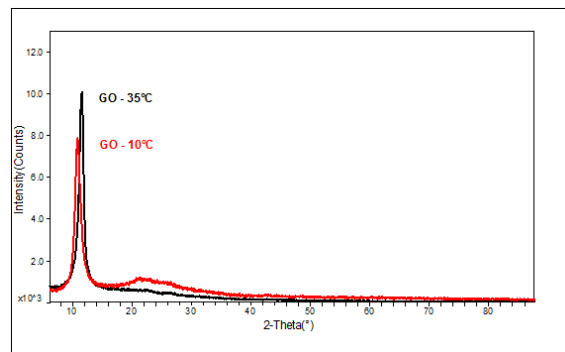


Figura 2. Padrão de Difração de Óxido de Grafite.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

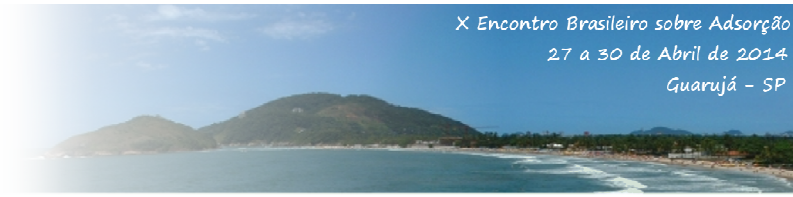
3.1 Difração de Raios-X

A análise de DRX foi utilizada para caracterizar a natureza cristalina e identificação do pico característico da amostra gerada no processo de oxidação a diferentes temperaturas. Como referência, o padrão de DRX do grafite natural cristalino mostra um pico de difração em $2\theta = 26,5^\circ$ correspondendo ao espaçamento interlamelar (d_{002}) de 0,3355nm segundo Iwashita *et al* (2004), como é mostrado na Figura 1.

Na Tabela 1 é possível visualizar que a formação do óxido de grafite produziu um aumento no espaçamento basal (d) dos grafites como consequência da introdução de grupos oxigenados.

Tabela 1. Características das amostras por Difração de Raios-X.

Amostra	2 Theta	Espaçamento basal (d)
	Degree	nm
Grafite Natural	26,5	0,3355
GO – 35°C	11,481	0,7665
GO – 10°C	11,024	0,8160



Não houveram mudanças significativas entre o padrão de difração de raios-x e as amostras de GO com diferentes temperaturas de oxidação obtidas neste trabalho.

3.2 Medida de área superficial BET

O perfil das isotermas de adsorção e dessorção fornece informações sobre a distribuição, área superficial específica, geometria do poro e do modo de como o adsorbato (N_2) recobre a superfície dos materiais analisados.

De acordo com a classificação atual, as isotermas para os óxidos de grafite reduzidos termicamente apresentam perfis bastante semelhante do tipo IV, como ilustrado nas figuras 3 e 4:

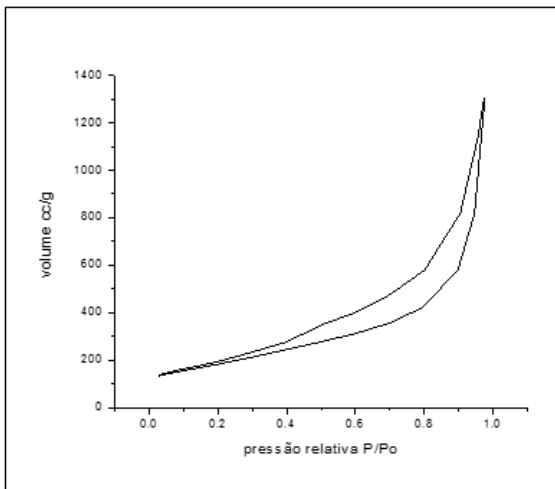


Figura 3. Isotherma de adsorção e dessorção – GO 35°C.

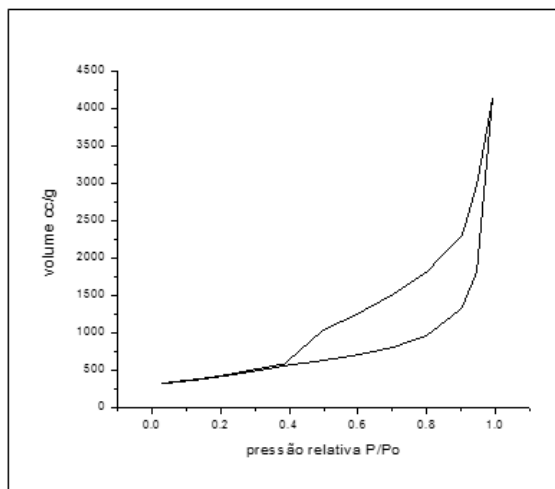


Figura 4. Isotherma de adsorção e dessorção – GO 10°C.

Este perfil é encontrado em adsorventes meso e macroporosos com raio variando de 15-1000Å segundo Vieira (2000). As Figuras 5 e 6 mostram a distribuição do tamanho de poros que confirmam serem as duas amostras, materiais meso e macroporosos. O GO reduzido a partir de um GO oxidado a 10°C apresentou uma maior concentração de mesoporos em relação aos macroporos obtidos. Enquanto que o GO reduzido a partir do GO 35°C apresentou apenas mesoporos.

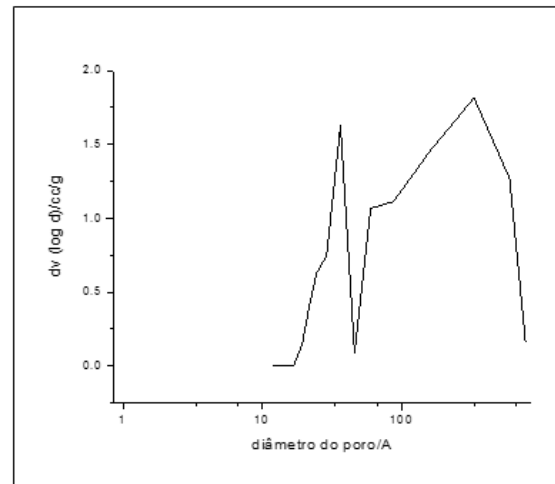


Figura 5. BJH – distribuição de tamanho de poros em relação ao volume desorvido – GO 35°C.

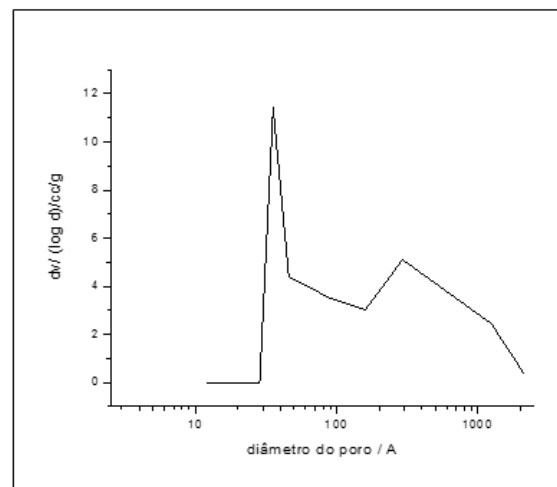
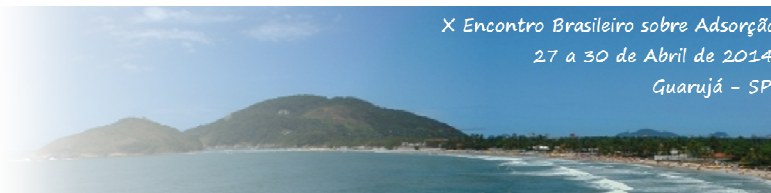


Figura 6. BJH – distribuição de tamanho de poros em relação ao volume desorvido – GO 10°C.

A influência da porosidade na característica final do produto deverá ser objeto de estudo para os futuros trabalhos da NGL relacionados a caracterização de GO reduzido termicamente. É



possível também inferir que os poros tem forma estreita em sua maioria, devido a dificuldade na dessorção observada pela distância entre os valores de adsorção e dessorção nos graficos das figuras 03 e 04.

Os materiais de partida (grafite natural cristalino, óxido de grafite) são substâncias pouco porosas e cristalinas (o óxido também possui fases amorfas), de área superficial bem mais baixa que a do óxido de grafeno reduzido termicamente. Conclui-se que a modificação morfológica obtida na etapa de redução térmica é bastante significativa.

A tabela 2 traz os dados de área superficial específica (ASE) calculados pelo método BET (Brunnauer-Emmet-Teller).

Tabela 2. Parâmetros de estrutura porosa calculado a partir de isotermas de adsorção de Nitrogênio.

	GO 35°C	GO 10°C
ASE (m ² /g)	654,84	1489,84
Diâmetro Médio Poro (A)	80,17	85,61
Mesoporosidade (%)	48,00	74,11
Volume Poros (e-3 cm ³ /g)	2,00	6,34
Microporosidade (%)	0	0
Macroporosidade (%)	<50	>80

A amostra de óxido de grafite reduzido termicamente a partir do óxido de grafite oxidado a 10°C obteve um valor de ASE e uma porosidade superior aos relatados na literatura para os óxidos de grafite reduzidos termicamente.

4. CONCLUSÃO

A caracterização de materiais envolve conceitos de inúmeras áreas, mas principalmente da física, química e engenharia de materiais. O objetivo principal da interpretação dos resultados obtidos nas etapas de caracterização é de identificar a natureza do sólido, estabelecendo uma correlação entre algumas dessas características com a aplicação final do material.

A técnica de DRX foi utilizada com o intuito de diferenciar o grafite natural do óxido de grafite, confirmar a formação do óxido de grafite e fazer uma avaliação da estrutura do óxido em relação a variação da temperatura do processo. Para ambas amostras confirmou-se a formação do óxido de grafite e a variação na temperatura do processo de

produção do óxido não influenciou nas estruturas de acordo com o difratograma.

A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa é um parâmetro crucial devido a importância de controle das características texturais no produto final. Ela foi determinada através da análise de adsorção pelo método BET. Pode-se observar um aumento considerável no valor da área específica para a amostra preparada com controle de temperatura GO 10°C, tornando-se um forte candidato a aplicações que necessitam altos valores de áreas superficiais como por exemplo catalisadores.

A característica textural também engloba a classificação e quantificação da porosidade pois está relacionada à área total do sólido. Para medir o tamanho dos poros, normalmente, se utilizam duas técnicas diferentes: adsorção com condensação de gases, onde se determina os micro e mesoporos e a porosimetria de mercúrio que pode determinar os meso e macroporos.

Neste caso utilizamos a técnica de adsorção com condensação de gases, que nos fornece apenas valores de micro e meso e sugere a presença de macroporos, como no caso da amostra GO 10°C que mostra a presença de macroporos e consequentemente o alto valor de área superficial.

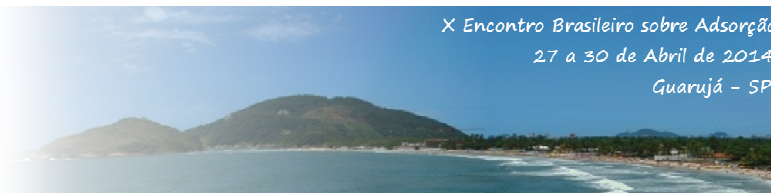
A completa caracterização morfológica e estrutural destes materiais e o controle do processo de obtenção do GO permite a obtenção de produtos com diferentes características físicas e texturais dependendo das variações em alguns parâmetros do processo, como por exemplo mudanças na temperatura de oxidação do grafite.

A preparação do óxido de grafite reduzido termicamente através da produção do óxido de grafite a partir do grafite natural cristalino, é um processo simples que viabiliza sua aplicação em diversos seguimentos devido às suas características e a produção em escala industrial.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G.;
HALEND, P. P. *J. Am. Chem. Soc.*, (73),
1951, 373-380.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING,
W. S.; TELLER, E. *J. Amer. Chem. Soc.*,
(62), 1940, 1723-1732.



BRODIE, B.; **On the Atomic Weight of Graphite.** Philosophical Transactions. 1859, 149,249.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The Rise of Graphene.** Nat. Mater. 2007, n. 6, p. 183-191.

HUMMERS, WILLIAN S. Jr.; OFFEMAN, RICHARD, E. **Preparation of Graphitic Oxide.** v. 80, n. 6, mar 1958, p. 1339.

IWASHITA, N.; PARK, C.R.; FUJIMOTO, H.; SHIRAIISHI, M.; INAGAKI, M. **Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials.** Carbon 42, 2004, p. 701-714.

MARCANO, DANIELA C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV.; ALEMANY L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. **Improved synthesis of Graphene Oxide.** ACS Nano. 4, n. 8, jul., 2010, p. 4806-4814.

PARK, S. RUOFF, R.S. **Chemical method for production of graphenes.** Nat. Nanotechnology. 2009; 4: 217-24.

STAUDENMAIER, L. **Ber. Deut. Chem. Ges.**31,1481 (1898).

STANKOVICH, S.; DIKIN, D.A.; PINER, R.D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, YUANYUAN.; WU, YUE.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R.S. **Synthesis of Graphene – Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide.** Carbon 45, 2007, p 1558-1565.

SHIN, H. S.; KANG D. **Adv. Funct. Mater.** 2009, 19-1987.

SILVA, D. DOMINGOS DA. **Epoxy resin nanocomposites with reinforcements produced from natural grafite.** Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000200002>> Acesso em: 10 fev. 2014.

TRINDADE, G. M.; VESPÚCIO, H. A.; FERREIRA, V.S.S. A.; ROSA, N. G.; COOK, C. J.; LIMA, U.B.; PIMENTA, M.A.; SANTOS, A.P.; FURTADO, C. A. **The influence of the natural graphite particle size on obtaining graphite oxide.** SBPMat, Gramado, Brazil, 2011.

VIEIRA, Fernanda. Utilização da técnica de adsorção gasosa na caracterização de materiais particulados e porosos. 2000. 144 f., il. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais, área de concentração: ciência e engenharia de materiais) - Universidade Estadual de Minas Gerais; Universidade Federal de Ouro Preto. Belo Horizonte: REDEMAT, 2000.

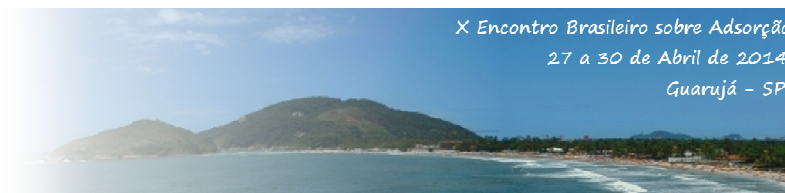
VIEIRA, F.; TRINDADE, G. M.; LIMA, U. B.; ROSA, N. G.; MARTINS, J.; MAIA, D. A.; SANTOS, A. P.; PIMENTA, M. A.; FURTADO, C. A. **Obtenção de grafenos para uso em eletrodos para baterias de ions de lítio.** In: REDE DE NANOTUBOS, 6., 2010, Fortaleza.

VIEIRA, F.; TRINDADE, G. M.; LIMA, ROSA, N.G.; MARTINS, J.; CISNEROS, I.; U.B.; MAIA, D.A.; SANTOS, A. P.; PIMENTA, M.A.; FURTADO, C.A. **Graphene based material obtained by chemical oxidation of Brazilian natural graphite.** In: Graphene-Brazil 2010, Belo Horizonte, 2010.

6. AGRADECIMENTOS

Nacional de Grafite Ltda, CNEN, Laboratório de Nanocarbonos, INCT, Fapemig, CNPq.

eba 10
2014



NACIONAL DE GRAFITE

FAPEMIG

Fundação de Amparo à Pesquisa do
Estado de Minas Gerais

