

Alessandra Smaniotto

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO
SELETIVA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ESPÉCIES
SULFURADAS E FRAGMENTOS ORGÂNICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito A. Debacher
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Humeres

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Smaniotto, Alessandra

Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos / Alessandra Smaniotto ; orientador, Nito Angelo Debacher ; coorientador, Juan Jacob Eduardo Humeres Allende. - Florianópolis, SC, 2015.

158 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Óxido de grafeno. 3. funcionalização seletiva. 4. dióxido de enxofre. 5. fragmentos orgânicos. I. Debacher, Nito Angelo. II. Humeres Allende, Juan Jacob Eduardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Alessandra Smaniotto

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO
SELETIVA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ESPÉCIES
SULFURADAS E FRAGMENTOS ORGÂNICOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito A. Debacher
Orientador
UFSC

Prof.^a Dr.^a Sibeles Pergher
Relatora
UFRN

Prof. Dr. Rogério M. Dallago
URI - Erechim

Prof.^a Dr.^a Regina Peralta Moreira
UFSC

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza
UFSC

Prof. Dr. Josiel B. Domingos
UFSC

À minha família, por tornar tudo possível.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que ao abdicar de seus sonhos tornaram possível a realização dos meus. Suas atitudes são um exemplo de doação, o que ao meu ver é a verdadeira definição da palavra amor. A vocês, meu eterno amor e gratidão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC, em nome do qual agradeço a todos os professores e servidores dessa Universidade que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho e para a minha formação profissional.

Às agências de fomento CNPq e CAPES pelas bolsas de estudo oferecidas no país e no exterior e pelo apoio financeiro, incentivos indispensáveis para a realização desse trabalho.

Aos orientadores Professores Nito e Humeres, pela paciência ao auxiliar no esclarecimento das minhas infinitas inquições e por todo o apoio oferecido para solucionar os diversos contratempos enfrentados ao longo da jornada experimental.

Um agradecimento especial ao Professor Humeres, a quem devoto infinita admiração, por ter me contagiado com a sua inesgotável sede de conhecimento e paixão pela ciência.

Ao Professor Moisés C. López da Universidade da Coruña pela gentileza e disponibilidade ao me receber em seu país durante a estada sanduíche e por toda a sua contribuição. Em seu nome agradeço aos demais professores, estudantes e funcionários relacionados a essa universidade que de alguma maneira contribuíram com esse trabalho.

Aos Professores Regina P. M. Moreira (EQA/UFSC) e Wido Schreiner (UFPR) por toda a valiosa contribuição relacionada às análises XPS, em nome dos quais agradeço a todos os demais centros de pesquisa que contribuíram para esse trabalho com a realização de análises.

Ao Professor Luís Otávio B. Benetoli por sua prestatividade ao ceder o reator de plasma e auxiliar na execução dos experimentos, além da generosidade ao compartilhar os seus conhecimentos sobre o tema que tanto contribuíram ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Aos Professores membros da banca, por terem se disposto a compartilhar comigo o seu conhecimento, oferecendo suas contribuições indispensáveis para o enriquecimento desse trabalho. Um agradecimento especial à relatora Prof. Sibeles Pergher, a quem admiro muito, por aceitar o convite com tanta prontidão e entusiasmo.

À minha amada irmã Manoela, por todos os conselhos e contribuições, científicos ou não, oferecidos ao longo do desenvolvimento dessa tese, e também ao meu cunhado Adriano, por todo o apoio e comentários sempre muito bem humorados.

Aos queridos familiares vó Addy e tio Paulo, por todo o carinho, apoio e orações.

Às cãs Mindi e Amy, pelo carinho e apoio moral.

Ao Robson, pelo ilimitado auxílio e paciência durante os momentos de dificuldade e por todo o carinho.

Ao casal de amigos muito queridos e especiais, Vanessa e Luís, pelas imensuráveis contribuições ao longo desses anos. Sou infinitamente grata pela nossa amizade.

Aos irmãos do coração Luciane e Claiton pela convivência sempre harmoniosa e pelos inúmeros e proveitosos debates sobre o mundo científico e nossas vidas profissionais e pessoais.

Às “Lindas do Lab 214”, Taís, Anna, Morgana e Karen, por todos os momentos de auxílio mútuo, descontração e desabafos, tanto no laboratório quanto *online*. Um agradecimento especial à Karen por todos esses anos de parceria e companheirismo nas atividades experimentais e discussões científicas.

Aos demais membros dos Laboratórios 214 e 216, atuais e antigos, em especial os amigos Rafael, César (Biscuy), Felipe Cassini, Eduardo e Bruno, aos quais agradeço em nome dos demais pela prestatividade ao auxiliar nas atividades experimentais, pelas valiosas contribuições científicas e pelos divertidos momentos de descontração. Agradeço também aos alunos de iniciação científica que atuaram no projeto CAPES dentro do qual essa tese está inserida, Felipe, Tatiane, Iasminy e Marília, por suas contribuições experimentais.

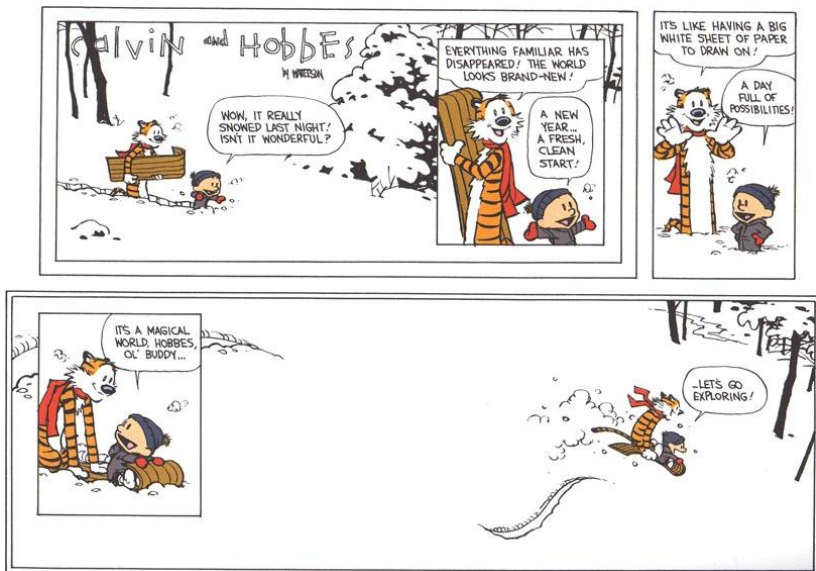
Ao querido casal de amigos Daniela e Eduard, por todo o apoio, carinho e amizade.

Aos meus amigos que, apesar da distância, sempre estiveram torcendo por mim, em especial Chaline, Marcela, Adriana, Gabriela e Victoria.

Aos amigos da colônia erechinense em Florianópolis pelo incentivo e amizade.

Those who fall in love with practice without science are like a sailor who enters a ship without a helm or a compass, and who never can be certain whether he is going.

(Leonardo da Vinci traduzido por J. P. Richter em *The notebooks of Leonardo da Vinci*, 1888)



(Coleção *Calvin and Hobbes - It's a Magical World* de B. Waterson, 1997).

RESUMO

Óxido de grafeno (MPGO, C/O 1,53) foi obtido a partir de micropartículas de grafite por oxidação com ácidos fortes e exfoliação térmica em baixa temperatura. A reação com SO₂ por via térmica e por plasma resultou na inserção de diferentes intermediários de enxofre, paralelamente à redução parcial da matriz. O pico a 164,0 eV no espectro XPS na região S2p de MPGO tratada com SO₂ a 630 °C mostrou que apenas o intermediário sulfurado não oxidado foi inserido na matriz. A partir do estudo cinético da redução térmica de SO₂ sobre MPGO, foi determinado um ΔG^\ddagger de 103,9±1,8 kcal·mol⁻¹ a 900 °C. O tratamento da MPGO por plasma frio em atmosfera de SO₂ resultou na inserção exclusiva do SO₂ como intermediário oxidado (pico em 168,7 eV na região S2p do espectro XPS). Tratamentos térmicos posteriores das amostras modificadas por plasma produziram evidências a respeito do mecanismo primário de inserção de SO₂ na matriz. Choques térmicos a 600 e 400 °C em atmosfera de Ar produziram enxofre e dióxido de carbono, e o refluxo em CS₂ (p.e. 46 °C) resultou na eliminação de enxofre e interconversão entre os intermediários sem descarboxilação, segundo espectros XPS e análise TGA acoplada com FTIR. A sequência de reação térmica (630 °C) seguida de tratamento por plasma ou reação térmica em temperatura mais baixa (200 °C) resultou na inserção de ambos os intermediários oxidados e não-oxidados. Como esses intermediários apresentam diferentes reatividades, reações de tiólise, aminólise e aminotiólise dos intermediários resultaram na inserção seletiva de fragmentos orgânicos na superfície do óxido de grafeno.

Palavras-chave: óxido de grafeno, dióxido de enxofre, funcionalização seletiva, fragmentos orgânicos.

ABSTRACT

Graphene oxide (MPGO, C/O 1,53) was obtained from graphite microparticles by oxidation with strong acids and exfoliation at low temperature. Thermal reaction and plasma treatment under SO₂ atmosphere resulted in the incorporation of different sulfur intermediates along with partial reduction of the matrix. The signal at 164.0 eV in the S2p region of XPS spectrum for MPGO treated with SO₂ at 630 °C showed exclusive insertion of nonoxidized intermediate in the matrix. Kinetics of the thermal decarboxylation of the reduction of SO₂ on MPGO at 900 °C showed a ΔG^\ddagger equal to 103.9±1.8 kcal·mol⁻¹. Nonthermal plasma treatment in SO₂ atmosphere resulted in the insertion of SO₂ only as oxidized intermediate (168.7 eV signal in the S2p region of XPS spectrum). Subsequent thermal treatments produced evidences of the primary mechanism of SO₂ insertion. Short thermal shocks at 600 and 400 °C, under an Ar atmosphere, produced reduced sulfur and carbon dioxide, and reflux in CS₂ (e.p. 46 °C) resulted in sulfur elimination and interconversion between the intermediates with no decarboxylation, as shown by the XPS spectrum and TGA analysis coupled to FTIR. The sequence of thermal reaction (630 °C) followed by plasma treatment or thermal reaction in lower temperature (200 °C) inserted selectively both sulfur intermediates. Because oxidized and nonoxidized intermediates have different reactivities, thiolysis, aminolysis and aminothiolytic reactions of the intermediates resulted in selective insertions of organic moieties onto the graphene oxide surface.

Keywords: graphene oxide, sulfur dioxide, selective functionalization, organic moieties.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Estrutura cristalina da grafite mostrando a sequência de empilhamento ABAB e a célula unitária (adaptado de PIERSON, 1993)..... | 30 |
| Figura 1.2. Crescimento no número de publicações (ISI Web of Science™) contendo a palavra-chave graphene desde 2004..... | 33 |
| Figura 1.3. O grafeno como a unidade elementar de todos os carbonos grafíticos (adaptado de GEIM; NOVOSELOV; 2007)..... | 34 |
| Figura 1.4. Principais métodos de produção de grafeno em relação a custo, qualidade e aplicações (adaptado de NOVOSELOV et al., 2012)..... | 38 |
| Figura 1.5. Modelo de Lerf-Klinowski para o GO (LERF et al., 1998)..... | 40 |
| Figura 1.6 Representação esquemática do mecanismo de exfoliação térmica em baixa temperatura (adaptado de ZHANG et al., 2013)..... | 45 |
| Figura 1.7 Modelo esquemático dos materiais obtidos por exfoliação de GO em diferentes temperaturas (BOTAS et al., 2013)..... | 46 |
| Figura 1.8 Pireno e dois derivados desidrogenados como modelos da superfície de grafite e possíveis sítios ativos: (a) instauração dos anéis aromáticos fundidos e estruturas das bordas do tipo (b) <i>armchair</i> (benzino) e (c) <i>zigzag</i> (triplete birradicalar) (adaptado de PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005)..... | 52 |
| Figura 1.9 Sítios de quimissorção possíveis para SO ₂ na superfície de grafite segundo cálculos teóricos (PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005)..... | 52 |
| Figura 1.10 Esquema de um reator diferencial (PERUCH, 2002)..... | 54 |
| Figura 1.11. Configurações comuns de desgargas do tipo barreira dielétrica (DBD): planar (a,b,c) e cilíndrica (d) (adaptado de FRIDMAN, 2008)..... | 60 |
| Figura 2.1. Fluxograma representativo dos objetivos específicos propostos e executados nesse trabalho..... | 74 |
| Figura 3.1. Reator de quartzo empregado na exfoliação..... | 77 |
| Figura 3.2. Esquema do sistema de reação térmica com SO ₂ . CFM, controlador de fluxo mássico; VS, válvula seletora; E, exaustão; CT, controle de temperatura; V, variador de tensão; R, reator de quartzo; F, forno; S, septo; C, condensador..... | 78 |
| Figura 3.3. Curva de calibração de área do pico versus volume de CO ₂ injetado..... | 81 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.4. Sistema reacional para o tratamento de MPGO com SO ₂ por plasma frio com destaque para o diagrama da secção transversal do reator..... | 82 |
| Figura 3.5. Formas de onda de tensão e corrente para o reator DBD sem agitação em presença de SO ₂ balanceado com N ₂ (15% mol/mol SO ₂ /N ₂)..... | 83 |
| Figura 3.6. Sistema de tratamento por plasma frio com vibração..... | 84 |
| Figura 4.1. Difratoograma de raios-X de pó das micropartículas de grafite prístinas (MPG), após a oxidação (GO) e após a exfoliação (MPGO)..... | 93 |
| Figura 4.2. Imagens MEV (8000x) de a) MPG, micropartículas de grafite prístinas; b) MPGO, micropartículas de grafite após oxidação e exfoliação..... | 95 |
| Figura 4.3. Imagens TEM de micropartículas de grafite após oxidação e exfoliação (MPGO)..... | 95 |
| Figura 4.4. Deconvoluções dos picos nas regiões C1s e O1s do espectro XPS do óxido de grafite exfoliado (MPGO)..... | 99 |
| Figura 4.5. TGA/DTA do óxido de grafite exfoliado (MPGO)..... | 101 |
| Figura 4.6. Espectro FTIR das micropartículas de grafite após oxidação e exfoliação (MPGO)..... | 102 |
| Figura 4.7. Espectro XPS da MPGO após modificação térmica a 630 °C e deconvoluções dos picos nas regiões C1s, O1s e S2p..... | 104 |
| Figura 4.8. TGA/DTA acoplado com FTIR de óxido de grafeno modificado com SO ₂ a 630 °C por 60 min. O espectro FTIR foi obtido em 422 °C..... | 106 |
| Figura 4.9. Influência do fluxo volumétrico na reatividade de MPGO com SO ₂ , a 700 °C; massa de MPGO, 0,7 g; p _{SO₂} ⁰ , 1 atm; fluxos volumétricos totais de SO ₂ , 100, 120 e 150 NmL·min ⁻¹ | 108 |
| Figura 4.10. Conversão de carbono versus tempo para a reação MPGO + SO ₂ em diferentes temperaturas; massa de MPGO, 0,7 g; p _{SO₂} ⁰ = 1 atm; fluxo volumétrico de SO ₂ , 100 NmL·min ⁻¹ | 109 |
| Figura 4.11. Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔH [‡] e ΔS [‡] (R ² = 0,977)..... | 111 |
| Figura 4.12. Perfil de energia livre para a redução de SO ₂ sobre carbonos com base em cálculos teóricos (HUMERES et al., 2012)... | 114 |
| Figura 4.13. Espectro XPS da MPGO após modificação por plasma por 60 min e deconvoluções dos picos nas regiões C _{1s} , O _{1s} e S _{2p} | 115 |
| Figura 4.14. Reações de óxido de grafeno submetido à modificação com SO ₂ e plasma, e choque térmico. A perda de CO ₂ devido à redução parcial do MPGO não foi incluída..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.15. TGA/DTA acoplado com FTIR de óxido de grafeno modificado com SO ₂ por plasma por 120 min. O espectro FTIR foi obtido em 472 °C..... | 120 |
| Figura 4.16. Imagens MEV (8000x) de a) MPGO após modificação com SO ₂ por plasma por 3 h (plmMPGO180); b) plmMPGO180 após choque térmico a 400 °C por 10 min..... | 121 |
| Figura 4.17. Efeito do tempo de tratamento na inserção de SO ₂ em MGPO induzida por plasma frio no reator DBD com agitação. As energias de ligação dos picos na região S _{2p} dos espectros estão indicados no gráfico. Temperatura ambiente; fluxo, 100 mL·min ⁻¹ ; SO ₂ em N ₂ , 15% mol/mol..... | 122 |
| Figura 4.18. Espectros XPS na região S _{2p} para MPGO após a reação com SO ₂ ; a) tratamento térmico; b) tratamento com plasma frio; c) reação térmica seguida de tratamento com plasma frio..... | 124 |
| Figura 4.19. Espectros XPS na região S _{2p} para MPGO após a reação com SO ₂ ; a) tratamento térmico a 630 °C por 1 hora (tmMPGO1); b) tratamento térmico a 600 °C por 6 horas (tmMPGO6); c) tratamento térmico consecutivo da tmMPGO6 a 200 °C por duas horas..... | 125 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1. Estequiometrias termodinamicamente possíveis para a reação (C + SO ₂)..... | 50 |
| Tabela 3.1. Caracterização das micropartículas de grafite (MPG)..... | 75 |
| Tabela 3.2. Condições experimentais das reações térmicas de modificação de MPGO com SO ₂ | 80 |
| Tabela 4.1. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de óxido de grafite (GO) e óxido de grafite exfoliado (MPGO). | 100 |
| Tabela 4.2. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após modificação térmica com SO ₂ a 630 °C..... | 105 |
| Tabela 4.3. Constantes de velocidade para a reação MPGO+SO ₂ em função da temperatura..... | 110 |
| Tabela 4.4. Parâmetros de ativação da redução de SO ₂ sobre diferentes tipos de carbonos para a reação de decarboxilação..... | 112 |
| Tabela 4.5. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após tratamento com SO ₂ por plasma, e após choque térmico..... | 117 |
| Tabela 4.6. Efeito do tempo de reação na inserção de SO ₂ em óxido de grafeno induzida por plasma frio..... | 118 |
| Tabela 4.7. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após modificação térmica com SO ₂ a 630 °C seguida de tratamento com plasma..... | 126 |
| Tabela 4.8. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após modificação térmica com SO ₂ a 600 °C e 200 °C consecutivamente..... | 127 |
| Tabela 4.9. Energias de ligação e composição a partir do espectro XPS de MPGO modificada com SO ₂ por plasma e posteriormente refluxada com CS ₂ | 129 |
| Tabela 4.10. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de tiólise de MPGO modificada com SO ₂ por plasma..... | 131 |
| Tabela 4.11. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS após aminólise de MPGO modificada termicamente com SO ₂ .. | 132 |
| Tabela 4.12. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS após reação de MPGO modificada termicamente com SO ₂ com 11-amino-1-undecanoaminotiol..... | 133 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- MPG – micropartículas de grafite
- MPGO – micropartículas de grafite oxidadas e exfoliadas (óxido de grafeno)
- GO – óxido de grafite
- r-GO – óxido de grafeno reduzido
- plmMPGO – óxido de grafeno modificado por plasma no reator sem agitação
- plmagMPGO – óxido de grafeno modificado por plasma no reator com agitação
- tmMPGO - óxido de grafeno modificado termicamente
- CMGs – *chemically modified graphenes* (grafenos quimicamente modificados)
- GICs – *graphite intercalation compounds* (compostos de intercalação de grafite)
- EG – *exfoliated graphite* (grafite exfoliada ou expandida)
- CVD – *chemical vapor deposition* (deposição química de vapor)
- SWCNTs – *single walled carbon nanotubes* (nanotubos de carbono de camada única)
- AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)
- SEM – *Scanning Electronic Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Varredura)
- HR-TEM – *High Resolution Transmission Electronic Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)
- XPS – *X-ray Photoelectronic Espectroscopy* (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X)
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- DRX – Difratomia de Raios-X
- FTIR- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)
- DTA – *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)
- DBD – *Dielectric Barrier Discharge* (Descarga de Barreira Dielétrica)
- QM/MM – Quantum Mechanics / Molecular Mechanics (Mecânica Quântica, Mecânica Molecular)
- OLEDs – *Organic light emission diodes* (diodos emissores de luz orgânicos)
- DMSO – dimetilsulfóxido

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS | 27 |
| 1.2 CARBONOS GRAFÍTICOS | 29 |
| 1.2.1 Grafite | 30 |
| 1.2.2 Grafeno | 32 |
| 1.2.3 Óxido de grafite e óxido de grafeno | 38 |
| 1.2.3.1 <i>Métodos de exfoliação e redução de óxido de grafite</i> | 41 |
| 1.2.3.2 <i>Exfoliação/redução térmica de óxido de grafite</i> | 42 |
| 1.2.3.3 <i>Estratégias para a funcionalização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido</i> | 47 |
| 1.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE MATRIZES DE CARBONO COM SO ₂ | 49 |
| 1.3.1 Considerações cinéticas a respeito da redução térmica de SO₂ sobre matrizes de carbono | 53 |
| 1.4 TRATAMENTO COM PLASMA FRIO PARA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS | 58 |
| 1.4.2 Geração de plasma frio | 59 |
| 1.4.3 Modificação de superfícies por plasma frio | 61 |
| 1.4.4 Geração de plasma frio e modificação de superfícies em presença de SO₂ | 62 |
| 1.5 ENXOFRE EM MATERIAIS DO TIPO GRAFENO | 64 |
| 1.6 REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DA REAÇÃO (C + SO ₂) | 65 |
| 2 OBJETIVOS | 73 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 73 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 73 |
| 2.2.1 Obtenção e caracterização de óxido de grafeno | 73 |
| 2.2.2 Modificação seletiva de MGPO com SO₂ por reação térmica e tratamento com plasma frio | 73 |
| 2.2.3 Interconversão e eliminação dos intermediários sulfurados inseridos na matriz | 73 |
| 2.2.4 Funcionalização seletiva da matriz de óxido de grafeno com fragmentos orgânicos | 73 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 75 |
| 3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS | 75 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. OXIDAÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE GRAFITE..... | 76 |
| 3.3 MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO ₂ POR VIA TÉRMICA | 77 |
| 3.3.1 Descrição do sistema de reação térmica..... | 77 |
| 3.3.2 Metodologia de modificação térmica com SO₂..... | 79 |
| 3.3.3 Estudo cinético da reação térmica MPGO + SO₂..... | 79 |
| 3.4 MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO ₂ POR PLASMA FRIO | 81 |
| 3.4.1 Descrição do sistema de tratamento por plasma frio..... | 81 |
| <i>3.4.1.1 Reator DBD cilíndrico coaxial sem agitação</i> | <i>82</i> |
| <i>3.4.1.2 Reator DBD cilíndrico coaxial com agitação.....</i> | <i>83</i> |
| 3.4.2 Metodologia de modificação com SO₂ por plasma frio..... | 84 |
| 3.4.3 Interconversão e extrusão dos intermediários de redução de SO₂ sobre MPGO inseridos por plasma frio..... | 85 |
| 3.5 ESTUDO DA INSERÇÃO E REATIVIDADE SELETIVA DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO ₂ SOBRE MPGO | 85 |
| 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 86 |
| 3.6.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) | 86 |
| <i>3.6.1.1 Fundamentos da técnica</i> | <i>87</i> |
| <i>3.6.1.2 O método do inventário de átomos</i> | <i>87</i> |
| 3.6.2 Difratometria de Raios-X (DRX)..... | 88 |
| 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e TEM)..... | 89 |
| 3.6.4 Medidas de área superficial | 90 |
| 3.6.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) | 90 |
| 3.6.6 Análise Termogravimétrica acoplada a Espectroscopia de Infravermelho (TGA/DTA-FTIR)..... | 91 |
| 3.6.7 Análise Elementar (C, H e N)..... | 91 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 93 |
| 4.1. OXIDAÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE GRAFITE..... | 93 |
| 4.2. MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO ₂ POR VIA TÉRMICA . | 103 |
| 4.2.1 Estudo cinético da modificação de MPGO com SO₂ por via térmica | 107 |
| <i>4.2.1.1. Efeito do fluxo volumétrico total de SO₂.....</i> | <i>107</i> |
| <i>4.2.1.2. Efeito da temperatura</i> | <i>108</i> |
| 4.3. MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO ₂ POR PLASMA | 114 |
| 4.4 INSERÇÃO SELETIVA DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO ₂ | 123 |

| | |
|--|------------|
| 4.5 INTERCONVERSÃO ENTRE OS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO ₂ E ELIMINAÇÃO DO ENXOFRE DA MATRIZ | 128 |
| 4.6 ESTUDO DA REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO ₂ SOBRE MPGO | 130 |
| 5 CONCLUSÕES | 137 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 139 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O grafeno é um material que rompe paradigmas desde a sua descoberta. Antes do isolamento de lamelas únicas de grafeno ser relatado pela primeira vez (NOVOSELOV et al., 2004), acreditava-se que a obtenção de um material totalmente bidimensional seria uma realização impossível. Dadas as propriedades excepcionais do grafeno, em especial a mobilidade eletrônica incomparável, muitos acreditam que esse revolucionário material será o responsável por tornar realidade a tecnologia futurística tantas vezes imaginada em filmes de ficção científica.

Desafios importantes, entretanto, devem ser superados antes que esse sonho se torne realidade. O primeiro deles é produzir grafeno em grande escala de forma economicamente viável. O segundo desafio diz respeito ao fato de que as incríveis propriedades eletrônicas do grafeno são devidas à semicondutividade associada à elevada mobilidade eletrônica, na ausência de um *bandgap*. Essa particularidade limita o seu emprego como semicondutor em dispositivos lógicos, pois por definição a alternância entre modos *on/off* fica impossibilitada. Esse desafio é até uma questão filosófica, porque todas as tentativas de inclusão de um *bandgap* no grafeno resultaram na perda das propriedades excepcionais que o caracterizam. Essas dificuldades impedem que a tão esperada revolução tecnológica aconteça, pelo menos em um futuro próximo.

Enquanto a viabilidade de algumas aplicações permanece em estado de latência por período indeterminado, outras potencialidades podem ser exploradas, como em baterias com tempo de vida ultra longo, telas flexíveis para computadores e outros dispositivos, dessalinização de água, células solares melhoradas, e até aplicações em áreas como biossensoriamento e transporte inteligente de fármacos. Contudo, a exploração dessas possibilidades demanda que a ciência pura continue exercendo o seu importante papel de fomentar a construção dos alicerces do conhecimento, indispensáveis para a viabilização de aplicações do grafeno e materiais relacionados que sejam úteis para a sociedade.

É dentro desse contexto que essa tese está inserida, em especial no que diz respeito à funcionalização de materiais do tipo grafeno, essencial para diversas aplicações químicas. A funcionalização promove o melhoramento de propriedades como a dispersibilidade, aumentando a

processabilidade desses materiais. Além disso, a modificação de características superficiais pela introdução de grupos funcionais selecionados contribui com a ampliação do horizonte de oportunidades a serem exploradas.

A funcionalização seletiva de materiais do tipo grafeno, em especial, é uma área muito complexa e ainda pouco estudada. A inserção de funcionalidades sulfuradas na superfície desses materiais também é uma área que vem ganhando destaque e até pouco tempo era praticamente inexplorada. As principais potencialidades da modificação com enxofre seriam conferir características supercondutivas, atuar no ajuste de propriedades eletrônicas e possibilitar maior eficiência em reações catalíticas e eletroquímicas.

O grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Eduardo Humeres, alocado no Departamento de Química da UFSC, apresenta vasta experiência no estudo da redução de SO_2 sobre diferentes tipos de carbonos, reação que resulta na inserção de intermediários sulfurados oxidados e não oxidados nas matrizes. A experiência prévia do grupo indicou que a incorporação dos intermediários de redução de SO_2 ocorre preferencialmente nas bordas da matriz, despertando o interesse em avaliar essa reação sobre carbonos nanoparticulados, como nanotubos de carbono e materiais do tipo grafeno. Além disso, demonstrou-se que a redução de SO_2 é favorecida sobre matrizes de carbono oxidadas. Esses fatores, em conjunto com o entusiasmo da comunidade científica frente às perspectivas associadas a materiais do tipo grafeno, incentivaram o grupo de pesquisa a estudar a redução de SO_2 sobre óxido de grafeno. Esse estudo constituiu uma parte fundamental desse trabalho.

Dentro do âmbito de promover a funcionalização da matriz de óxido de grafeno com SO_2 , usufruiu-se da experiência adquirida em reações químicas promovidas por plasma frio pelo grupo de pesquisa liderado pelos Profs. Nito A. Debacher e Luís Otávio Benetoli, com sede no Departamento de Química da UFSC. A produção de espécies químicas altamente reativas por plasma frio promove reações químicas únicas e vem sendo muito explorada para a modificação de diversos tipos de superfícies, inclusive nanomateriais. Dessa maneira, um dos objetivos dessa tese consistiu no estudo da modificação da matriz de óxido de grafeno por tratamento com plasma frio em presença de SO_2 .

Estudos realizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Humeres demonstraram que os diferentes intermediários de redução de SO_2 inseridos em matrizes de carbono apresentam reatividades diferentes frente a grupamentos orgânicos com funcionalidades distintas. Essa diferença de reatividade indica a possibilidade de funcionalizar uma

partícula com dois grupos diferentes, por meio de reações seletivas com os intermediários sulfurados já inseridos na matriz. Dessa maneira, um dos objetivos dessa tese foi estudar a funcionalização seletiva da matriz de óxido de grafeno contendo ambos os intermediários com diferentes fragmentos orgânicos.

O presente capítulo apresenta uma abrangente fundamentação teórica. A revisão da literatura é iniciada com considerações gerais sobre carbonos grafiticos, incluindo grafite, grafeno e materiais relacionados, fornecendo o embasamento teórico necessário para compreender e diferenciar os materiais do tipo grafeno, desde sua preparação e caracterização até aplicações e estratégias de funcionalização. A redução de SO₂ sobre carbonos é revisada com ênfase no histórico do grupo de pesquisa do Prof. Humeres, incluindo o estudo da reatividade dos intermediários inseridos em diferentes matrizes de carbono. A fundamentação teórica também engloba os aspectos principais relativos à modificação de partículas por tratamento com plasma frio.

1.2 CARBONOS GRAFÍTICOS

É difícil contrariar o argumento de que o carbono é o elemento mais surpreendente na Tabela Periódica, único no número e variedade de formas alotrópicas (FISCHER, 2006). Os diversos alótropos do carbono, como carbono amorfo, grafite, diamante, fibras de carbono, fulerenos, nanotubos de carbono, entre outros, apresentam formas moleculares ou cristalinas distintas, o que resulta em propriedades muito diferentes (PIERSON, 1993; PRADEEP, 2007). As nanopartículas de carbono, que incluem os materiais descritos acima na forma de partículas com diâmetro entre 1 a 200 nm, figuram entre os mais importantes e promissores nanomateriais (FISCHER, 2006).

Por mais de três décadas as propriedades mecânicas e eletrônicas excepcionais de fulerenos e nanotubos de carbono despertaram considerável interesse da comunidade científica. A descoberta do fulereno por Kroto, Curl e Smalley em 1985 (que rendeu-lhes o Prêmio Nobel de Química de 1996), seguida da descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991, despertaram um grande interesse na pesquisa de carbonos nanoparticulados. Características como a elevada área específica e a alta capacidade de funcionalização do carbono possibilitam a ligação de biomoléculas à estrutura, o que fornece muitas oportunidades em áreas como a biomedicina. Outras aplicações incluem adsorventes, compósitos e suportes catalíticos (FISCHER, 2006).

A seguir encontram-se descritos alguns carbonos grafíticos relacionados a este trabalho – grafite, grafeno, óxido de grafite e óxido de grafeno – em termos de estrutura, classificação, propriedades, métodos de obtenção e aplicações. A grafite e materiais baseados em grafite são amplamente empregados em vários campos da ciência, tecnologia e indústria (YAKOVLEV et al., 2006).

1.2.1 Grafite

A grafite, uma das formas alotrópicas do carbono mais conhecida e explorada, é composta por infinitas camadas de átomos de carbono hibridizados em sp^2 (Figura 1.1), com cada átomo ligando-se a três outros para formar uma rede hexagonal planar, como uma molécula bidimensional infinita. A ligação entre os átomos é covalente (σ), curta (0,141 nm) e forte ($524 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). O orbital $2p_z$ não hibridizado forma um orbital π deslocalizado que estabiliza as ligações dentro do plano. As camadas de carbono na grafite, denominadas folhas, lâminas, lamelas ou camadas de grafeno, são mantidas unidas por uma fraca interação de van der Waals ($7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), porém afastadas por uma distância de $3,354 \text{ \AA}$ (PIERSON, 1993; CHUNG, 2002; FALCAO; WUDL, 2007).

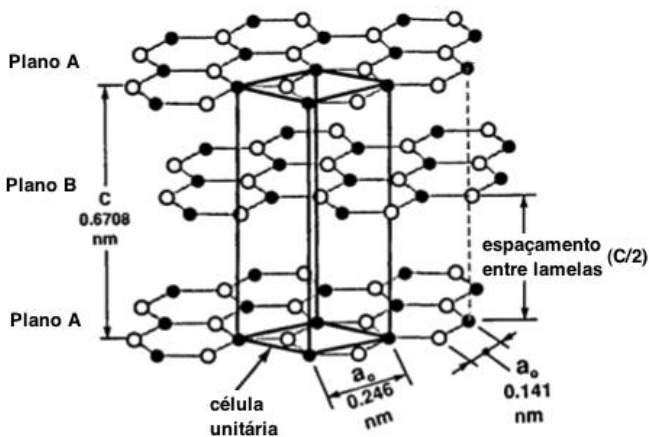


Figura 1.1. Estrutura cristalina da grafite mostrando a sequência de empilhamento ABAB e a célula unitária (adaptado de PIERSON, 1993).

A anisotropia da grafite a torna um bom condutor elétrico e térmico nas direções dos planos (devido à banda π deslocalizada e às

ligações σ , respectivamente), e um condutor elétrico e térmico ruim na direção perpendicular às camadas (devido à fraca interação de van der Waals entre as camadas). Como um resultado da anisotropia, as camadas de carbono podem deslizar facilmente umas em relação às outras, o que faz da grafite um bom lubrificante (CHUNG, 2002; FALCAO; WUDL, 2007).

A grafite reage com várias substâncias químicas para formar compostos classificados em três grupos: compostos superficiais, formados pela reação com os átomos da superfície da grafite; de substituição, que contém as espécies reagentes substituídas; e de intercalação, em que as espécies reagentes são incluídas nos interstícios interplanares da grafite, de forma que a estrutura de camadas é mantida (CHUNG, 2002).

Os compostos de intercalação de grafite (GICs) são obtidos por oxidação química com ácidos, em geral. Esses materiais apresentam camadas prístinas e camadas intercaladas empilhadas umas sobre as outras de maneira periódica. O número de camadas de carbono entre cada par de camadas intercaladas é denominado estágio e pode variar de I a V (CHUNG, 1987; CHEN et al., 2003). O processo de intercalação é controlado pela nucleação das moléculas intercaladas nas bordas das partículas de grafite e a subsequente difusão dentro dessas partículas (KHVOSTIKOVA et al., 2011).

Quando alguns GICs são aquecidos acima de uma temperatura crítica, ocorre uma grande expansão (de mais de centenas de vezes), formando a grafite exfoliada ou expandida (EG), também conhecida como grafite vermicular. A exfoliação é uma transição de fase envolvendo a vaporização do composto intercalado na grafite, causando um aumento repentino na dimensão perpendicular às camadas de carbono. O método mais comum de exfoliação é o aquecimento externo, porém outros métodos de aquecimento por indução, resistência, infravermelho, *laser* e micro-ondas já foram reportados (CHUNG, 1987; CHEN et al., 2003; SENGUPTA et al., 2011).

Esse processo modifica dramaticamente o tamanho e forma do material (AFANASOV, 2010). A grafite exfoliada é constituída de partículas de formato vermicular orientadas caoticamente. Devido à formação de bolhas de gás durante a vaporização do material intercalado, a EG apresenta uma microestrutura do tipo colmeia. A distribuição geométrica das espécies intercaladas determina a sua espessura e grau de porosidade. O tamanho de partícula da grafite empregada tem impacto considerável na porosidade, área específica e

densidade, o que influencia diretamente as propriedades e aplicações do material (KHVOSTIKOVA et al., 2011).

A grafite expandida apresenta baixa densidade, alta resistência à temperatura e inércia química. Essas propriedades, combinadas com a porosidade controlável e a alta área específica, criam os pré-requisitos para o desenvolvimento de materiais multi-funcionais (YAKOVLEV et al., 2006). As aplicações da EG incluem compósitos condutores, materiais para vedação, agentes extintores de fogo, isolantes térmicos, eletrodos, lubrificantes e adsorventes (CHUNG, 1987). Outras aplicações como eletrodos para baterias íon lítio e supercapacitores já foram consideradas (KHVOSTIKOVA et al., 2011). Ainda, a EG apresenta afinidade por compostos orgânicos e polímeros (SENGUPTA et al., 2011), e sua macro-porosidade é atrativa para aplicações biomédicas (CHUNG, 2002).

1.2.2 Grafeno

As primeiras pesquisas relacionadas a grafeno datam dos anos 1960. A constatação de que os compostos de intercalação de grafite apresentavam condutividade surpreendentemente superior à da grafite despertou a possibilidade de substituir metais em condutores por um material mais leve e barato (UBBELOHDE; LEWIS, 1960). Nessa mesma época, foi relatada a obtenção de folhas de carbono extremamente finas a partir de óxido de grafite (BOEHM et al., 1962), às quais Boehm, Setton e Stumpp (1986) mais de duas décadas depois, referiram-se como grafeno.

A pesquisa relacionada a grafeno foi crescendo lentamente até o final do século XX, acreditando-se que tanto melhores seriam as propriedades elétricas do material grafítico quanto menor o número de camadas de grafeno que o compusessem. Contudo, a perspectiva de obterem-se folhas de grafeno isoladas era limitada pela suposição, fundamentada em cálculos teóricos e observações experimentais, de que materiais 2D não existiriam sem uma base 3D por serem termodinamicamente instáveis (SINGH et al., 2011).

Em 1999, foi reportado um sofisticado método de microexfoliação mecânica de grafite, produzindo materiais cujas lâminas mais finas apresentavam mais de 200 nm de espessura, o equivalente a cerca de 600 folhas de grafeno empilhadas (LU et al., 1999). Foi apenas em 2004 que Geim, Novoselov e colaboradores extasiaram a comunidade científica ao isolar camadas únicas de grafeno pela primeira vez, por meio de um método de exfoliação de grafite

simples, utilizando uma fita adesiva comum, a fita *Scotch* (NOVOSELOV et al., 2004). Essa publicação laureou Andre Geim e Konstantin Novoselov com o prêmio Nobel de Física de 2010.

A grande relevância dessa publicação reside no fato de que a obtenção de cristais de grafeno de alta qualidade, mesmo que limitada pelo baixo rendimento, possibilitou numerosas e impressionantes revelações acerca de suas propriedades eletrônicas e mecânicas. Essas descobertas despertaram possibilidades de utilização do grafeno em uma variedade de dispositivos, como compósitos condutores térmicos e elétricos, sensores, eletrodos transparentes para *displays* e células solares, dentre muitas outras aplicações (ALLEN; TUNG; KANNER, 2010; SINGH et al., 2011).

Como indica o gráfico da Figura 1.2, o grande interesse na exploração das propriedades únicas do grafeno, associado ao desenvolvimento de novos materiais relacionados, fez crescer exponencialmente o número de publicações relacionadas a grafeno desde 2004.

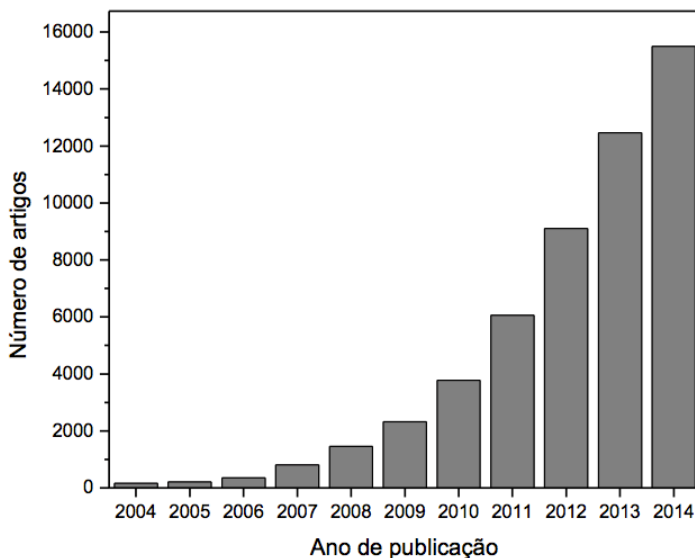


Figura 1.2. Crescimento no número de publicações (ISI Web of Science™) contendo a palavra-chave *graphene* desde 2004.

O grafeno é definido como uma monocamada bidimensional de espessura atômica, constituída por átomos de carbono hibridizados em

sp^2 , unidos por ligações σ e arranjados na forma de uma rede hexagonal. Cada átomo de carbono do retículo tem um orbital p_z não hibridizado que contribui para a formação de uma rede deslocalizada de elétrons π , responsável pelas suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas extraordinárias (ZHU et al., 2010; ALLEN; TUNG; KANNER, 2010; COMPTON; NGUYEN, 2010; SINGH et al., 2011).

De maneira conceitual, o grafeno pode ser visualizado como uma macromolécula aromática planar que pode dar origem à grafite (3D), nanotubos de carbono (1D) ou fulerenos (0D) quando empilhado, enrolado ou empacotado, respectivamente (Figura 1.3). Dessa forma, o grafeno é considerado o bloco de construção básico de outros alótropos grafíticos do carbono (NOVOSELOV; GEIM, 2007; RUOFF, 2008).

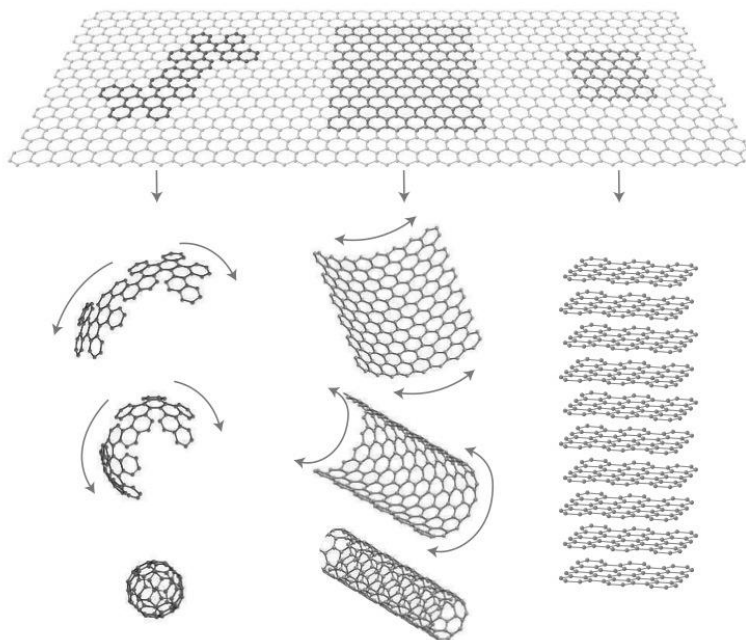


Figura 1.3. O grafeno como a unidade elementar de todos os carbonos grafíticos (adaptado de NOVOSELOV; GEIM, 2007).

Como na grafite as camadas de grafeno adjacentes estão arranjadas com orbitais p_z sobrepostos, o grande número de interações entre as lamelas inibe a exfoliação em folhas de grafeno individuais sob ações mecânicas típicas. Por esse motivo, as tentativas de exfoliar

grafite mecanicamente resultam em plaquetas contendo várias camadas empilhadas ou algumas poucas lâminas isoladas, com baixo rendimento (ZHU et al., 2010; COMPTON; NGUYEN, 2010). Para exfoliar uma única folha, a atração de van der Waals entre duas camadas deve ser superada sem perturbar nenhuma das folhas subsequentes. Por esse motivo, a obtenção de uma única camada de grafeno pelo método proposto por Geim e Novoselov (2004) pode ser extremamente difícil (ALLEN; TUNG; KANNER, 2010).

Dessa maneira, apesar de gerar grafeno de alta qualidade, esse método não parece passível de ampliação de escala, o que implica em grandes dificuldades concernentes à transposição do grafeno da ciência pura para aplicações reais. O mercado é essencialmente guiado pelo progresso na produção de grafeno com propriedades apropriadas para aplicações específicas, pois o seu desempenho depende do número de camadas presente e da qualidade do retículo cristalino. Com isso em mente, o desafio de encontrar rotas alternativas para a obtenção de grafeno se tornou o foco de muitas pesquisas. Atualmente, existe uma variedade de métodos sendo desenvolvidos e utilizados para preparar grafeno de várias dimensões e qualidade (ZHU et al., 2010; ALLEN; TUNG; KANNER, 2010; NOVOSELOV et al., 2012).

Em geral, os métodos de produção de grafeno podem ser classificados em cinco grupos principais: 1) exfoliação mecânica de grafite pelo método da fita *Scotch*; 2) crescimento epitaxial de filmes; 3) deposição química de vapor (CVD) de monocamadas; 4) abertura longitudinal de nanotubos de carbono e 5) redução de derivados de grafeno obtidos por exfoliação química de grafite (COMPTON; NGUYEN, 2010).

Filmes de grafeno uniformes e de grande área produzidos por deposição química de vapor (CVD) sobre lâminas de cobre são promissores para diversas aplicações, em especial em telas sensíveis ao toque devido à condutividade, flexibilidade e transparência dos filmes. A principal dificuldade do método é a transferência do filme para uma superfície dielétrica ou outro substrato de interesse, o que pode ser tão complicado quanto o próprio crescimento do grafeno. Contudo, existem várias aplicações que não requerem transferência, como proteções contra corrosão ou aumento do desempenho de conexões de cobre em circuitos integrados (SINGH et al., 2011; NOVOSELOV et al., 2012).

Outra abordagem semelhante fornece grafeno de alta qualidade pelo crescimento de camadas gráficas sobre pastilhas de SiC. As desvantagens são o alto custo do SiC e as altas temperaturas utilizadas. As principais aplicações seriam em eletrônica, em especial transistores

de alta frequência. Apesar de existirem diversos outros métodos interessantes de crescimento epitaxial, como o acoplamento de precursores monoméricos, é improvável que eles se tornem viáveis comercialmente, pelo menos na próxima década, devido ao alto custo (SINGH et al., 2011; NOVOSELOV et al., 2012).

A exfoliação de grafite em fase líquida baseia-se na exposição do material a um solvente cuja tensão superficial favoreça um aumento na área total pela expansão das camadas de grafeno. Com a sonicação, a grafite se parte em plaquetas que, após tratamento prolongado, rendem uma fração significativa de monocamadas em suspensão. Um novo método promissor envolve a obtenção de dispersões de nanofolhas de grafeno de alta qualidade com elevado rendimento a partir do cisalhamento de grafite na presença de líquidos estabilizadores adequados (PATON et al., 2014).

Uma das abordagens mais empregadas para a obtenção de grafenos é a rota do óxido de grafite. Nesses métodos, a grafite é primeiramente oxidada e depois exfoliada por ultrassom em solução aquosa, para então ser depositada como um filme sobre uma superfície e reduzida, mesmo que parcialmente. Uma variação industrialmente importante faz uso de choque térmico para exfoliar e reduzir o óxido de grafite simultaneamente. Apesar do material resultante poder conter plaquetas com várias camadas, além de defeitos estruturais causados pelo tratamento químico invasivo, ainda preserva várias das propriedades do grafeno. Os compostos de intercalação de grafite também podem ser exfoliados em monocamadas por processos térmicos ou plasma (EDA; CHHOWALLA, 2010; SINGH et al., 2011; NOVOSELOV et al., 2012).

Outros métodos envolvem a produção de suspensões de nanofitas de grafeno por meio da abertura lateral de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs). Apesar de mais caros que a exfoliação química da grafite ou óxido de grafite, esses métodos permitem obter suspensões de plaquetas de grafeno com distribuição de tamanho bem definida (NOVOSELOV et al., 2012).

Todos os métodos de produção de grafeno apresentam desvantagens. Para a produção de maiores quantidades (gramas ou filmes com área maior que 2 cm²), os métodos 1) a 4) geralmente não alcançam o objetivo. A exfoliação mecânica pelo método da fita é um procedimento laborioso, no qual a probabilidade de obterem-se folhas individuais de grafeno é baixa. O crescimento epitaxial pode produzir grafeno de boa qualidade, mas apresenta baixo rendimento, além de requerer sistemas caros e especializados. As técnicas de CVD e abertura

longitudinal de nanotubos de carbono são promissoras, porém ainda precisam ser totalmente desenvolvidas e demonstrar sua escalabilidade. No momento, a redução de derivados de grafite destaca-se como a estratégia mais viável para fornecer grandes quantidades de grafeno, que embora defeituoso, é altamente processável e pode servir para a fabricação de uma variedade de materiais (COMPTON; NGUYEN, 2010; ALLEN; TUNG; KANNER, 2010; NOVOSELOV et al., 2012).

Para avaliar a qualidade do grafeno produzido, especialmente em relação ao número de camadas, são normalmente utilizadas técnicas de imagem como microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), ou espectroscopia Raman (SINGH et al., 2011). A espectroscopia Raman é uma técnica especialmente útil, já que as alterações nas bandas servem para indicar o número de camadas no material e estimar a qualidade do grafeno (ALLEN; TUNG; KANNER, 2010; EDA; CHHOWALLA, 2010; ZHU et al., 2010).

As propriedades do grafeno dependem muito da qualidade da rede cristalina, do tipo e quantidade de defeitos presentes, do número de camadas, dentre outros fatores, os quais são fortemente afetados pelo método de obtenção. As propriedades impressionantes do grafeno, como as elevadas mobilidade de carga ($230.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ com 2,3% de absorção de luz visível), condutividade térmica ($3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), resistência mecânica (130 GPa) e área específica teórica ($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), referem-se ao grafeno prístino obtido por microexfoliação mecânica. A aplicabilidade de um tipo particular de grafeno depende muito de suas propriedades, que variam com o método de obtenção, e está intrinsecamente relacionada ao custo de produção, conforme ilustra a Figura 1.4 (SINGH et al., 2011; NOVOSELOV et al., 2012).

Por exemplo, na área de eletrônica, aplicações do grafeno em telas sensíveis ao toque, papéis eletrônicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) requerem alta flexibilidade, durabilidade e transparência, porém não demandam alta qualidade. O grafeno obtido a baixo custo por exfoliação em fase líquida cumpre essas exigências. Por outro lado, o emprego em transistores lógicos e de alta frequência, assim como aplicações em fotônica, como fotodetectores e moduladores ópticos, exigem grafeno de alta qualidade, cuja obtenção ainda apresenta um custo elevado (NOVOSELOV et al., 2012).

Sendo a exfoliação de grafite térmica ou em fase líquida uma tecnologia simples e razoavelmente bem desenvolvida, algumas aplicações que não demandam grafeno de alta qualidade já estão

disponíveis comercialmente, como tintas para aplicação em pinturas condutivas, antiestáticas ou protetoras contra interferência eletromagnética e corrosão. Essas mesmas propriedades são atrativas para a obtenção de compósitos poliméricos, em que grafenos derivados quimicamente são vantajosos devido às propriedades superiores de adesão à matriz. O mesmo ocorre para aplicações que demandam a funcionalização do grafeno, como na geração e armazenamento de energia em células solares, baterias íon-lítio e supercapacitores e em bioaplicações, como liberação controlada de fármacos e medicina regenerativa (NOVOSELOV et al., 2012).

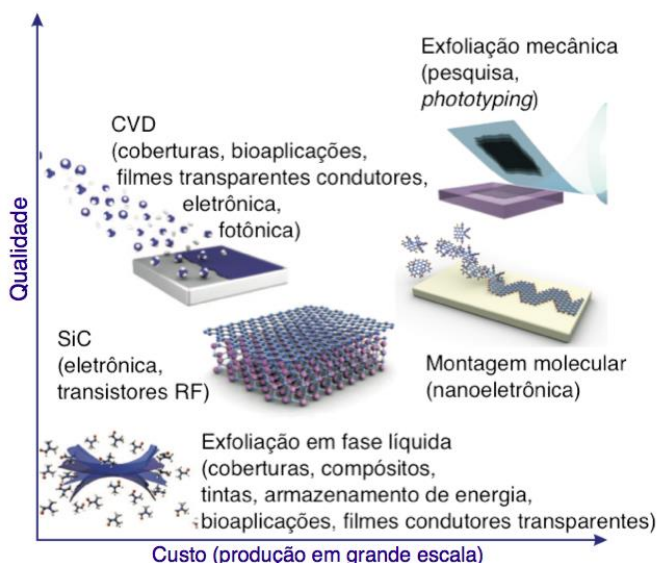


Figura 1.4. Principais métodos de produção de grafeno em relação a custo, qualidade e aplicações (adaptado de NOVOSELOV et al., 2012).

1.2.3 Óxido de grafite e óxido de grafeno

O óxido de grafite (GO) foi sintetizado pela primeira vez em 1859 por Brodie por meio da oxidação de grafite empregando ácido nítrico fumegante e clorato de potássio como agentes oxidantes. Staudenmaier, em 1898, propôs uma modificação do método com a adição do KClO_3 em etapas e a substituição do HNO_3 fumegante por ácido sulfúrico concentrado. Em 1958, Hummers e Offeman propuseram um método que emprega KMnO_4 como agente oxidante na

presença de ácido nítrico produzido *in situ* a partir de ácido sulfúrico concentrado e nitrato de sódio. Diversas versões modificadas desses métodos já foram propostas, porém a essência dos métodos permanece a mesma. Dessa maneira, essas três metodologias constituem as rotas primárias de síntese de óxido de grafite e são adotadas até o presente (DREYER et al., 2010).

As características estruturais do óxido de grafite variam de acordo com o método de oxidação empregado, devido às diferentes proporções entre os tipos de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, epóxido, carbonila e carboxila) presentes. Em geral, o emprego de permanganato como oxidante resulta em uma maior proporção de grupos carbonila e carboxila (CHUA; SOFER; PUMERA, 2012; ENG et al., 2013). Dependendo do método de preparação, são produzidos óxidos de grafite com composição química variando de $C_8H_3O_2$ até $C_8H_4O_5$, correspondentes a razões C:O de 4:1 até 2:1 (EDA; CHHOWALLA, 2010).

As razões pelas quais os tipos de grupos funcionais inseridos variam com o método de oxidação empregado dependem dos mecanismos envolvidos na oxidação. Supõe-se que defeitos localizados na estrutura π da grafite atuem como pontos de partida para a oxidação. Contudo, a elucidação precisa dos mecanismos permanece muito desafiadora devido à complexidade da grafite, inerente ao fato de ser um mineral de ocorrência natural (DREYER et al., 2010).

O óxido de grafite hidrolisa em água para formar plaquetas carregadas negativamente. Brodie (1859) já havia observado que essas plaquetas eram extremamente finas, porém somente Boehm et al. (1962) verificou que apresentavam espessura atômica. A existência de monocamadas de óxido de grafite é amplamente reconhecida na atualidade, sendo as lamelas denominadas óxido de grafeno. O termo “plaquetas” é normalmente utilizado para descrever multicamadas de óxido de grafeno, enquanto que o termo “folhas ou lamelas” usualmente indica monocamadas ou poucas camadas (EDA; CHHOWALLA, 2010).

Diversos modelos estruturais foram propostos para o óxido de grafite: Hofmann (HOFMANN; HOLST, 1939), Ruess (RUESS, 1946), Scholz-Boehm (SCHOLZ; BOEHM, 1969), Nakajima-Matsuo (NAKAJIMA; MATSUO, 1994), Lerf-Klinowski (LERF et al., 1997; LERF et al., 1998) e Dékány (SZABÓ et al., 2006). Contudo, a sua estrutura química ainda permanece passível de discussão. A avaliação estrutural do óxido de grafite é complicada mesmo utilizando-se técnicas de análise superficial sofisticadas, devido ao seu caráter não

estequiométrico e à variação de composição dependendo das condições de síntese, além da elevada higroscopia (SZABÓ et al., 2006).

O modelo estrutural de Lerf-Klinowski é o mais reconhecido pela comunidade científica (CHUA; SOFER; PUMERA, 2012). Nesse modelo (Figura 1.5), cada lamela de óxido de grafeno no óxido de grafite apresenta duas partes distintas distribuídas aleatoriamente: regiões aromáticas planas com anéis benzênicos não oxidados e regiões com caráter estrutural “enrugado”, constituídas por anéis de seis membros alicíclicos suportando grupos C=C, C-OH e O-C-O nos planos basais e grupos C=O e COOH em posições terminais (LERF et al., 1998; HE et al., 1998).

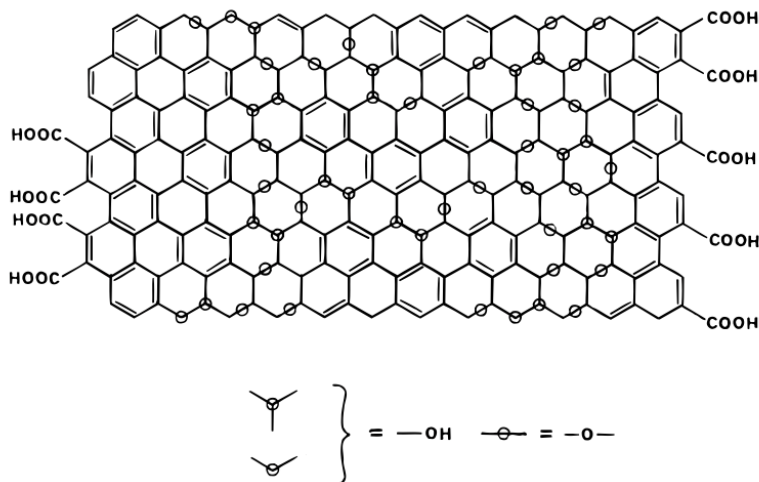


Figura 1.5. Modelo de Lerf-Klinowski para o GO (LERF et al., 1998).

Dessa forma, o GO é constituído por camadas de óxido de grafeno fortemente hidrofílicas. Uma lamela de óxido de grafeno é mais espessa (aproximadamente 1 a 1,4 nm) que uma monocamada de grafeno (cerca de 0,34 nm), por ser constituída parcialmente por átomos de carbono hibridizados em sp^3 dispostos acima e abaixo do plano da lamela, covalentemente ligados a grupos funcionais. Apesar disso, a estrutura do tipo colmeia ainda é preservada e as lamelas podem empilhar-se eficientemente umas sobre as outras. O espaço interlamelar depende da umidade relativa e varia entre 0,6 e 1,2 nm. Quimicamente, o óxido de grafeno é muito similar, senão idêntico, ao GO, porém

estruturalmente é muito diferente (EDA; CHHOWALLA, 2010; PARK; RUOFF, 2009).

1.2.3.1 Métodos de exfoliação e redução de óxido de grafite

O óxido de grafite pode ser completamente exfoliado por simples sonicação na presença de água ou solventes orgânicos, ou por agitação em meio aquoso por tempo longo (PARK; RUOFF, 2009). Após a dispersão, as folhas individuais de óxido de grafeno podem ser funcionalizadas quimicamente, dispersas em matrizes poliméricas ou reduzidas. Para o processamento e derivatização posterior, entretanto, é importante que a dispersão seja máxima, o que depende do solvente, do método de dispersão e do grau de oxidação do GO. A sonicação resulta em uma exfoliação praticamente completa, porém pode causar danos substanciais à estrutura pela quebra em fragmentos menores (DIKIN et al., 2007; STANKOVICH et al., 2007).

A redução é uma das reações mais importantes do óxido de grafeno, pois tanto o óxido de grafite quanto o óxido de grafeno são materiais isolantes elétricos devido à descontinuidade da estrutura π . A reconstituição da estrutura grafítica promovida pela redução pode recuperar a condutividade. O material obtido após a redução é em geral denominado óxido de grafeno reduzido (r-GO) ou grafeno reduzido (BONANNI; AMBROSI; PUMERA, 2012).

Os óxidos de grafeno reduzidos são muito semelhantes ao grafeno em termos de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, além da morfologia superficial. Entretanto, a razão C/O (≈ 10) revela a existência de uma quantidade significativa de oxigênio (PARK; RUOFF, 2009; DREYER et al., 2010). Os grupos oxigenados remanescentes encontram-se na forma de éteres muito estáveis e, em alguns casos, carbonilas (ACIK et al., 2011). Cálculos teóricos estimam que a elevação da razão C/O para valores acima de 16 pode ser difícil (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008), porém as propriedades mecânicas são mais afetadas por defeitos estruturais do que pela presença de funcionalidades oxigenadas remanescentes (PACI; BELYTSCHKO; SCHATZ, 2007).

Os principais critérios para a determinação do efeito da redução são características visuais, em especial a mudança de coloração, condutividade elétrica e razão C/O, geralmente determinada a partir de análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Outras técnicas como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de

varredura e transmissão (MEV e TEM) e microscopia de força atômica (AFM) também são empregadas para mostrar as mudanças na estrutura e propriedades do material após a redução (PEI; CHENG, 2012).

As abordagens de redução podem ser químicas, térmicas ou eletroquímicas. Dentre os métodos químicos, o que utiliza monohidrato de hidrazina, um agente redutor ameno, é o mais comum e um dos primeiros a serem reportados (STANKOVICH et al., 2007). Outros reagentes como NaBH_4 , hidroquinona, ácido ascórbico, H_2 , HI e soluções fortemente alcalinas já foram empregados com o mesmo objetivo. Os métodos eletroquímicos resultam nas mais elevadas razões C/O para r-GO, fato que, aliado à simplicidade do método, o torna promissor para a redução eficiente de óxido de grafeno (DREYER et al., 2010; PEI; CHENG, 2012).

Os métodos de redução térmica podem ser subdivididos em duas categorias: redução solvotérmica e exfoliação/redução térmica. A exfoliação térmica de óxido de grafite, método empregado no presente trabalho, será discutida na seção a seguir. Em uma abordagem solvotérmica, o processo de redução de uma dispersão de óxido de grafeno em água é realizado em autoclave, no qual a água supercrítica desempenha o papel de agente redutor (ZHOU et al., 2009). Outros métodos solvotérmicos de redução envolvem o aquecimento de dispersões de óxido de grafeno em água (JUNG et al., 2008) e solventes orgânicos (CHEN; YAN, 2010) em pressão atmosférica.

1.2.3.2 Exfoliação/redução térmica de óxido de grafite

A exfoliação/redução térmica de GO envolve, em geral, um aquecimento extremamente rápido do material a temperaturas elevadas (>1000 °C) (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007; TALYZIN et al., 2009; WU et al., 2009; CHEE et al., 2012; POH et al., 2012; YOU et al., 2013). O processo de exfoliação está associado com a expansão dos gases produzidos pela decomposição térmica dos grupos funcionais oxigenados, em especial epóxido e hidroxila. O fator chave para uma exfoliação bem sucedida é a geração de pressão suficiente entre as camadas adjacentes para superar as forças de van der Waals que as mantêm unidas. Os gases gerados, como H_2O , CO_2 e CO, difundem-se paralelamente ao longo das lamelas. Dessa maneira, a exfoliação ocorre somente se a taxa de decomposição dos grupos funcionais ultrapassar a taxa de difusão dos gases formados (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007).

Estimou-se que a pressão necessária para exfoliar o GO, de uma a duas vezes maior que as forças de van der Waals que mantém as camadas unidas, corresponde a uma temperatura crítica de 550 °C (MCALLISTER et al., 2007). Uma expansão de volume de 500 a 1000 vezes, o desaparecimento de todos os picos de difração de raios-X e áreas específicas na faixa de 700-1500 m²·g⁻¹ são os indicadores de uma exfoliação bem sucedida (SCHNIEPP et al., 2006).

Como a pressão gerada provém dos gases originados da decomposição dos grupos funcionais, a redução do GO ocorrerá simultaneamente com a exfoliação térmica. A evolução de CO₂, que corresponde a uma perda de massa de cerca de 30%, é o mecanismo predominante para a exfoliação. Essa perda de massa se manifesta como vacâncias e defeitos superficiais nos planos basais (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007).

Devido à redução ocorrer simultaneamente com a exfoliação, juntamente com o fato de que o principal objetivo desse procedimento é produzir óxido de grafeno reduzido (r-GO), esse processo é por muitas vezes denominado redução térmica. Contudo, considerando-se que não há um agente externo de redução, esse processo não é rigorosamente uma redução química. A denominação desproporcionamento químico proposta por Qiu et al. (2014) parece ser mais adequada, já que os átomos de carbono da matriz do GO se particionam entre formas reduzidas no r-GO sólido e formas oxidadas que são primariamente óxidos de carbono (CO, CO₂) formados como subprodutos gasosos.

Diversas denominações para o material gerado após o processo de exfoliação térmica de óxido de grafite podem ser encontradas na literatura: materiais do tipo grafeno (BOTAS et al., 2013), óxido de grafeno termicamente reduzido (BARROSO-BUJANS et al., 2011; CHEE et al., 2012; BONANNI; AMBROSI; PUMERA, 2012), folhas de GO termicamente reduzido (CAO et al., 2012), folhas de grafeno funcionalizadas (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007; DU et al., 2010; JIN et al., 2010), grafeno termicamente reduzido (POH et al., 2012; JU et al., 2010), folhas de grafeno (ZHANG et al., 2011), nanofolhas de óxido de grafeno (AKHAVAN, 2010) e óxido de grafeno (HUMERES et al., 2014a; HUMERES et al., 2014b).

A exfoliação térmica é considerada uma alternativa interessante para a preparação de materiais de grafeno devido à sua simplicidade, já que a exfoliação e a redução ocorrem em uma única etapa. Outros fatores incluem a sustentabilidade, por evitar o uso de reagentes químicos poluentes, e a relativa facilidade de ampliação de escala. As propriedades térmicas e elétricas do material obtido possibilitam seu

emprego em aplicações diversas. Contudo, a eficiência do processo e a qualidade do material obtido dependem do grau de oxidação do GO e das condições do tratamento térmico (BOTAS et al., 2013).

As altas temperaturas requeridas para a exfoliação do óxido de grafite demandam alto consumo de energia e o processo é difícil de ser controlado. Dessa forma, a alta temperatura é um dos maiores obstáculos para a produção de materiais de grafeno por essa abordagem. Métodos de obtenção do mesmo tipo de material utilizando temperaturas mais baixas são mais atraentes e encontram grande aplicabilidade (LV et al., 2009; ZHANG et al., 2011).

Análises termogravimétricas de GO indicam que a maior perda de massa, correspondente à decomposição de grupos hidroxila, carboxila e epóxido, ocorre entre 200 e 300 °C. Essa observação aponta para a possibilidade de realização de exfoliação térmica em temperaturas mais baixas. Grande parte dos grupos funcionais oxigenados remanescentes na matriz desaparecem abaixo de 350 °C e apenas ligações C-O muito estáveis existem acima dessa temperatura. As quantidades relativas de hidroxilas, carboxilas e carbonilas em relação ao conteúdo total de oxigênio no GO desempenham um papel importante em relação à quantidade de oxigênio remanescente após a exfoliação térmica (ACIK et al., 2010).

Contudo, a pressão gerada pela decomposição dos grupos funcionais em baixas temperaturas pode não ser alta o suficiente para exfoliar completamente as camadas. A geração de diferença de pressão suficiente é o ponto chave para reduzir a temperatura de exfoliação (JIN et al., 2010; ZHANG et al., 2013). Três estratégias podem ser utilizadas para garantir a geração de diferença de pressão suficiente, como ilustrado na Figura 1.6. As estratégias são baseadas nos seguintes princípios: (1) aumentar a pressão interna; (2) reduzir a pressão externa pela aplicação de vácuo; e (3) combinar pressão interna e vácuo simultaneamente (ZHANG et al., 2013).

A exfoliação promovida por vácuo, seguindo a estratégia 3, foi a primeira tentativa bem sucedida de exfoliação de GO em baixa temperatura (LV et al., 2009; ZHANG et al., 2011). Nesse método, a exfoliação é acelerada pela forte força de tração que o vácuo exerce sobre o ambiente na temperatura de decomposição dos grupos oxigenados. Um ambiente de alto vácuo (< 1 Pa) é capaz de resultar em uma exfoliação efetiva (LV et al., 2009).

De acordo com a estratégia 1, a pressão interna pode ser aumentada elevando-se a taxa de decomposição dos grupos funcionais, o que possibilita a exfoliação em temperaturas baixas e pressão

atmosférica (VERDEJO et al., 2008; JIN et al., 2010; CHEN; YAN, 2010; DU et al., 2010; YE et al., 2012; HUMERES et al., 2014a; HUMERES et al., 2014b). O ponto chave nesses casos é o elevado grau de oxidação do grafite, já que o alto conteúdo de grupos funcionais resulta em maior formação de gases. Em geral, a quantidade e a natureza química dos grupos funcionais oxigenados são influenciadas pelo processo de oxidação, incluindo a grafite de partida, a duração da oxidação e os reagentes oxidantes empregados (ZHANG et al., 2013).

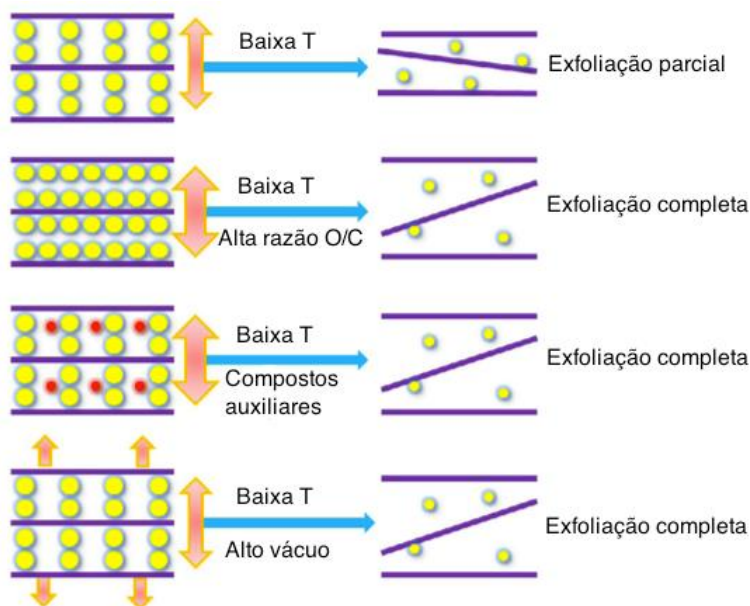


Figura 1.6 Representação esquemática do mecanismo de exfoliação térmica em baixa temperatura (adaptado de ZHANG et al., 2013).

A pressão interna também pode ser aumentada introduzindo-se compostos ativos capazes de reagir com os grupos funcionais do GO durante a exfoliação térmica, gerando maior quantidade de calor e gases. Por exemplo, a exfoliação pode ser induzida pela presença de H_2 , que reage violentamente com os grupos $-OH$ formando vapor de água, promovendo a exfoliação e redução simultâneas (KANIYOOR et al., 2010). HCl introduzido durante a lavagem do GO após a oxidação também pode servir como uma fonte adicional de gases para acelerar o processo de exfoliação. O efeito corrosivo do ácido, contudo, é uma

limitação que não pode ser negligenciada (SHEN et al. 2013).

Uma rápida taxa de aquecimento também acelera a decomposição de grupos funcionais, gerando gases adicionais suficientes para elevar a pressão interna e promover a exfoliação. A taxa de aquecimento pode ser elevada pelo pré-aquecimento do forno, micro-ondas, irradiação ou plasma (HASSAN et al., 2009; COTE; CRUZ-SILVA; HUANG, 2009; ZHANG et al., 2010; EL-KADY et al., 2012; SOKOLOV; SHEPPERD; ORLANDO, 2010). A combinação das estratégias 1 e 2 pode resultar em uma melhor exfoliação (ZHANG et al., 2013).

O aquecimento de óxido de grafite a temperaturas acima de 1000 °C, entretanto, favorece o empilhamento das lamelas, ainda que o estado de grafite cristalino dificilmente seja atingido (BOTAS et al., 2013). Como os grupos funcionais oxigenados praticamente desaparecem a 2000 e 2400 °C, a tendência crescente de associação com o aumento da temperatura é resultante da diminuição da quantidade de grupos funcionais oxigenados, conforme ilustra o modelo esquemático para a exfoliação em diferentes temperaturas (Figura 1.7).

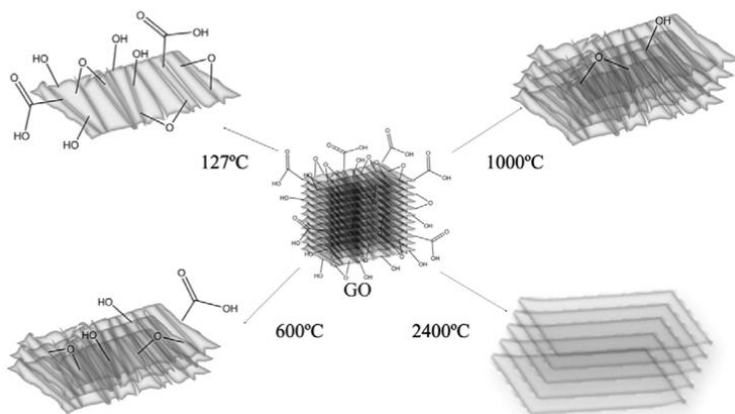


Figura 1.7 Modelo esquemático dos materiais obtidos por exfoliação de GO em diferentes temperaturas (BOTAS et al., 2013).

Essa tendência está relacionada com a maior facilidade de remoção das funcionalidades oxigenadas localizadas no interior de um domínio aromático em relação aos grupos ligados às bordas. Por esse motivo, os grupamentos remanescentes estão localizados principalmente nas bordas das lamelas após a exfoliação térmica (CAO et al., 2012). O

empilhamento das camadas conforme as funcionalidades oxigenadas são eliminadas é esperado, porque um grafeno cuja superfície não esteja funcionalizada só pode existir se estabilizado sobre uma superfície. Na ausência de funcionalização química ou suporte superficial, deverá ocorrer um empilhamento parcial das lamelas, pelo menos (EIGLER, HIRSCH, 2014).

A exfoliação em baixa temperatura é um método interessante para a produção de grafeno em massa devido à sua condição amena, segurança, baixo custo e facilidade de operação. O material resultante apresenta propriedades superficiais relevantes para diversas aplicações. Por exemplo, defeitos e vacâncias originados da decomposição dos grupos oxigenados podem servir como sítios ativos para a construção de interfaces entre o grafeno e outros componentes. Outro ponto importante são os resíduos oxigenados que permanecem após a exfoliação, que podem conceder reatividade química específica em aplicações como sensoriamento, catálise, armazenamento de energia e adsorção (LV et al., 2009; ZHANG et al., 2013).

1.2.3.3 Estratégias para a funcionalização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

Ao longo dos últimos 20 anos, a funcionalização química de fulerenos e nanotubos de carbono conduziu ao melhoramento da solubilidade e processibilidade desses materiais, além da combinação de suas propriedades com as de outras classes de compostos. Conceitualmente, espera-se que o comportamento químico do grafeno e óxido de grafeno seja semelhante, porém diferenças significativas também são esperadas, em particular porque o grafeno é um sistema bidimensional cujo plano pode ser atacado por ambos os lados (EIGLER; HIRSCH, 2014).

A funcionalização de grafeno é uma abordagem muito promissora, apesar de desafiante. A construção de sistemas híbridos entre grafeno e biomoléculas, por exemplo, apresenta um potencial muito grande para aplicações biomédicas como biossensoriamento e transporte de fármacos. Entretanto, para atingir tais objetivos é necessário provar a formação de ligações químicas entre o grafeno e outras entidades químicas, além de garantir a sua estabilidade (TANG; ZHOU; CHEN, 2013; EIGLER; HIRSCH, 2014).

A funcionalização dá origem a materiais classificados como grafenos quimicamente modificados (CMGs). Em geral, a funcionalização não-covalente, baseada em fracas interações entre as

lamelas do grafeno e o ligante, é uma alternativa atraente devido à preservação do sistema π conjugado (EIGLER; HIRSCH, 2014). Óxidos de grafeno reduzidos tem sido frequentemente modificados pela fisissorção não covalente de polímeros e pequenas moléculas nos seus planos basais por empilhamento π - π ou interações de van der Waals (DREYER et al., 2010).

Existem poucos exemplos de funcionalização covalente de grafeno ou óxido de grafeno reduzido. Nesse tipo de funcionalização, a formação da ligação é acompanhada pela re-hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 . Em geral, a funcionalização covalente envolve a reação de óxido de grafeno reduzido com sais de diazônio. Contudo, a reatividade de grafeno pode ser decorrente da presença de grupos funcionais remanescentes (DREYER et al., 2010; EIGLER; HIRSCH, 2014).

O óxido de grafeno apresenta funcionalidades oxigenadas reativas, como ácido carboxílico nas bordas e grupos hidroxila e epóxido nos planos basais. Reações ortogonais nesses grupos poderiam promover uma funcionalização seletiva, porém a avaliação da eficiência e seletividade dessas reações é uma tarefa muito difícil devido à estrutura heterogênea do óxido de grafeno (DREYER et al., 2010; EIGLER; HIRSCH, 2014).

A funcionalização por meio de grupamentos carboxílicos localizados nas bordas do óxido de grafeno é realizada, em geral, por reações de aminólise e esterificação. Esse tipo de reação, contudo, requer ativação prévia à adição das espécies nucleofílicas. A introdução de aminas substituídas é um dos métodos mais comuns de funcionalização covalente, produzindo materiais com aplicações em optoeletrônica, biodispositivos, veículos para transporte de fármacos e compósitos poliméricos (DREYER et al., 2010; KUILA et al., 2012; TANG; ZHOU; CHEN, 2013).

Os grupamentos epóxido nos planos basais do óxido de grafite podem ser modificados por reações de abertura de anel nucleofílica, sob diversas condições. Um mecanismo para essa reação envolve o ataque nucleofílico ao carbono α do epóxido por uma amina. Os grupos hidroxílicos dos planos basais também podem participar de reações. Entretanto, devido à presença de diferentes grupos funcionais, múltiplas reações podem estar ocorrendo simultaneamente. O óxido de grafeno também pode ser funcionalizado não-covalentemente (DREYER et al., 2010; KUILA et al., 2012; TANG; ZHOU; CHEN, 2013).

O emprego de materiais do tipo grafeno funcionalizados oportuniza uma evolução crítica na área da eletroquímica. Por exemplo, a elevada área específica aumenta o número de moléculas de analito que podem ligar-se à superfície, melhorando a sensibilidade e promovendo a miniaturização de dispositivos eletroquímicos. Ainda, a presença de grupos funcionais reativos possibilita a imobilização de diversas espécies eletroativas, dando origem a sistemas eletroquímicos com propriedades superiores (CHEN; FENG; LI, 2012).

Biosistemas funcionalizados a base de grafeno e óxido de grafeno integrados com ácidos nucleicos, peptídeos, proteínas e células tronco apresentam grande potencial para aplicações biotecnológicas, em especial bioeletrônica, biossensores e medicina. Contudo, a união entre o grafeno e a biotecnologia requer a superação de diversos desafios, principalmente em relação à toxicidade e ao balanço entre a dispersibilidade e a capacidade de transferência de elétrons (WANG et al., 2011a; TANG; ZHOU; CHEN, 2013; MAKHARZA et al., 2013).

1.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE MATRIZES DE CARBONO COM SO₂

Várias reações são empregadas para eliminar dióxido de enxofre de correntes gasosas, como a oxidação a SO₃ seguida da formação de ácido sulfúrico (AKHMEDOV; IBRAGIMOV; KASUMOVA, 1996). A redução a enxofre elementar é uma alternativa especialmente atrativa, porque o produto pode ser facilmente manuseado e estocado, e apresenta um elevado valor comercial (KOHL; NIELSEN, 1997). Diferentes tipos de carbonos aquecidos na presença de compostos sulfurados como enxofre, H₂S, CS₂ ou SO₂ formam complexos superficiais (BLAYDEN; PATRICK, 1971; CHANG, 1981; PANAGIOTIDIS; RICHTER; JUNTGEN, 1988) que poderiam atuar como intermediários (MACÁK; PICK, 1975; INSINGA; RAO, 1976; ABRAMOWITZ; RATCLIFFE; PAP, 1980; PANAGIOTIDIS, 1988).

O sistema C-O-S envolve 21 reações possíveis termodinamicamente, sendo que seis reações com estequiometrias diferentes onde os reagentes são carbono e SO₂ (Tabela 1.1) devem ser consideradas em um estudo mecanístico (LEPSOE, 1940; SILLER, 1948; OWEN; SYKES; THOMAS, 1951; KELLOG, 1970).

O estudo do mecanismo da redução de SO₂ por carbonos pode ser realizado empregando-se técnicas experimentais apropriadas para reações gás-sólido que permitam medidas quantitativas da reatividade e distribuição de produtos. Uma otimização adequada da redução do SO₂

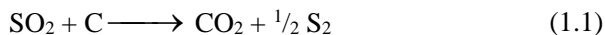
em carbonos só pode ser alcançada quando o mecanismo da reação possa ser visualizado pela formação de sub-produtos. Algumas propostas mecanísticas assumem a formação de complexos superficiais no carbono que seriam capazes de atuar como intermediários, mas sem evidência experimental (HUMERES; MOREIRA, 2012).

Tabela 1.1. Estequiometrias termodinamicamente possíveis para a reação (C + SO₂).

| Reagentes | Produtos |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 5 C + 2 SO ₂ | CS ₂ + 4 CO |
| 3 C + 2 SO ₂ | CS ₂ + 2 CO ₂ |
| 2 C + SO ₂ | COS + CO |
| 3 C + 2 SO ₂ | 2COS + CO ₂ |
| 4 C + 2 SO ₂ | S ₂ + 4 CO |
| 2 C + 2 SO ₂ | S ₂ + 2 CO ₂ |

Os estudos mecanísticos foram impedidos por deficiências da metodologia experimental em relação à medida quantitativa da reatividade e distribuição de produtos. Vários mecanismos foram propostos, porém a maior parte deles são discutidos em termos de distribuição de produtos obtida sob condições reacionais controladas por difusão, e (ou) fora do estado estacionário, e (ou) reator não diferencial (ABRAMOWITZ; RATCLIFFE; PAP, 1980; WU; LOWER; HOTTEL, 1988).

O mecanismo de uma reação gás-sólido em um reator em fluxo cuja cinética era controlada quimicamente foi avaliado em condições que permitiam medir a distribuição de produtos e as velocidades iniciais de forma reprodutível (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002). O estudo da reação (C + SO₂) com diferentes fontes de carbonos (grafite, carvão vegetal, carvão ativado, coques) permitiu demonstrar que a estequiometria da reação é representada pela equação 1.1 e que os produtos secundários (CO, COS, CS₂) são formados por reações consecutivas à reação primária.



Durante a redução de SO₂ sobre carvão ativado, a concentração de enxofre unido quimicamente à matriz de carbono aumentou até atingir a condição de estado estacionário. Demonstrou-se que esse enxofre se comporta como parte dos intermediários reativos da reação primária da redução de SO₂ porque i) estava ligado quimicamente à

matriz do carbono; ii) tinha concentração constante durante o estado estacionário; iii) a taxa inicial da reação com SO₂ do carbono residual (já reagido com SO₂) era igual à taxa inicial da reação com SO₂ do carbono não reagido; e iv) a reação do carbono residual com CO₂ produziu apenas SO₂ pela reação inversa. A presença de intermediários reativos em uma reação é uma das informações mais importantes para se postular um mecanismo (HUMERES et al., 2003; HUMERES et al., 2005; PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005).

O espectro XPS na região S_{2p} do carvão ativado residual após a reação com SO₂ mostrou uma banda em 162,5 eV relativa a enxofre não-oxidado que correspondia a 55,2% do enxofre total, e outra banda em 166,8 eV (44,8% do S total), relacionada com uma forma oxidada de enxofre. A razão C(S):C(SO) era 1:2 (HUMERES et al., 2003).

O estudo teórico do processo de quimissorção do SO₂ na superfície de grafite (PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005), partindo do pireno e dois derivados desidrogenados como modelos da superfície de grafite (Figura 1.8), mostrou que a adsorção na borda *zigzag* é mais favorável, com energias de -61 a -100 kcal·mol⁻¹. A 900 °C, temperatura correspondente às condições experimentais da reação do SO₂ com grafite (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002), a borda *zigzag* estaria completamente coberta com moléculas de SO₂ ligadas à superfície por meio de ligações C-O formando um anel de seis membros 1,3,2-dioxatiolano **1**, ou uma ligação C-O e uma S-O em um anel de cinco membros 1,2-oxatieno-2-óxido ou γ -sultina **2**, com ambas as espécies em equilíbrio (Figura 1.9). β -sultinas apresentam uma estabilidade térmica limitada e rapidamente perdem SO₂ produzindo olefinas, enquanto que a termólise de γ -sultinas ocorre em temperaturas muito mais altas (JUNT; SHARMA; DURST, 1973; JUNG et al., 1974; DURST; FINLAY; SMITH, 1979; GRAY et al., 1981; DITTMER; HOEY, 1990).

Esses resultados possibilitaram uma descrição detalhada da reação primária como mostrado no esquema 1.1 (HUMERES et al., 2005), em que o fragmento dirradicalar *zigzag* representa a matriz de carbono. O intermediário oxidado **1** decompõe-se para produzir um epissulfeto **3** que inicia um mecanismo de transporte de enxofre para fora da matriz. A transferência de enxofre a partir do dioxatiolano deve gerar uma unidade oxidada C(CO₂) que produzirá CO₂ em uma etapa subsequente, cujo mecanismo ainda não foi estudado. Por esse motivo o fragmento da matriz de carbono residual não é considerado no esquema

(HUMERES et al., 2003; HUMERES et al., 2005; PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005; HUMERES et al., 2014b).

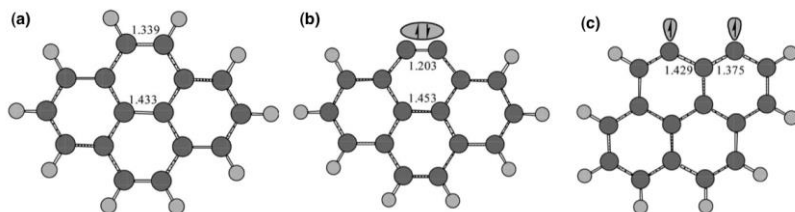


Figura 1.8. Pireno e dois derivados desidrogenados como modelos da superfície de grafite e possíveis sítios ativos: (a) instauração dos anéis aromáticos fundidos e estruturas das bordas do tipo (b) *armchair* (benzino) e (c) *zigzag* (tripleto birradicalar) (adaptado de PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005).

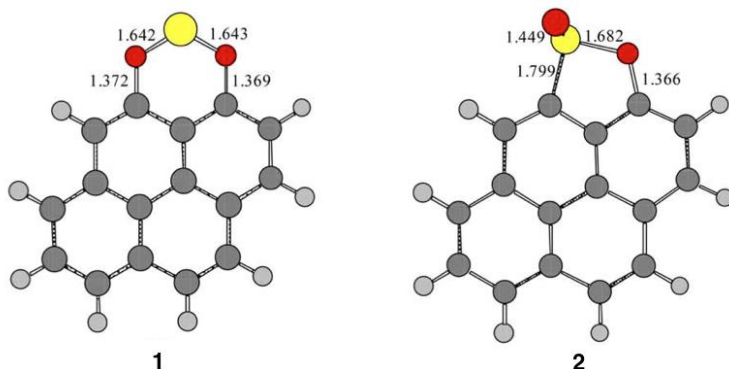
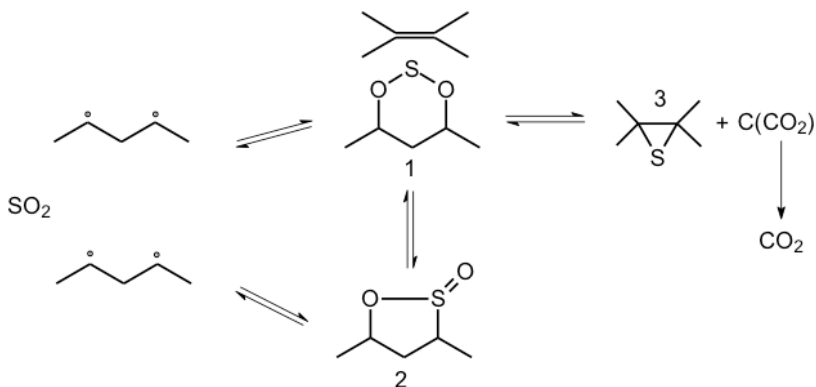


Figura 1.9. Estruturas para o SO_2 adsorvido na borda *zigzag* do modelo da superfície de grafite segundo cálculos teóricos (adaptado de PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005).

Foi mostrado que a reação é reversível (extrusão de SO_2 de **1** para reformar a ligação dupla) e, portanto, o enxofre do intermediário oxidado **1** não pode ser liberado para a fase gasosa, mas permanece na matriz de carbono como epissulfeto **3** capaz de regenerar SO_2 pela reação inversa $\text{C}(\text{S}) + \text{CO}_2$ (HUMERES et al., 2003). O transporte de enxofre para fora da matriz acontece por reações consecutivas de inserção de enxofre formando intermediários capazes de liberar enxofre como S_2 (HUMERES et al., 2005).



Esquema 1.1

A análise energética do mecanismo sugere que durante o estado estacionário os dois intermediários estão em equilíbrio e coexistem com o produto epissulfeto, que é mais estável por apenas 1 a 3 kcal·mol⁻¹ (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002; PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005).

1.3.1 Considerações cinéticas a respeito da redução térmica de SO₂ sobre matrizes de carbono

O estudo cinético da redução de SO₂ sobre diferentes tipos de carbonos possibilita a compreensão dos seus mecanismos. Contudo, para a realização de estudos cinéticos de reações gás-sólido, é necessário compreender os aspectos teóricos inerentes ao tratamento cinético de reações gás-sólido em fluxo, especialmente o formalismo matemático para a reação no estado estacionário e em condições controladas quimicamente, em reator operado sob condições diferenciais.

Sendo as reações gás-sólido sistemas heterogêneos, devem ser considerados os processos físicos de transferência de massa e energia entre o seio do fluido e a superfície do sólido (SMITH, 1970). O processo global pode envolver várias etapas intermediárias, sendo que a velocidade da reação completa representa a combinação dos efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o sólido, difusão interfacial e adsorção no interior dos poros da superfície (SZEKELY, 1976).

As possíveis etapas controladoras da velocidade são a reação química propriamente dita, a difusão pelos poros da superfície e a difusão através da camada hidrodinâmica. Para a determinação dos parâmetros cinéticos, é necessário que a velocidade global seja controlada pela cinética química. Para tal, os efeitos de transferência de massa devem ser minimizados, o que pode ser possível empregando-se velocidades de gás suficientemente altas ou temperaturas mais baixas, já que a reação entre o gás e o sólido geralmente apresenta uma substancial energia de ativação (PERUCH, 2002).

Os reatores diferenciais são normalmente empregados para determinar a velocidade da reação como uma função da concentração para sistemas heterogêneos. Esses reatores apresentam pequena escala e são configurados de modo que o gás flua através de uma pequena quantidade de sólido. Dessa forma, alterações na temperatura, pressão e composição ao longo do reator são pequenas, e, portanto, desprezíveis. (SMITH, 1970).

Um reator diferencial consiste de um tubo contendo uma pequena quantidade de sólido usualmente arranjado na forma de um fino disco (Figura 1.10). Sob essas condições, a conversão dos reagentes no leito é extremamente pequena (2-10% de conversão), assim como a variação na concentração do reagente através do leito, que pode ser considerada constante e aproximadamente igual à concentração inicial. Desse modo, o reator é considerado sem gradientes, e a taxa de reação é considerada espacialmente uniforme dentro do reator. A baixa conversão implica em pequena liberação de calor, então o reator opera essencialmente de maneira isotérmica. O fluxo volumétrico através do leito é monitorado, assim como as concentrações de entrada e saída. Se a massa do sólido, m , é conhecida, a taxa de reação por unidade de massa de catalisador, R , pode ser calculada, desde que o reator opere em condições diferenciais (PERUCH, 2002).

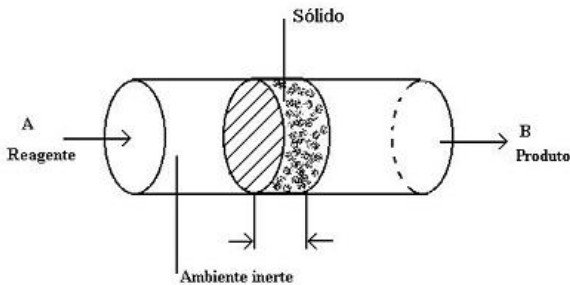


Figura 1.10 Esquema de um reator diferencial (PERUCH, 2002).

A cinética da redução do SO_2 sobre materiais de carbono pode ser acompanhada pelo desaparecimento do carbono com o tempo, calculado a partir do balanço de massas dos produtos gasosos, analisados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (GC/TCD) (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002).

O formalismo matemático envolvido na redução de SO_2 sobre diferentes materiais de carbono, no estado estacionário e em condições controladas quimicamente, em reator operado sob condições diferenciais, foi descrito detalhadamente por Humeres e Moreira (2012). Se o SO_2 é o único reagente gasoso e considerando todos os possíveis produtos da reação (CO_2 , CO , COS , CS_2 e S_2), então os balanços de massa em relação ao carbono e ao enxofre são, respectivamente (equações 1.2 e 1.3):

$$\Delta n_C = \Delta n_{\text{CO}_2} + \Delta n_{\text{CO}} + \Delta n_{\text{COS}} + \Delta n_{\text{CS}_2} \quad (1.2)$$

$$\Delta n_{\text{SO}_2} = 2\Delta n_{\text{S}_2} + \Delta n_{\text{COS}} + 2\Delta n_{\text{CS}_2} \quad (1.3)$$

em que Δn_i é a variação do número de moles de cada componente entre a entrada e a saída do reator. Como o número de moles inicial dos produtos é zero na entrada do reator, as equações 1.2 e 1.3 podem ser reescritas na forma das equações 1.4 e 1.5, respectivamente:

$$n_C = n_C^0 - n_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}} - n_{\text{COS}} - n_{\text{CS}_2} \quad (1.4)$$

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2}^0 - 2n_{\text{S}_2} - n_{\text{COS}} - 2n_{\text{CS}_2} \quad (1.5)$$

O fluxo molar n_i de cada componente i é dado pela equação 1.6:

$$n_i = b_i \frac{V}{VM} = \frac{m_i}{M_i} \quad (1.6)$$

em que b_i é a percentagem volumétrica do componente i na saída, V é a vazão total na saída, VM é o volume molar nas CNTP ($22414 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$), m_i é a vazão mássica do componente i na saída e M_i é a massa molar do componente i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

O fluxo molar de cada componente i na entrada do reator é dado pela equação 1.7:

$$n_i^0 = b_i^0 \frac{V^0}{VM} = \frac{m_i}{M_i} \quad (1.7)$$

Estas equações permitem o cálculo do n_{SO_2} , n_{S_2} e V_C , a vazão total de saída corrigida. O balanço de massa de carbono permite que seja calculada a conversão de carbono, x_c , e a taxa de consumo de carbono, dada pela equação 1.8:

$$n_C = \frac{V}{VM} (b_{CO_2} + b_{CO} + b_{COS} + b_{CS_2}) \quad (1.8)$$

ou, em unidades mássicas (equação 1.9):

$$m_C = M_C \frac{V}{VM} (b_{CO_2} + b_{CO} + b_{COS} + b_{CS_2}) \quad (1.9)$$

em que M_C é a massa molar do carbono ($12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Pode ser calculada a quantidade de carbono m_1 e m_2 que reagiu entre duas medidas nos tempos t_1 e t_2 para calcular m_i no tempo $t_i = (t_2 - t_1)/2$, de acordo com a equação 1.10:

$$m_i = \frac{m_2 + m_1}{2} \Delta t \quad (1.10)$$

A massa total de carbono consumida no tempo t será dada pela equação 1.11:

$$m_C = \sum m_i = m_0 - m_t \quad (1.11)$$

A conversão de carbono será dada pela equação 1.12:

$$x_C = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (1.12)$$

A taxa de reação (R), que determina a reatividade do carbono, é definida como a velocidade de consumo de massa por unidade de massa (equação 1.13) e é dada pela equação:

$$R = -\frac{1}{m_C} \frac{dm_C}{dt} \quad (1.13)$$

em que m_c é a massa de carbono no tempo t .

A conversão de carbono (x_c) é dada pela equação 1.14 (equivalente à equação 1.12):

$$x_c = 1 - \frac{m_c}{m_0} \quad (1.14)$$

em que m_0 é a massa inicial de carbono. A taxa de reação (R) pode ser expressa em termos da conversão de carbono isolando-se m_c na equação 1.14 e substituindo na Equação 1.13; obtém-se a equação 1.15:

$$R = \frac{1}{1 - x_c} \frac{dx_c}{dt} \quad (1.15)$$

À temperatura constante e na ausência de catalisador, a taxa de reação é uma função das concentrações dos reagentes, dada pela equação 1.16:

$$R = k C_c^m P_{SO_2}^n \quad (1.16)$$

em que k é a constante de velocidade, C_c é a concentração de sítios ativos no carbono ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$), P_{SO_2} é a pressão parcial do reagente gasoso (atm) e m e n são as ordens da reação com respeito ao carbono e ao SO_2 , respectivamente.

Se a reação for realizada em fluxo e com excesso de gás reagente, o termo $P_{SO_2}^n$ pode ser desprezado (a concentração é aproximadamente constante), e a reação é de pseudo-ordem zero em relação à concentração de gás. O valor de m , que é a ordem da reação com respeito à concentração de sítios ativos no carbono, pode variar de 0 a 1, de acordo com a literatura (HUMERES; MOREIRA, 2012).

Quando a velocidade global da reação não é controlada pela difusão, mas apenas quimicamente, a taxa de reação pode ser expressa como a taxa inicial, que é a velocidade inicial do plote x_c versus tempo, dada pela equação 1.17 (HUMERES; MOREIRA, 2012):

$$R_0 = \left(\frac{dx_c}{dt} \right)_{x_c \rightarrow 0} \quad (1.17)$$

1.4 TRATAMENTO COM PLASMA FRIO PARA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS

A maior parte dos métodos de funcionalização de partículas de carbono descritos na literatura envolvem química úmida ou exposição a altas temperaturas, porém o dano às estruturas é uma questão que deve ser considerada. A modificação de propriedades físicas e químicas de partículas pela alteração da sua composição superficial empregando plasma frio é uma possibilidade relevante (XU et al., 2007; KUSANO et al., 2007; FRIDMAN, 2008).

1.4.1 Plasma frio: aspectos gerais

Considerado o quarto estado da matéria, o plasma é um gás ionizado, o que significa que ao menos um elétron não está ligado a um átomo ou molécula (LIU et al., 1999; FRIDMAN, 2008), sendo constituído, dessa maneira, de uma mistura de elétrons, átomos e moléculas altamente excitados, íons, radicais, fótons e partículas neutras. A temperatura do plasma é determinada pelas energias médias das partículas do plasma (neutras e carregadas) e seus graus de liberdade relevantes (translacional, rotacional, vibracional e eletrônico). Dependendo do nível de energia, os plasmas são classificados como plasma de alta temperatura, plasma térmico e plasma não-térmico ou plasma frio (LIU et al., 1999; FRIDMAN, 2008).

De uma maneira geral, o plasma frio é qualquer plasma que não esteja em equilíbrio (termodinâmico, térmico, mecânico ou radioativo) porque a temperatura das partículas do gás é diferente da temperatura do elétron, ou a distribuição de velocidade de uma das espécies não segue uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Por este motivo, o plasma frio também é chamado plasma fora do equilíbrio. Em descargas de barreira dielétrica, os elétrons podem atingir temperaturas de 10^4 a 10^5 K, mesmo que o gás esteja em temperatura ambiente (ISTALDI, 2006; FRIDMAN, 2008).

O plasma frio pode ser gerado e mantido por descargas elétricas por meio da aplicação de uma alta tensão em um meio gasoso, resultando na quebra das moléculas e geração de elétrons acelerados por um campo elétrico. Dependendo do tipo de tensão aplicada e das especificações do reator, uma variedade de descargas elétricas capazes de produzir plasma frio podem ser geradas: descarga corona, descarga luminescente (*glow discharge*), descarga de barreira dielétrica, entre outras (LIU et al., 1999; FRIDMAN, 2005; ISTALDI, 2006).

A característica comum entre os vários tipos de descarga é que a maior parte da energia é direcionada primariamente para a produção de elétrons energéticos, ao invés de aquecer a corrente gasosa. Esses elétrons produzem espécies excitadas, como radicais livres e íons, assim como elétrons adicionais por dissociação por impacto de elétrons, excitação e ionização de moléculas gasosas. Essas espécies, por sua vez, colidem com moléculas neutras provocando reações de oxidação, redução ou decomposição (FRIDMAN, 2005).

É a alta temperatura do elétron que determina a química complexa e não-usual do plasma frio. As reações básicas envolvidas são reações elétron/moléculas, como a excitação rotacional, vibracional, eletrônica e reações entre átomos, íons e moléculas por colisões inelásticas entre partículas pesadas. Existem ainda outras reações, como as fotoquímicas. A taxa de velocidade de todas essas reações depende da energia do elétron, da densidade eletrônica e da temperatura, pressão e propriedades do gás (LIU et al., 1999).

1.4.2 Geração de plasma frio

A maneira mais simples de gerar plasma frio é aplicar um campo elétrico entre dois eletrodos. Conforme a tensão é aumentada, a corrente eleva-se subitamente gerando intensas avalanches de elétrons. Se a pressão for baixa e o circuito externo tiver alta resistência para proibir uma corrente elevada, ocorre uma descarga luminescente (*glow discharge*). Como os elétrons nesse tipo de descarga são altamente energéticos, essa configuração é amplamente empregada para gerar plasma frio. A necessidade de operação em baixas pressões limita a aplicação desse tipo de descarga em processos químicos (LIU et al., 1999; FRIDMAN, 2008).

Em altas pressões, incluindo a pressão atmosférica, ocorre uma descarga fracamente luminosa (corona). Entretanto, esse tipo de descarga aparece somente em regiões não-uniformes, com campo elétrico suficientemente alto, como pontas, bordas e ranhuras. Dessa maneira, as descargas corona nunca são homogêneas, estão sempre concentradas em torno de um dos eletrodos. Se a tensão for suficientemente alta, a parte remanescente do *gap* de descarga se rompe gerando faíscas. Desse modo, a aplicação da descarga corona é limitada pelas baixas corrente e tensão, resultando em uma menor eficiência no tratamento de materiais e gases de exaustão (FRIDMAN, 2005; FRIDMAN, 2008).

É possível prevenir a formação de faíscas pelo uso de fontes pulsadas ou pelo posicionamento de uma barreira dielétrica entre os eletrodos. Essa configuração, chamada descarga silenciosa ou descarga de barreira dielétrica (DBD), combina as características de elevado campo elétrico da descarga luminescente com a possibilidade de operação em altas pressões (LIU et al., 1999; FRIDMAN, 2005; FRIDMAN, 2008). As clássicas configurações do DBD, planar e cilíndrica, com pelo menos um dos eletrodos coberto por materiais dielétricos como vidro, quartzo ou cerâmica, são ilustradas na Figura 1.11 (ISTALDI, 2006; FRIDMAN, 2008).

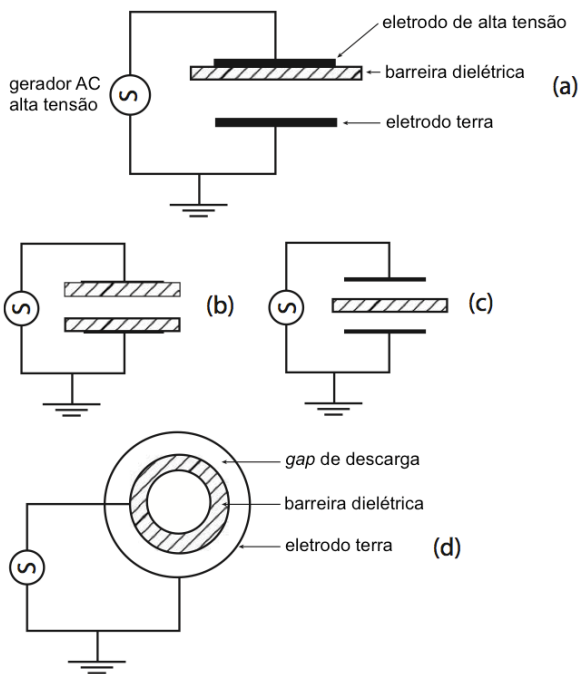


Figura 1.11. Configurações comuns de descargas do tipo barreira dielétrica (DBD): planar (a,b,c) e cilíndrica (d) (adaptado de FRIDMAN, 2008).

Uma vez que a descarga é iniciada em qualquer local entre os eletrodos, as cargas elétricas acumulam-se na barreira dielétrica, formando um campo elétrico oposto que interrompe o fluxo de corrente, dando origem a microdescargas (LIU et al., 1999). O papel da barreira dielétrica não está limitado somente à quantidade de carga e energia

transmitida para uma microdescarga, mas relaciona-se com a distribuição das microdescargas sobre toda a área do eletrodo. Uma barreira dielétrica intacta garante que nenhuma faísca ou arco elétrico ocorra no espaço entre os eletrodos. A carga total transferida em uma microdescarga depende das propriedades do gás e pode ser influenciada pelo distanciamento entre os eletrodos e pelas propriedades do material dielétrico (ISTALDI, 2006).

O DBD tem numerosas aplicações porque opera em pressão atmosférica, com a possibilidade de emprego de diferentes gases, em potência razoavelmente alta e sem a necessidade do emprego de fontes sofisticadas. Foi primeiramente introduzido por Siemens em 1857 para gerar ozônio, sendo amplamente empregado para esse fim e também em fontes de luz UV, no tratamento de polímeros, no controle de poluição por decomposição de CO, NO_x, SO₂ e compostos orgânicos voláteis, em aplicações medicinais e biológicas, entre outros (FRIDMAN, 2008).

1.4.3 Modificação de superfícies por plasma frio

A exposição de nanoestruturas, especialmente nanotubos de carbono, a plasmas reativos, foi descrita na literatura por vários autores como uma técnica de tratamento eficiente, livre de solvente e de baixa temperatura (YAN et al., 2005; JONES et al., 2008; YOOK; JUN; KWAK, 2010). Por meio dessa técnica, é possível adicionar uma variedade de radicais atômicos e moleculares às estruturas (KHARE et al., 2004), já que o emprego de diferentes tipos de gases permite a fixação de diversas funcionalidades na superfície (XU et al., 2007; CHETTY et al., 2009). A agressividade do tratamento é consideravelmente reduzida e, conseqüentemente, a degradação ocorre em menor extensão (CHETTY et al., 2009; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011).

O efeito do tratamento por plasma em diversos tipos de superfície vem sendo extensivamente estudado nos últimos 30 anos, devido a vantagens como ser não poluente, apresentar maior rendimento e fácil controle. Além disso, os tempos de reação são muito mais baixos quando comparados com outros métodos de modificação. Esses fatores associados ampliam a possibilidade de ampliação de escala (FELTEN et al., 2005; XU et al., 2007; VALENTINI et al., 2008; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011).

O tratamento com plasma é amplamente utilizado para a ativação superficial de vários materiais, como polímeros, cerâmicas e metais (CHEN et al., 2001; XU et al., 2007). O escopo das possíveis aplicações

está em constante expansão e abrange diversas áreas, incluindo a limpeza de superfícies, esterilização e funcionalização, melhora da adesão e polimerização, compreendidas dentro de vários domínios tecnológicos, como microeletrônica, embalagens, elementos decorativos e biomateriais (COEN et al., 2002; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011).

Diversas modificações nas propriedades químicas e físicas de superfícies podem ser induzidas pelo tratamento por plasma, dependendo das condições de tratamento. Os parâmetros internos do plasma, como a densidade eletrônica, a temperatura do elétron, a atividade química dos íons e o potencial elétrico definem a energia cinética dos íons que colidem com a superfície e, conseqüentemente, a natureza das modificações produzidas. Essas características internas são definidas por variáveis externas, como a natureza do gás, a pressão, a posição da amostra na zona de descarga de plasma e a tensão aplicada. O controle das condições de tratamento proporciona modificações superficiais seletivas, resultando na incorporação de grupos funcionais determinados (COEN et al., 2002).

O tratamento com plasma representa uma alternativa aos métodos tradicionais de dopagem de nanotubos de carbono com heteroátomos (CHETTY et al., 2009). Nanotubos de carbono de camadas simples e múltiplas foram tratados com diferentes tipos de gases por plasma: O₂ para enxertar grupos hidroxila, carboxila e carbonila (FELTEN et al., 2005; XU et al., 2007), NH₃ para grupos amina, nitrila e amida (KHARE et al., 2004; FELTEN et al., 2005; YOOK; JUN; KWAK, 2010), CF₄ para átomos de flúor (FELTEN et al., 2005; VALENTINI et al., 2008) e N₂ e H₂ para formar ligações C-N e C-H (KHARE et al., 2002; JONES et al., 2008).

1.4.4 Geração de plasma frio e modificação de superfícies em presença de SO₂

A maior parte das referências encontradas na literatura a respeito da geração de plasma frio em presença de SO₂ tratam da descrição de procedimentos visando a eliminação desse gás de correntes gasosas. Para tal, são empregados sistemas gerados por descarga corona empregando fontes pulsadas (AMIROV et al., 1998; PARK et al., 1999; NOVOSELOV; MESYATS; KUSNETSOV, 2001; YANKELEVICH; POKRYVAILO, 2002; MOK et al., 2002) ou DBD (CHANG et al., 1991; DHALI; SARDJA, 1991; SUN et al., 1998; MA et al., 2002) para remoção de SO₂ ou eliminação simultânea de SO₂ e NO_x de correntes

gasosas (JUN et al., 2008; KIM et al., 2008; XINLIANG et al., 2008). Em geral, até 90% do SO_2 presente em baixa concentração em correntes gasosas contendo outros gases como O_2 , N_2 , NH_3 e vapor d'água é removido.

A remoção de SO_2 de correntes gasosas ocorre essencialmente pela oxidação a SO_3 por meio da reação com oxigênio atômico, que provém da decomposição de O_3 . O ozônio, por sua vez, é gerado a partir de O_2 presente na corrente gasosa. Em geral, a taxa de remoção de SO_2 é favorecida pela presença de vapor d'água, devido à formação de radicais $\text{OH}\cdot$ que também oxidam SO_2 a SO_3 . Uma alta concentração de radicais $\text{OH}\cdot$ pode ainda acarretar a conversão de SO_2 a ácido sulfúrico (BAI et al., 2006; SAVELIEV et al., 2007; BAI; HU, 2012).

O SO_2 também apresenta um bom potencial para a modificação de superfícies. A principal desvantagem de um processo de alta energia como o plasma para o tratamento de superfícies é que uma variedade de caminhos reacionais são possíveis e, conseqüentemente, uma mistura complexa de produtos é obtida. A diversidade de grupamentos químicos pode ser diminuída pela redução da tensão aplicada ao sistema ou pelo emprego de gases que apresentem um número limitado de caminhos reacionais, como os halogênios ou SO_2 (HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010).

O número de grupos funcionais diferentes produzidos quando o plasma frio é gerado em presença de SO_2 não é tão grande e muitos deles são muito reativos. A diversidade de grupos funcionais pode ser controlada pelo balanço com outros gases. Por exemplo, a adição de oxigênio deve produzir mais grupamentos contendo enxofre altamente oxidado, enquanto a adição de hidrogênio provavelmente apresenta o efeito oposto (HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010). A incorporação de grupos funcionais sulfurados definidos é de grande importância para diversas áreas de pesquisa, como será abordado na próxima seção.

O tratamento superficial por plasma frio, em presença de SO_2 puro ou misturado com outros gases, de argila laponita (FATYYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011), grafite pirolítico altamente orientado e carbono vítreo (COEN et al., 2002) e polímeros como PE (LIN; COOPER, 2005; HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010), PP (BASARIR et al., 2006; HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010), PVC (KLEE et al., 1994), PET e poliéster (HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010) promoveu a incorporação de sulfetos ou grupamentos contendo enxofre altamente oxidado, como ácido sulfônico e sulfatos.

1.5 ENXOFRE EM MATERIAIS DO TIPO GRAFENO

Apesar das referências encontradas na literatura a respeito da interação entre enxofre e materiais relacionados a grafeno serem muito recentes, foi observada a ocorrência de supercondutividade a 35 K em compósitos grafite-enxofre no início dos anos 2000 (SILVA; TORRES; KOPELEVICH, 2001; KURMAEV et al., 2002). Apesar da origem da supercondutividade nesses materiais não estar completamente esclarecida, especula-se que se origina da hibridização entre carbono e enxofre, que aumenta a densidade de carga local. Esses resultados abrem perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais supercondutores.

Organossulfatos cíclicos podem estar presentes em óxido de grafite preparado pelo método de Hummers (que envolve a oxidação de grafite por ácido sulfúrico juntamente com um reagente oxidante), porém a hidrólise do GO resulta na clivagem desses grupos, formando dióis vicinais em seu lugar (DIMIEV et al., 2012). Esses grupos não são totalmente eliminados, entretanto, quando o óxido de grafite é sonicado em água para obter óxido de grafeno. Essa observação está de acordo com o alto teor de enxofre (até 6%) determinado por análise elementar para alguns óxidos de grafeno (EIGLER et al., 2013).

A estrutura do óxido de grafeno conteria, portanto, um grupo organossulfato na proporção de um a cada 20 átomos de carbono, como uma consequência do processo de oxidação e das condições aquosas do pós-tratamento. A presença de organossulfatos influencia as propriedades químicas e físicas do óxido de grafeno. Contudo, deve ocorrer a degradação desses grupos com o aumento da temperatura (EIGLER et al., 2013).

A dopagem de grafeno com heteroátomos como metais de transição, halogênios, hidrogênio, nitrogênio ou enxofre desempenha um papel importante no ajuste de suas propriedades eletrônicas, especialmente no controle da densidade eletrônica superficial (TANG; ZHOU; CHEN, 2013; POH et al., 2013). A modificação de grafeno com enxofre, por aquecimento de óxido de grafite em presença de dissulfeto de benzila (YANG et al., 2011) ou H_2S , SO_2 e CS_2 (POH et al., 2013) gera materiais que exibem excelentes atividade catalítica e estabilidade em reações de redução de oxigênio. A simplicidade dos métodos, aliada à viabilidade econômica e possibilidade de ampliação de escala, oportunizam aplicações em células combustíveis (YANG et al., 2011).

Em geral, duas formas de enxofre são inseridas, oxidada e não-oxidada, e as propriedades do material obtido podem diferir dependendo

do tipo de enxofre ligado. A dopagem com S unicamente na forma de tiofeno resulta em um aumento de condutividade devido à redução mais efetiva induzida pelos átomos de S, comparada a átomos de N dopantes, porque o S apresenta uma maior capacidade de doação de elétrons. O desempenho de um compósito $\text{TiO}_2/\text{r-GO}$ dopado com S como fotoânodo em células solares é promissor para o emprego em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (WANG et al., 2014).

A reação de óxido de grafeno com tioacetato de potássio, uma fonte de enxofre nucleofílico, resultou na abertura seletiva de anel dos grupos epóxido localizados nos planos basais, promovendo a funcionalização covalente da superfície com grupos tiol reativos. Esses grupos inseridos podem ancorar nanopartículas de ouro ou cadeias alquílicas por reação com haletos de alquila. Diversos outros eletrófilos poderiam reagir, permitindo uma funcionalização extensiva da superfície do GO. Dessa forma, o método constitui uma rota conveniente para a obtenção de CMGs com diversas propriedades físicas e químicas. Além disso, o ancoramento de nanopartículas metálicas poderia ser útil em reações catalíticas e eletroquímicas (THOMAS et al., 2014).

Outras referências descrevem a obtenção de compósitos em que o óxido de grafeno ou grafeno atua como um imobilizador de enxofre elementar, com vista na aplicação em baterias lítio/enxofre de alto desempenho. Em geral, são gerados compósitos grafeno/enxofre por meio da mistura mecânica dos componentes individuais (WANG et al., 2011b; JI et al., 2011; YAN et al., 2012). O enxofre é atraente para o emprego como cátodo em baterias de lítio recarregáveis, porém a aplicação dessas células é ainda inviável devido ao curto tempo de vida. A função do grafeno nessas aplicações é imobilizar o enxofre para evitar a sua perda ao longo dos ciclos de carga-descarga, aumentando assim o tempo de vida da bateria (FENG et al., 2014).

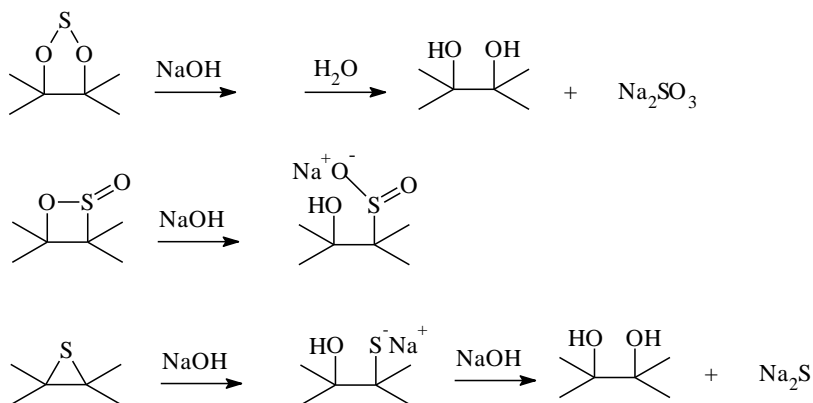
1.6 REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DA REAÇÃO ($\text{C} + \text{SO}_2$)

Os intermediários da redução de SO_2 sobre carbonos podem ser caracterizados pela sua reatividade com fragmentos orgânicos, que uma vez inseridos na matriz, modificam as propriedades químicas e físicas da superfície. As reações com intermediários são utilizadas para observar os produtos formados e racionalizar os resultados em termos da reação primária (Esquema 1.1; HUMERES et al., 2012). O estudo da reatividade dos intermediários de redução do SO_2 sobre carvão ativado

(HUMERES et al., 2008), grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno (HUMERES et al., 2014a) e nanotubos de carbono oxidados (HUMERES et al., 2015) produziu resultados consistentes com as estruturas postuladas.

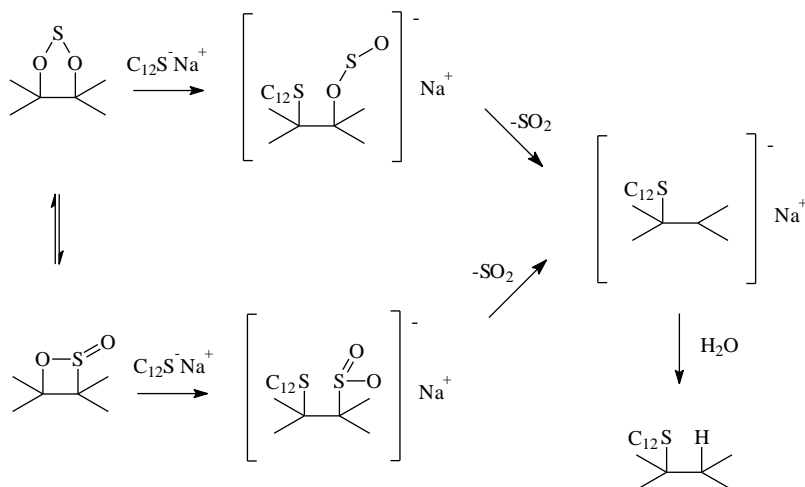
No estudo da reatividade com respeito à hidrólise básica, tiólise, aminólise e reação com haletos de alquila, e fotólise em *t*-butanol, em todos os casos (exceto com OH), o fragmento orgânico foi inserido na matriz de carbono. Os mecanismos foram analisados considerando-se a mudança de composição segundo o espectro XPS pelo método de inventário de átomos desenvolvido pelo grupo de pesquisa (HUMERES et al., 2008b), assumindo reações descritas na literatura envolvendo dioxatolanos, sultinas e epissulfetos. As inserções foram confirmadas por RMN em estado sólido (HUMERES et al., 2008; HUMERES et al., 2014a).

A hidrólise básica, realizada com carvão ativado modificado com SO₂, provocou a diminuição da quantidade de enxofre oxidado, como uma consequência da hidrólise do intermediário dioxatolano. O esquema de reação proposto (Esquema 1.2) se baseia no conhecimento de que a hidrólise básica de sultinas poderia ocorrer facilmente com ataque nucleofílico no enxofre sulfinil, formando um sal de sódio. O ataque nucleofílico do íon hidróxido no átomo de carbono do anel epissulfeto formaria um ânion sulfito com Na⁺ como contra-íon na primeira etapa, eliminando S²⁻ na etapa consecutiva (HUMERES et al., 2008).



Esquema 1.2

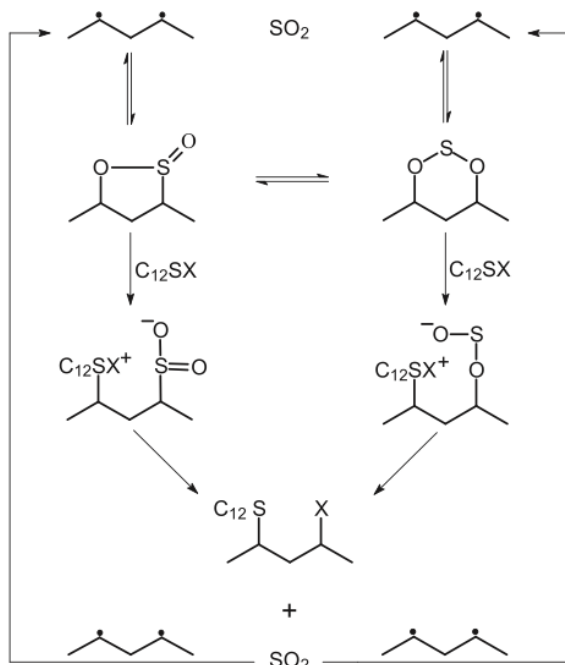
A reação de carvão ativado modificado com 1-dodecanotiolato de sódio manteve o conteúdo de enxofre praticamente constante, mas a razão enxofre oxidado:não-oxidado diminuiu dez vezes, sugerindo que a reação ocorreu com eliminação do enxofre oxidado. O espectro de RMN de ^{13}C depois da tiólise mostrou, além do sinal de carbono em 121 ppm, o pico do dodecanotiolato em 25 ppm, indicando que o fragmento foi inserido na matriz. De acordo com o esquema reacional proposto (Esquema 1.3), a reação ocorreria com deslocamento nucleofílico do átomo de O do carbono pelo ânion tiolato para formar um sulfonato, que após a perda de SO_2 , fornece o produto observado (HUMERES et al., 2008).



Esquema 1.3

Para a reação de grafite com 1-dodecanotiolato de sódio, apenas os intermediários oxidados estão envolvidos na tiólise segundo o esquema de reação proposto (Esquema 1.4). O ataque nucleofílico do tiolato no átomo de O do carbono forma um sulfonato, que perde SO_2 . Ocorre uma reinserção do SO_2 na matriz que repete o ciclo da reação. Exceto pela reação de reinserção de SO_2 , o mecanismo é similar ao postulado para carvão ativado. Essa etapa de extrusão e reinserção de SO_2 também não foi observada para óxido de grafite e óxido de grafeno (HUMERES et al., 2014a).

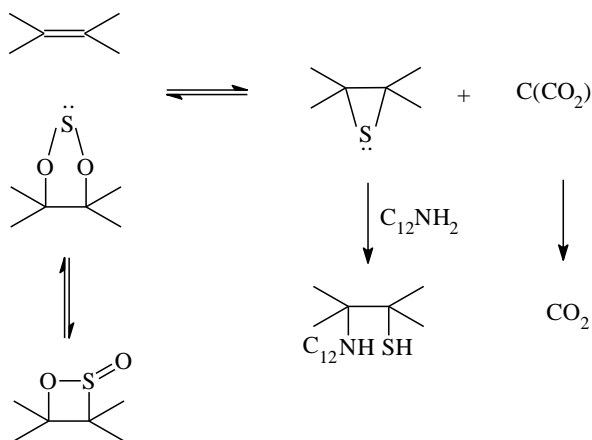
O espectro XPS depois da reação do carvão ativado modificado com SO_2 com dodecilamina mostrou que o conteúdo total de enxofre permaneceu praticamente constante, enquanto que o enxofre oxidado não foi detectado. A presença de nitrogênio em 399 eV no espectro XPS e o pico de alquila em 27 ppm observado no espectro RMN demonstram que a dodecilamina foi inserida na matriz (HUMERES et al., 2014a).



Esquema 1.4

De acordo com as reações consideradas para propor a sequência reacional da aminólise (Esquema 1.5), o intermediário não-oxidado reagiu com a amina, formando o produto de inserção. Ocorreu também uma transferência de enxofre a partir do intermediário oxidado, formando o epissulfeto e um peróxido que é posteriormente liberado como CO_2 livre. Essa etapa é similar à etapa determinante da velocidade da reação de redução do SO_2 , apesar de que nesse caso ocorreu inesperadamente a cerca de 200 °C, como uma consequência de um possível efeito catalítico da amina. O ataque nucleofílico da amina na sulfina com eliminação de SO_2 não se aplicou nesse caso, o que pode ser

devido à decomposição rápida do intermediário oxidado para produzir o epissulfeto pela etapa catalisada (HUMERES et al., 2008).

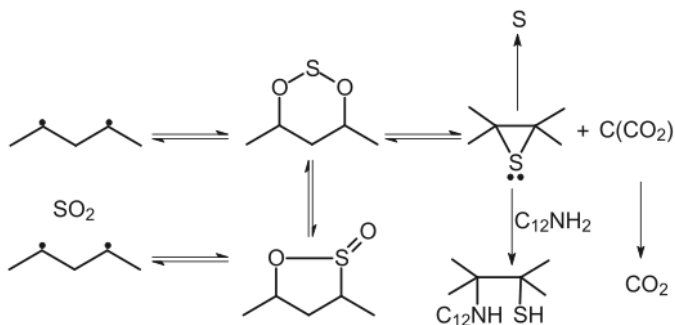


Esquema 1.5

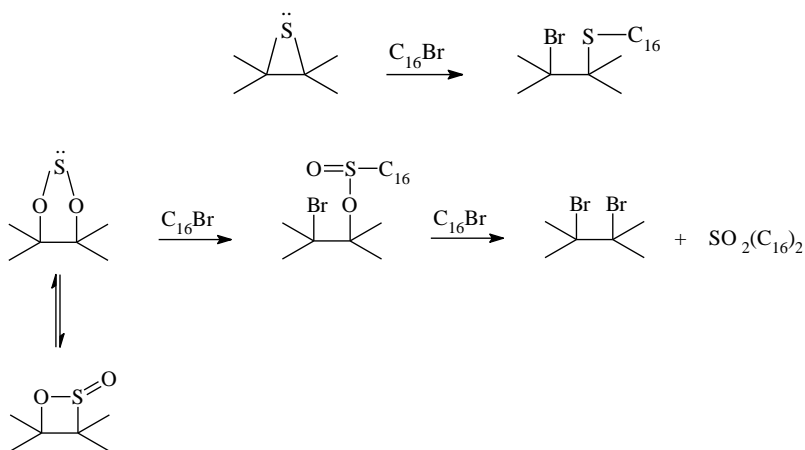
A aminólise de grafite modificado com SO₂ mostrou incorporação de enxofre na matriz. O esquema de reação sugerido (Esquema 1.6) envolve um ataque nucleofílico da amina no anel do epissulfeto, juntamente com a eliminação de enxofre, que é a primeira etapa do mecanismo de transporte externo de enxofre. A transferência de enxofre do dioxatiolano formando o epissulfeto deve gerar um intermediário oxidado (uma espécie peróxido ou dicarbonila) que irá formar CO₂ em uma etapa subsequente. O mecanismo postulado é muito semelhante ao proposto para carvão ativado. O pico alquila em 28,8 ppm observado no espectro de RMN de ¹³C depois da aminólise de óxido de grafeno modificado confirma que a dodecilamina foi inserida na matriz. O mecanismo é muito similar ao descrito para a aminólise de grafite, exceto pela perda de enxofre (HUMERES et al., 2014a).

O espectro XPS do carvão ativado modificado com SO₂ após reação com 1-bromohexadecano não mostrou nenhuma alteração no conteúdo de enxofre, mas incorporação do brometo em 69,1 eV e inserção da unidade alquila de acordo com o pico do espectro RMN em 28 ppm. O esquema de reação proposto (Esquema 1.7) envolve o ataque nucleofílico do enxofre do 1,3,2-dioxatiolano e intermediários epissulfetos no haleto de alquila, produzindo um éster alquil sulfinil e um sulfeto de alquila, respectivamente, e liberando um íon Br⁻ que foi

inserido na matriz. O éster sulfinil reagiria com o haleto de alquila em uma segunda etapa formando um dibrometo e liberando um éster sulfinil alquil substituído (HUMERES et al., 2008).



Esquema 1.6



Esquema 1.7

Para a reação de hexadecilbrometo com óxido de grafeno modificado com SO_2 não foi observada incorporação de bromo de acordo com o espectro XPS. Contudo, o pico alquila em 38,5 ppm presente no espectro de RMN de ^{13}C depois da reação mostrou a inserção do fragmento alquila. De acordo com o mecanismo proposto (Esquema 1.8), um ataque nucleofílico $\text{S}_{\text{N}}2$ do enxofre do intermediário

epissulfeto no haleto de alquila produziu um sulfeto de alquila, liberando o íon brometo (HUMERES et al., 2014a).

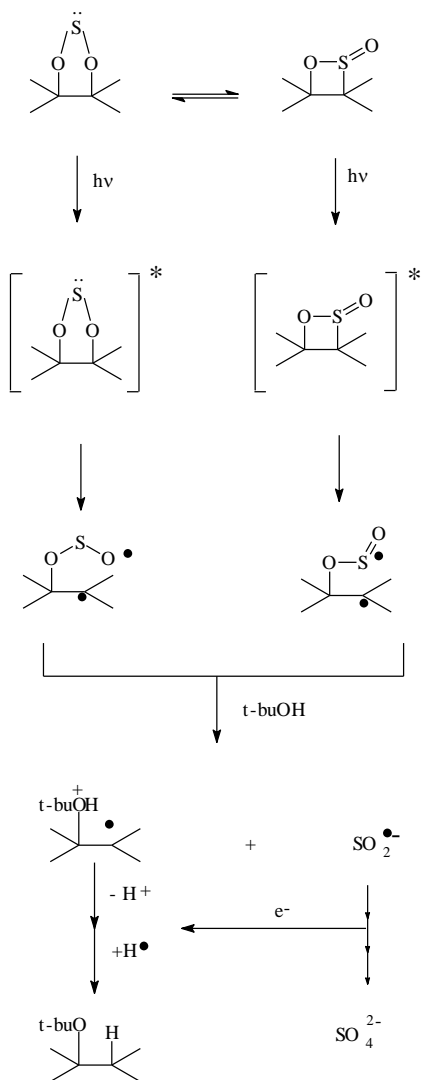


Esquema 1.8

A fotólise de carvão ativado modificado em diferentes solventes hidroxílicos (*t*-BuOH, EtOH e H₂O) mostrou a formação de ânions sulfato. A formação de SO₄²⁻ foi maior quando a dispersão estava saturada com oxigênio ao invés de argônio. O efeito do oxigênio na formação de sulfato indica uma natureza radicalar das espécies de enxofre, que no final produzem o ânion sulfato. A fotólise em *t*-BuOH saturado com Ar levou à inserção do grupo *t*-BuO na matriz do carbono. A sequência reacional (Esquema 1.9) propõe a inserção do *t*-BuOH com extrusão de SO₂ (HUMERES et al., 2008).

Os resultados sugerem que o estado excitado da sultina gerado pela absorção de luz pode decair em energia por homólise da ligação C-S, produzindo um dirradical unido à superfície do carbono. Esta espécie se solvolisaria com expulsão do ânion radical SO₂⁻, deixando o carbono com uma molécula do *t*-butóxido inserida. Como a sultina está em equilíbrio com o dioxatiolano, um mecanismo similar pode ocorrer com este intermediário, ainda que menos favorável, porque a homólise inicial do C-O seria energeticamente mais alta que a ruptura homolítica do C-S da sultina.

Nanotubos de carbono oxidados e modificados com SO₂ foram fotofuncionalizados pela inserção de fenilalanina por meio do intermediário não-oxidado epissulfeto. O mecanismo sugere que a inserção de fenilalanina ocorre paralelamente à extrusão de um ânion radical sulfeto (*S⁻) que sofre oxidação subsequente a SO₄²⁻ (HUMERES et al., 2015).



Esquema 1.9

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Incorporar seletivamente os intermediários de redução de SO_2 sobre carbonos, por reação térmica e tratamento com plasma frio, na matriz de óxido de grafeno previamente preparado e caracterizado, e posteriormente funcionalizar seletivamente a matriz com fragmentos orgânicos por meio dos intermediários sulfurados inseridos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Obtenção e caracterização de óxido de grafeno

Preparar óxido de grafite (GO) pela oxidação de micropartículas de grafite (MPG) com ácidos fortes e exfoliar o GO em condições de baixa temperatura para obter micropartículas de grafite oxidadas e exfoliadas, ou óxido de grafeno (MPGO), e caracterizar os materiais obtidos empregando um conjunto de técnicas.

2.2.2 Modificação seletiva de MGPO com SO_2 por reação térmica e tratamento com plasma frio

Incorporar seletivamente os intermediários de redução de SO_2 na matriz do óxido de grafeno (MPGO) e determinar os parâmetros termodinâmicos da redução térmica de SO_2 sobre MPGO por meio de um estudo cinético da reação.

2.2.3 Interconversão e eliminação dos intermediários sulfurados inseridos na matriz

Realizar tratamentos térmicos subsequentes em óxido de grafeno modificado com enxofre por plasma frio para promover a interconversão entre os intermediários inseridos e a eliminação de enxofre da matriz, com o objetivo de investigar os possíveis mecanismos envolvidos.

2.2.4 Funcionalização seletiva da matriz de óxido de grafeno com fragmentos orgânicos

Funcionalizar seletivamente a matriz de óxido de grafeno por tiólise, aminólise e aminotiólise dos intermediários sulfurados inseridos.

Os objetivos específicos descritos encontram-se representados esquematicamente no fluxograma da Figura 2.1.

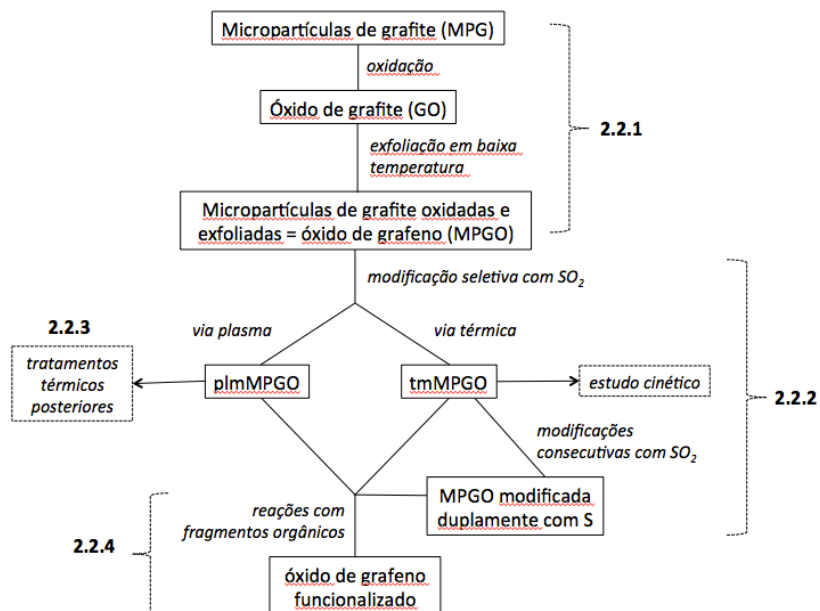


Figura 2.1. Fluxograma representativo dos objetivos específicos propostos e executados nesse trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

As micropartículas de grafite (MPG) com ($d_{50} = 6,20 \mu\text{m}$) foram fornecidas pela Nacional de Grafite Ltda. A Tabela 3.1 apresenta a caracterização desse material.

Tabela 3.1. Caracterização das micropartículas de grafite (MPG).

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|-------------------|----------|
| Área específica (BET) | 11,0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | | |
| Análise Elementar | 99,3 % C | 0,12 % H | 0,19 % N |
| Análise | 3,0 | 6,3 | 90,7 |
| Termogravimétrica | % cinzas | % matéria volátil | % C fixo |

O dióxido de enxofre balanceado com N_2 (95% e 15% mol/mol SO_2/N_2) era da White & Martins e o dióxido de enxofre puro na forma liquefeita foi fornecido pela empresa Veronese Indústria Química LTDA.

Os reagentes empregados no estudo da reatividade de amostras modificadas com SO_2 com reagentes orgânicos foram 1-dodecanotiol (Riedel-de Haën), dodecilamina (Fluka) e 11-amino-1-undecanotiol (Sigma) sem purificação prévia.

A maior parte das análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foi realizada em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 com uma fonte de raios-X Mg(K) pelo Professor Wido Schreiner no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Alguns espectros foram obtidos em um espectrômetro Thermo Scientific K Alpha equipado com uma fonte de raios-X Al(K) no “Servicio de Nanotecnología y Análisis de Superficies” da Universidad de Vigo, em Vigo, Espanha.

As determinações de área específica foram realizadas em um equipamento Autosorb-1 Quantachrome Nova-2200e na Central de Materiais da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI) - Campus de Erechim.

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR-100 no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC.

As imagens de MEV foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura LEO 1525, Carl Zeiss SMT AG, no Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

A Análise Elementar foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da USP em um analisador Perkin Elmer CHN-2400.

Diversas análises foram realizadas no SAI, “Servizos de Apoio á Investigación”, da Universidade da Coruña, em A Coruña, Espanha. As análises de Difração de Raios-X foram realizadas na Unidade de Análise Estrutural em um Difrátômetro de raios-X de pó D4 Endeavor Bruker-Nonius. Na Unidade de Microscopia foram obtidas as imagens de MET com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1010. A análise termogravimétrica e a análise térmica diferencial (TGA/DTA) foram realizadas simultaneamente na Unidade de Espectroscopia Molecular em um equipamento TGA modelo SDT2960 da TA Instruments acoplado a um FTIR (espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier) com célula para análise de gases da marca Bruker, modelo Vector 22.

3.2. OXIDAÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE GRAFITE

As micropartículas de grafite foram oxidadas utilizando o método descrito por Bissessor et al. (2007), que consiste em uma modificação do método clássico de oxidação de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Em um frasco de vidro de 500 mL com parede dupla e agitação mecânica, foi adicionado ácido sulfúrico concentrado (230 mL) e o sistema foi resfriado a 0 °C. As micropartículas de grafite (10 g) foram adicionadas sob agitação e então 30 g de KMnO_4 foram agregados lentamente mantendo a temperatura abaixo de 20 °C. A mistura foi resfriada a 2 °C, agitada por 30 min, e então permitiu-se que o sistema atingisse a temperatura ambiente. Foi acrescentada água destilada (230 mL) lentamente, seguida de 100 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Sendo a filtração um método extremamente lento de lavar as partículas, o material foi exaustivamente centrifugado, decantando o sobrenadante e adicionando água destilada até eliminar completamente o sulfato residual. As partículas oxidadas (óxido de grafite) foram secas em estufa a 105 °C por quatro dias.

O material obtido após a oxidação, o óxido de grafite (GO), foi exfoliado em um reator de quartzo tubular (Figura 3.1) aquecido por um

forno elétrico com controle de temperatura. O reator foi adaptado ao mesmo sistema utilizado para as reações térmicas, ilustrado na Figura 3.2, que será descrito posteriormente. A amostra (500 mg) foi posicionada no fundo do reator e aquecida por 10 minutos sob fluxo de 100 NmL·min⁻¹ de He ou Ar até que o sistema atingisse 300 °C. A exfoliação ocorre em uma temperatura acerca de 270 °C. O sistema é mantido nessa temperatura por 5 minutos e depois resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de gás inerte. O material obtido após a exfoliação foi denominado MPMGO.

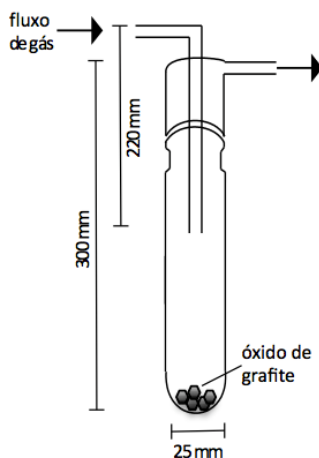


Figura 3.1. Reator de quartzo empregado na exfoliação.

3.3 MODIFICAÇÃO DE MPMGO COM SO₂ POR VIA TÉRMICA

3.3.1 Descrição do sistema de reação térmica

As reações térmicas foram realizadas utilizando o sistema apresentado na Figura 3.2. A amostra era confinada em um reator de quartzo de fluxo (diâmetro 20 mm; comprimento 250 mm), ilustrado no detalhe da Figura 3.2. Na região central havia um estrangulamento que dividia o reator em duas partes, sobre o qual era apoiada uma tela de aço inox (80 µm) como suporte para que a amostra ficasse posicionada no centro do reator.

O reator era posicionado no interior de um forno de aquecimento que consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de 100 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro interno, contendo ranhuras para

alojar os elementos de resistência espiral. O forno era isolado termicamente com Kawool 1400 e suportado por um cilindro de aço inox de 210 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro.

A temperatura do reator era controlada por um controlador fabricado pela Instrumentos Elétricos Engro, medida por um termopar do tipo K (cromel-alumel) posicionado no espaço entre a parede interna do forno e a parede externa do reator. A temperatura era lida em um pirômetro digital multicanal fabricado pela Alfa Instrumentos. O fluxo dos gases era controlado por um Controlador de Fluxo Mássico (Matheson Multiple Dyna-Blender 8219).

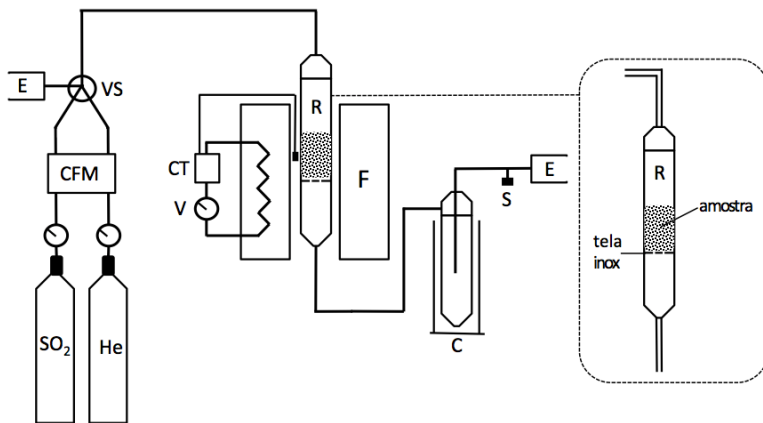


Figura 3.2. Esquema do sistema de reação térmica com SO₂.

CFM, controlador de fluxo mássico; VS, válvula seletora; E, exaustão; CT, controle de temperatura; V, variador de tensão; R, reator de quartzo; F, forno; S, septo; C, condensador.

Algumas alterações foram necessárias para operar o sistema térmico com SO₂ liquefeito. Devido ao SO₂ encontrar-se em fase líquida, a pressão de saída é muito baixa (cerca de 3,4 bar). Para elevar a pressão, foi adaptado um sistema de aquecimento do cilindro, em que um traço elétrico (3,85 m, 154 W) foi posicionado em volta da parte inferior do cilindro e mantido em uma temperatura de 40 °C. Mesmo com o aquecimento do cilindro, a pressão de saída do gás foi insuficiente para atingir o mínimo necessário (4,1 bar) para utilização do controlador de fluxo mássico. Dessa forma, apenas o fluxo do gás de balanço (He) foi controlado pelo controlador de fluxo mássico, enquanto que o fluxo do SO₂ foi controlado por um medidor de fluxo do tipo

rotâmetro. Para evitar a condensação de SO_2 após a saída do cilindro, foi posicionado um traço elétrico em torno da linha, mantendo-a aquecida em uma temperatura de cerca de $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Antes da entrada dos gases no reator foi adaptado um misturador de gases para possibilitar o emprego de diferentes pressões parciais de SO_2 . O misturador era constituído de um tubo cilíndrico de aço inox com 140 mm comprimento e 30 mm de diâmetro. O misturador foi recheado com palha de aço inox para aumentar o tempo de residência dos gases e aumentar a eficiência da mistura. A entrada dos gases no misturador era controlada por válvulas seletoras do tipo abre-fecha, sendo possível desse modo selecionar se apenas um dos gases ou ambos fluíam pelo sistema.

3.3.2 Metodologia da modificação térmica com SO_2

A metodologia de preparação da amostra consistia em secar em estufa por 12 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, resfriar em dessecador e em seguida pesar. Após a pesagem, a amostra era posicionada no centro do reator a fim de se obter uma temperatura uniforme e constante.

Após a completa montagem do sistema, a amostra era pré-tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas sob fluxo de He de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com a finalidade de eliminar umidade da amostra e possíveis contaminantes da linha de reação. Após o pré-tratamento, a temperatura e o fluxo de SO_2 eram ajustados de acordo com as condições pré-estabelecidas para a reação. Abria-se o fluxo do SO_2 e o gás fluía ao longo do leito de amostra pelo tempo determinado para a reação. Os produtos gasosos da reação após saírem do reator passavam por um condensador mantido em temperatura baixa o suficiente para condensar o enxofre presente na corrente gasosa. Após o tratamento, fechava-se o fluxo de SO_2 e o sistema era resfriado sob fluxo de He até a temperatura ambiente. A amostra era acondicionada em frasco fechado e mantida em dessecador à vácuo.

A Tabela 3.2 apresenta o detalhamento das condições específicas em que as reações térmicas de MPGO com SO_2 foram realizadas. As reações foram precedidas pelo pré-tratamento térmico com Ar ou He a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas e foram realizadas a $630\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3 Estudo cinético da reação térmica MPGO + SO_2

O estudo cinético foi realizado pela reação da MPGO com SO_2 puro liquefeito empregando-se o sistema ilustrado na Figura 3.2. Os produtos gasosos foram analisados coletando-se amostras de 5 mL com

seringa (tipo Gastight, Hamilton) através de um septo e injetando-se em um Cromatógrafo a Gás da marca Instrumentos Científicos C. G. Ltda, Modelo 35. O equipamento utilizado continha uma coluna Porapak-Q com diâmetro de 1/8 in (0,3175 cm) e 6 ft (182,88 cm) de comprimento, de aço inox, para analisar CO₂, COS e SO₂ e uma coluna Peneira Molecular 5Å com diâmetro de 3/16 in (0,4763 cm) e 6 ft (182.88 cm) de comprimento, de aço inox, para analisar N₂ e CO. As colunas foram operadas à temperatura de 120 °C, vaporizador a 110 °C e detector de condutividade térmica aquecido a 130 °C, com corrente de 230 mA. Hélio foi empregado como gás de arraste em uma vazão de 40 mL·min⁻¹ para a coluna Porapak-Q e de 25 mL·min⁻¹ para a coluna Peneira Molecular 5Å. Este cromatógrafo estava ligado a um computador que continha um programa que calculava as áreas percentuais dos picos, permitindo determinar quantitativamente a distribuição de produtos por balanço de massa.

Tabela 3.2. Condições experimentais das reações térmicas de modificação de MPGO com SO₂.

| Massa de amostra, mg | % mol/mol SO ₂ /N ₂ | Fluxo SO ₂ , NmL·min ⁻¹ | Tempo, horas | Código |
|----------------------|---|---|--------------|-----------|
| 250 | 95 | 100 | 1,0 | tmMPGO60 |
| 730 | 100 | 100 | 6,0 | tmMPGO360 |

Como CO₂ foi o único produto gasoso detectado nas condições avaliadas, foram injetados, isoladamente, diferentes volumes de CO₂ puro para a calibração pelo método do padrão externo, nas mesmas condições cromatográficas descritas (MOREIRA, 1994). A Figura 3.3 apresenta a curva de calibração obtida pela verificação das áreas dos picos cromatográficos obtidos pela injeção de diferentes volumes de CO₂ puro.

Com base nas áreas dos picos referentes ao CO₂ nos cromatogramas obtidos para as amostras, determinou-se por meio da curva de calibração o volume de CO₂ contido no volume total de amostra injetado. A partir desses dados, calculou-se o percentual volumétrico de CO₂ (b_{CO_2}), e então o fluxo molar de CO₂ na saída do reator (n_{CO_2}).

A partir desses dados calculou-se a conversão de carbono de acordo com as equações já apresentadas na Seção 2.2.1, que trata das considerações cinéticas a respeito da redução térmica de SO₂ sobre matrizes de carbono. Dessa forma, a cinética da redução de SO₂ foi

acompanhada pelo consumo de carbono ao longo do tempo, calculado por meio do balanço de massa do único produto gasoso detectado nas condições avaliadas, CO₂.

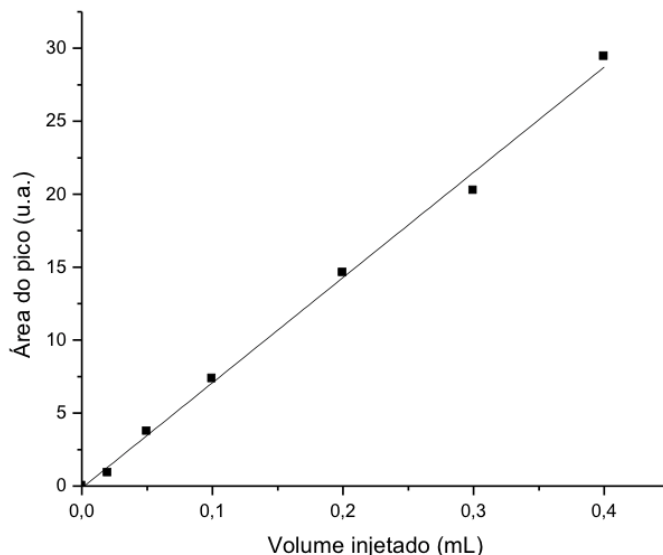


Figura 3.3. Curva de calibração de área do pico *versus* volume de CO₂ injetado ($R^2 = 0,996$).

3.4 MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO₂ POR PLASMA FRIO

3.4.1 Descrição do sistema de tratamento por plasma frio

O sistema de tratamento por plasma frio adotado, similar ao descrito por Borges et al. (2013) para a modificação de filmes poliméricos, está apresentado na Figura 3.4. Um transformador de alta tensão AC 220/17kV (60 Hz, Neonena) foi empregado para gerar as correntes de plasma entre os eletrodos. Foram construídos dois reatores cilíndricos coaxiais do tipo descarga de barreira dielétrica (DBD) com a mesma configuração, porém com tamanhos diferentes. Ao reator maior foi adaptado um sistema de agitação por vibração. Os sistemas reacionais empregando os diferentes reatores DBD com e sem agitação encontram-se descritos a seguir.

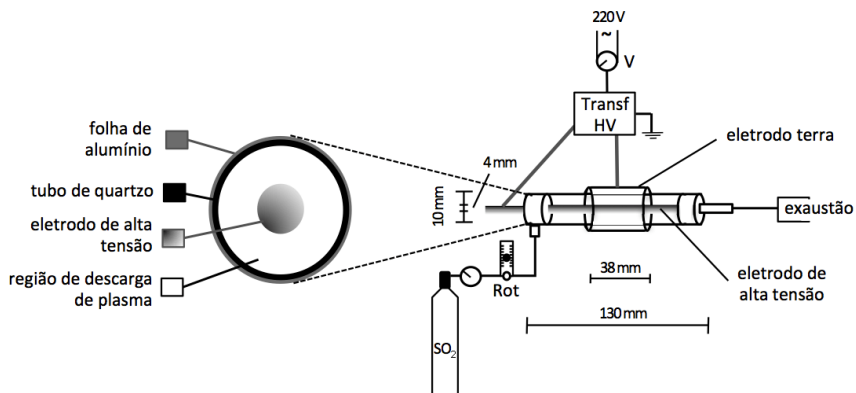


Figura 3.4. Sistema reacional para o tratamento de MPGO com SO_2 por plasma frio com destaque para o diagrama da secção transversal do reator.

V, variador de tensão; Rot, rotâmetro; Transf HV, transformador de alta tensão.

3.4.1.1 Reator DBD cilíndrico coaxial sem agitação

Esse reator foi construído a partir de um tubo de quartzo cilíndrico com 1 mm de espessura, 130 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro, com tampas de teflon. O tubo de quartzo atuava como uma barreira dielétrica para evitar a geração de faíscas. O eletrodo de alta tensão inicialmente era uma vareta de aço inoxidável de 4 mm de diâmetro posicionada concentricamente no interior do tubo de quartzo. O eletrodo terra era uma folha de alumínio de 38 mm de largura envolvendo a região central externa do tubo de quartzo.

As medidas elétricas de corrente e tensão do reator foram realizadas em presença de SO_2 balanceado com N_2 (15% mol/mol SO_2/N_2) utilizando uma sonda de alta tensão (Tektronix P6015A) e uma sonda de corrente (Agilent N2781A), monitorando os sinais por meio de um osciloscópio (Tektronix TDS5034B).

A Figura 3.5 apresenta as formas de onda de tensão e corrente alternada (AC) do reator DBD empregado. É importante mencionar que o comportamento elétrico do reator pode diferir na presença de amostra, já as medidas elétricas foram realizadas somente em presença do gás. Os semi-ciclos nas formas de onda correspondem à inversão da polaridade entre os eletrodos concêntricos. No início de cada inversão são observados pulsos de corrente nas formas de onda, que correspondem à corrente de descarga do plasma (BENETOLI, 2011). De acordo com as

medidas, a potência elétrica aplicada no reator foi de cerca de 18W (valores em RMS).

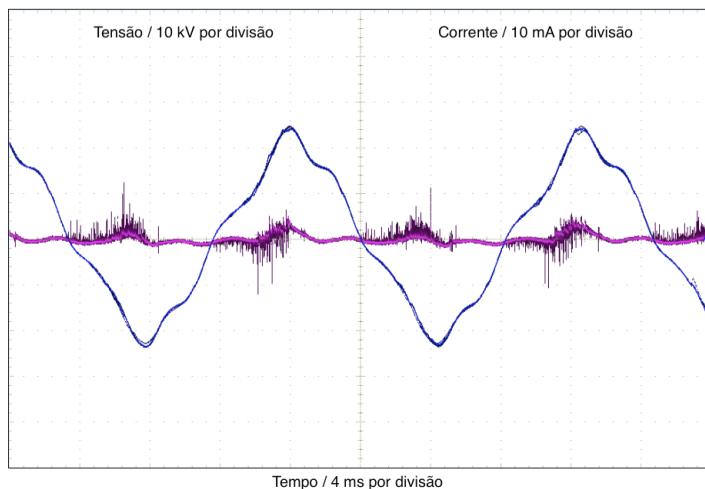


Figura 3.5. Formas de onda de tensão e corrente para o reator DBD sem agitação em presença de SO_2 balanceado com N_2 (15% mol/mol SO_2/N_2).

3.4.1.2 Reator DBD cilíndrico coaxial com agitação

Tendo em vista a pequena quantidade de material (30 mg) que era possível tratar utilizando o reator descrito, foi construído um novo reator com a mesma geometria, porém com maior capacidade. O tubo de quartzo a partir do qual esse reator foi construído apresenta 1 mm de espessura, 170 mm de comprimento e 16 mm de diâmetro. O eletrodo central era uma vareta de aço inox de 8 mm de diâmetro posicionada concentricamente no interior do tubo e o eletrodo terra era uma folha de alumínio de 70 mm de largura envolvendo a região central externa do tubo de quartzo.

Com o objetivo de proporcionar um tratamento mais homogêneo, foi adaptado a esse novo reator um sistema de agitação por vibração, apresentado na Figura 3.6 O reator foi suspenso em um suporte fixo e conectado ao elemento de vibração elétrico por meio de barbantes de náilon.

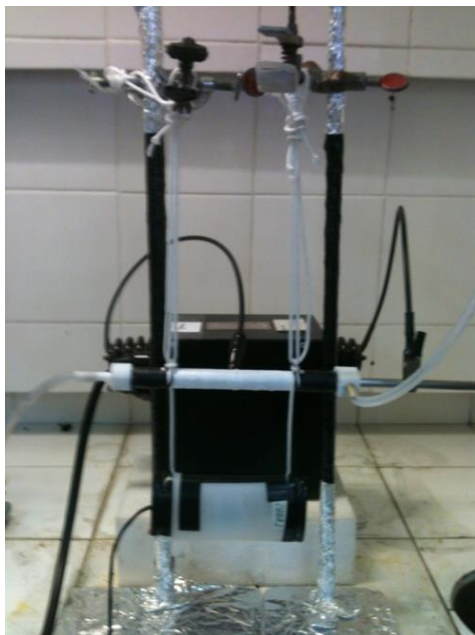


Figura 3.6. Sistema de tratamento por plasma frio com vibração.

3.4.2 Metodologia de modificação com SO_2 por plasma frio

A amostra de MPMGO era posicionada na região de descarga de plasma, entre a superfície interna do tubo de quartzo e o eletrodo de alta tensão (detalhe da Figura 3.5). Uma massa de 30 e 100 mg de MPMGO era empregada para os sistemas reacionais sem e com vibração, respectivamente. Para manter as partículas de carbono fixas durante o tratamento, dois pedaços de lã de vidro eram colocados nas extremidades da região de descarga de plasma, dentro da câmara do reator. O fluxo de SO_2 (balanceado com N_2 , 95 ou 15% mol/mol) era ajustado em $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e o reator era purgado com o gás por alguns minutos para eliminar outros gases presentes na linha. A tensão primária de entrada no transformador era ajustada por um variador de tensão em 220 V e então o sistema era ligado à rede elétrica pelo tempo pré-determinado. Após a reação, as partículas modificadas por plasma (plmMPMGO) eram removidas do reator e armazenadas em frascos fechados dentro de um dessecador à vácuo.

Empregando o reator DBD sem agitação, foram realizadas modificações nas condições descritas nos tempos de 1, 2 e 3 horas, sendo os materiais obtidos denominados plmMPGO60, plmMPGO120 e plmMPGO180, respectivamente. Amostras de MPGO foram tratadas com SO₂ 15% mol/mol no reator DBD com agitação nas mesmas condições por 1, 2, 3, 6 e 10 horas, gerando os materiais denominados plmagMPGO60, plmagMPGO120, plmagMPGO180, plmagMPGO360 e plmagMPGO600.

3.4.3 Interconversão e extrusão dos intermediários de redução de SO₂ sobre MPGO inseridos por plasma frio

As amostras modificadas por plasma plmMPGO1 e plmMPGO3 foram submetidas, respectivamente, a choques térmicos de 10 e 15 min a 400 e 600 °C sob fluxo de Ar de 40 mL·min⁻¹. Para essas reações, empregou-se o sistema descrito na Figura 3.2 e o reator de exfoliação (Figura 3.1). O reator só foi posicionado dentro do forno de aquecimento após a estabilização da temperatura requerida para o teste. Decorrido o tempo estipulado para o choque térmico, o reator foi retirado de dentro do forno, sendo mantido o fluxo de Ar até o completo resfriamento do reator.

Com o objetivo de eliminar o enxofre da matriz sem eliminar CO₂, foram realizadas experiências de dessulfurização com dissulfeto de carbono em diferentes temperaturas com uma amostra de MPGO tratada por plasma por 2 horas, empregando CS₂ puro ou misturas de CS₂ com outros solventes. Para tal, a amostra foi pesada (25 mg), colocada em um balão de fundo redondo e refluxada na presença de 30 mL de CS₂ a 46 °C por 12 horas. O condensador foi conectado a um banho termostaticado a 5 °C. Após a reação, a amostra foi filtrada, seca em estufa a 70 °C por 5 horas e guardada em frasco fechado dentro de um dessecador à vácuo.

3.5 ESTUDO DA INSERÇÃO E REATIVIDADE SELETIVA DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO₂ SOBRE MPGO

Com o objetivo de mudar a proporção entre os intermediários oxidados e não-oxidados inseridos, amostras de MPGO modificadas termicamente com SO₂ foram submetidas a reações consecutivas com SO₂ por plasma frio ou por via térmica em temperatura baixa (200 °C). Para o tratamento consecutivo por plasma, 30 mg da tmMPGO1 foram tratados com SO₂ 15% mol/mol por 60 min utilizando o sistema descrito

na Figura 3.5. Para o tratamento térmico consecutivo, 200 mg da tmMPGO6 foram reagidos com SO₂ puro sob fluxo de 100 mL·min⁻¹ a 200 °C por 120 min, empregando o sistema descrito na Figura 3.3.

A reatividade dos intermediários inseridos na matriz por meio da redução do SO₂ sobre MPGO, por via térmica e por tratamento com plasma, foi estudada pela inserção de diferentes fragmentos orgânicos. Essas reações foram realizadas utilizando-se dimetilsulfóxido (DMSO) anidro como solvente. Em um balão de fundo redondo contendo 20 mL de DMSO anidro foram adicionados 30 mg do reagente orgânico (1-dodecanotiol, 1-dodecilamina ou 11-amino-1-undecanotiol) e 30 mg de MPGO. A mistura foi mantida sob aquecimento em refluxo por 48 horas em um sistema mantido seco por meio do encaixe de um cachimbo de vidro contendo DrieriteTM indicadora no topo do condensador. Após a reação, as amostras foram exaustivamente lavadas com etanol sob filtração a vácuo. O produto foi seco em pistola Abderhalden de secagem a vácuo com acetona (100 mmHg, 56 °C, 6 horas) e posteriormente acondicionado em frasco vedado mantido em dessecador a vácuo.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nenhuma análise isolada é capaz de fornecer uma caracterização completa de um sólido, portanto as técnicas de caracterização foram empregadas de maneira combinada e complementar. No presente trabalho, foram utilizadas análises de difração, microscópicas e espectroscópicas usualmente aplicadas na caracterização de sólidos, além de técnicas auxiliares como a análise térmica e a análise elementar. Nessa seção encontram-se descritas as metodologias específicas, equipamentos e locais de realização dessas análises, além de um breve esclarecimento a respeito dos principais fundamentos e utilidade de cada técnica.

3.6.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Dentre as análises empregadas destaca-se a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), que foi a principal técnica de caracterização utilizada nesse trabalho, não somente para caracterizar os materiais, mas também para propor possíveis mecanismos reacionais. Durante as análises, a pressão do sistema era mantida em 10⁻¹⁰ mbar e a pressão operacional, em menos de 10⁻⁸ mbar. A calibração foi realizada em relação ao pico principal do carbono, C1s em 284.5 eV. As

concentrações dos elementos foram calculadas a partir da base de dados do sistema e a deconvolução dos picos foi realizada por meio do programa Spectral Data Processor (SDP) v 4.5 (XPS International) no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC. Os resultados das análises XPS foram avaliados por meio do método do inventário de átomos (HUMERES et al., 2008b).

3.6.1.1 Fundamentos da técnica

A análise química superficial por XPS é baseada na ejeção de elétrons da superfície da amostra provocada pela irradiação com um feixe de fótons de baixa energia, que penetra na superfície em uma profundidade de aproximadamente 1 pm. Analisando os elétrons emitidos é possível determinar as suas energias de ligação, o que permite a obtenção de informações detalhadas a respeito da química superficial (SHAKESHEFF; DAVIES; LANGER, 1999; SVANBERG, 2003).

As energias de ligação dos elétrons ejetados dependem do tipo de orbital ao qual o elétron está ligado, do tipo de átomo (devido ao tamanho e carga do núcleo) e da natureza dos átomos vizinhos. Dessa maneira, é possível obter informações sobre o tipo de elementos presentes na superfície e as suas percentagens atômicas podem ser calculadas. Varreduras de alta resolução (deconvoluções) de picos de elementos individuais podem revelar o tipo de grupos e ligações químicas presentes nas moléculas na superfície da amostra, já que pequenos deslocamentos químicos são observados com mudanças no estado de oxidação e ambiente eletrônico dos elementos (SHAKESHEFF; DAVIES; LANGER, 1999).

3.6.1.2 O método do inventário de átomos

A mudança na composição superficial de uma amostra sólida após uma transformação química, inferida por meio da análise de espectros XPS, pode ser utilizada para postular o mecanismo envolvido na reação. O inventário de átomos pode ser utilizado para quantificar os componentes do espectro XPS após a reação e, conseqüentemente, a mudança esperada na concentração em at%. A alteração na composição superficial após a reação é calculada considerando as reações envolvidas nos mecanismos possíveis (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

O método do inventário de átomos (HUMERES et al., 2008b) propõe que para uma reação de uma etapa, se $+n_i$ é o número de átomos do elemento i inseridos (ou excluídos, $-n_i$) da matriz após a reação, Σn_i é o balanço total de átomos dos elementos envolvidos na reação, Δ é a extensão da reação do elemento i dada pela Equação 2.1:

$$\Delta = \frac{C_i^i - C_i^f}{C_i^f \left(\frac{\Sigma n}{100} \right) - n_i} \quad (3.1)$$

onde C_i^i e C_i^f são as concentrações inicial e final do elemento i em at%.

f é o divisor de correção para transformar a nova composição superficial após a reação em at% (Equação 2.2):

$$f = \frac{100 + (\Sigma n)\Delta}{100} \quad (3.2)$$

A concentração final C_i^f para cada elemento é obtida a partir da seguinte equação:

$$C_i^f = \frac{C_i^i + n_i\Delta}{f} \quad (3.3)$$

onde Δ e f devem ser os mesmos para todos os elementos do espectro para a reação.

Então, o cálculo de Δ e f para um elemento permite o calcular a concentração final dos elementos restantes se a reação proposta estiver correta. Se o mecanismo consistir de várias etapas, as concentrações finais calculadas para uma etapa são usadas como concentrações iniciais para a próxima etapa. Contudo, o método não permite distinguir entre reações com a mesma estequiometria (HUMERES et al., 2008b).

3.6.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

O método de difração de raios-X de pó é uma técnica muito útil para a análise qualitativa da cristalinidade de uma amostra, já que todo material cristalino apresenta um padrão de difração característico. Cristais fornecem padrões de difração agudos, porém os sinais se tornam progressivamente alargados à medida que o tamanho do cristal diminui. Em materiais carbonáceos, a difração de raios-X permite determinar o espaçamento interlamelar e tamanho relativo dos cristalitos, o que está

diretamente relacionado com o grau de grafitação da amostra (CHEETHAM, 1991; PIERSON, 1993).

O tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c) e a distância interlamelar foram calculados a partir das reflexões 002 (MPG e MPO) e 001 (GO) dos difratogramas, os quais foram obtidos em temperatura ambiente, com uma velocidade de varredura 2θ de 2° a 40° e passo de $0,05^\circ$ e intervalos de 2,5 segundos a cada passo.

A distância interlamelar foi calculada pela Lei de Bragg, dada pela equação 3.4, que explica os efeitos difrativos referentes ao espalhamento da radiação incidente:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3.4)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54 nm), n corresponde a um número inteiro, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Müller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios-X, em graus.

O tamanho do cristalito ao longo do eixo interlamelar (L_c), ou altura média de empilhamento, foi calculado pela equação de Scherrer (1918) (equação 3.5):

$$L_c = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

onde a constante 0,89 é o fator de forma típico para L_c de grafite (CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura do pico de difração a meia-altura da intensidade máxima, em radianos, e θ é o ângulo de difração, em graus.

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e TEM)

As técnicas de microscopia eletrônica envolvem a irradiação de elétrons sobre uma amostra, obtendo-se imagens dos elétrons transmitidos ou irradiados, o que permite analisar a morfologia de sólidos. Em termos básicos, os métodos de microscopia classificam-se em microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (MORRISON, 1990) e ambos foram empregados para avaliar a morfologia dos materiais obtidos nesse trabalho.

3.6.4 Medidas de área específica

A fisissorção é uma técnica empregada para avaliar as características superficiais de amostras de carbono. Propriedades superficiais como a área específica, o diâmetro de poros, a distribuição do tamanho dos poros e o volume de poros podem ser determinadas a partir de isotermas de adsorção física de moléculas gasosas como N_2 e CO_2 (PIERSON, 1993).

Para a determinação da área específica, uma massa de 100 mg de cada amostra foi pesada e mantida sob vácuo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas previamente à análise, para eliminar a umidade da amostra. As medidas foram realizadas a 77 K (temperatura do N_2 líquido). A pressão do N_2 foi aumentada gradativamente para promover a adsorção do gás na amostra, sendo o volume adsorvido medido após cada equilíbrio alcançado. Após a adsorção foi realizada a dessorção. Com isso, foram construídas as curvas de adsorção/dessorção de N_2 que permitiram o cálculo da área específica segundo o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer, 1938).

3.6.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

As técnicas espectroscópicas de análise de sólidos se baseiam na sua capacidade de absorver ou emitir energia, usualmente na forma de radiação eletromagnética. Modos vibracionais envolvendo pares ou grupos de átomos ligados podem ser excitados a estados energéticos mais elevados pela absorção de radiação de frequência apropriada. Em uma análise de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, a frequência da radiação infravermelha incidente é variada e a quantidade de radiação absorvida ou transmitida pela amostra é determinada. Os espectros obtidos desse modo são muito utilizados para a identificação de grupos funcionais específicos covalentemente ligados à superfície (WEST, 1995).

Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 450 cm^{-1} . Para tal, as amostras sólidas foram dispersas em KBr de grau espectroscópico em ambiente com umidade controlada e prensadas (10 toneladas) formando pastilhas, as quais foram posicionadas diretamente no caminho óptico do equipamento, analisando-se o percentual de transmitância (%T) da luz.

3.6.6 Análise Termogravimétrica acoplada a Espectroscopia de Infravermelho (TGA/DTA-FTIR)

As análises térmicas podem ser definidas como a medida de propriedades físicas e químicas de materiais como uma função da temperatura. As duas principais técnicas de análise térmica são a Análise Termogravimétrica (TGA), baseada na medida da alteração da massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura, e a Análise Térmica Diferencial (DTA), que mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência inerte como uma função da temperatura (WEST, 1995).

Para as análises TGA/DTA acopladas com FTIR, a temperatura foi calibrada usando um padrão de alumínio. As medidas de massa foram calibradas com pesos de alumina apropriados. As amostras, cuja massa variou de 1 a 4 mg, foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de 5^o.min⁻¹ em atmosfera de N₂.

3.6.7 Análise Elementar (C, H e N)

Por meio da Análise Elementar podem ser determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, assim como enxofre, cloro e bromo, em compostos orgânicos e inorgânicos, sejam eles sólidos ou líquidos. A temperatura de combustão empregada na análise foi de 1000 °C. Os elementos determinados foram C, H e N, sendo o O calculado por diferença.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. OXIDAÇÃO E EXFOLIAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE GRAFITE

A Difractometria de Raios-X de pó é uma técnica adequada para determinar as modificações estruturais da grafite promovidas pela oxidação e exfoliação. Os difratogramas das micropartículas de grafite prístinas (MPG), oxidadas (GO) e exfoliadas (MPGO) na faixa de 2θ de 0 a 40° estão apresentados na Figura 4.1. A estrutura cristalina do carbono grafítico (MPG) é confirmada pela presença de uma intensa reflexão característica em $26,5^\circ$, que corresponde ao plano (002) e a uma distância interlamelar de $3,4 \text{ \AA}$. Após a oxidação, ocorre um deslocamento da reflexão para $11,3^\circ$, o que indica uma alteração na microestrutura cristalina, juntamente com um aumento na separação interplanar de $3,4 \text{ \AA}$ para $7,8 \text{ \AA}$ (HONTORIA-LUCAS, 1995; SCHNIEPP et al., 2006; SZABO et al., 2006; CAO et al., 2012; BOTAS et al., 2013).

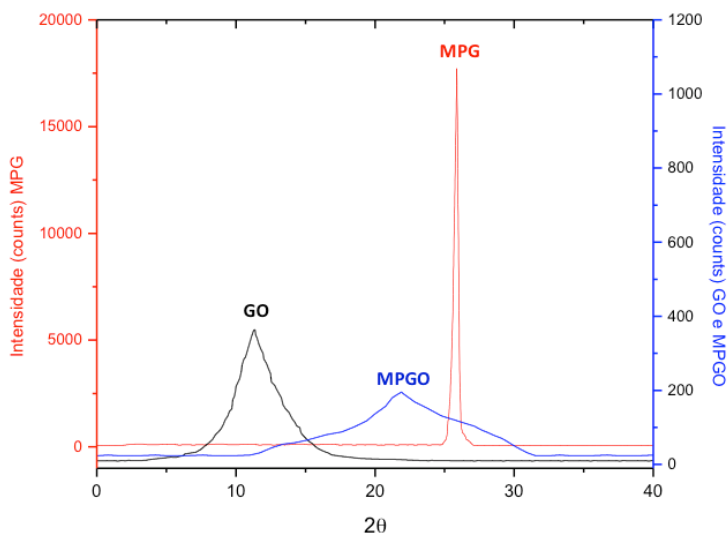


Figura 4.1. Difratograma de raios-X de pó das micropartículas de grafite prístinas (MPG), após a oxidação (GO) e após a exfoliação (MPGO).

O total desaparecimento da reflexão em $26,5^\circ$ e o aparecimento de uma nova reflexão em $11,3^\circ$, correspondente ao plano 001,

confirmam a oxidação completa da grafite, o que é considerado um pré-requisito para uma exfoliação bem sucedida. O aumento na separação entre as lamelas é devido à inserção de grupos funcionais oxigenados nos planos basais, assim como à adsorção de moléculas de água intercaladas (SCHNIEPP et al., 2006; CAO et al., 2012).

Observa-se uma reflexão alargada e de baixa intensidade em uma posição intermediária ($21,9^\circ$) entre as reflexões do GO e da grafite no difratograma das micropartículas de grafite após a oxidação e exfoliação (MPGO). Essa reflexão pode ser atribuída ao empilhamento parcial das lamelas de óxido de grafeno em um empacotamento altamente defeituoso (BARROSO-BUJANS et al., 2011; CAO et al., 2012). Esses resultados indicam que grande parte das lamelas foram exfoliadas randomicamente, enquanto que uma fração retornou à forma estrutural lamelar, porém com expansão da distância interlamelar ($d_{002}=4,2 \text{ \AA}$) comparada à grafite (JIN et al., 2010).

Em cristalitos de pequeno tamanho, a difração ocorre em valores de 2θ ligeiramente inferiores e superiores ao ângulo de Bragg, causando um alargamento das reflexões. Esse fenômeno pode ser relacionado com as dimensões dos cristalitos por meio da equação de Scherrer (eq. 3.5). O tamanho dos cristalitos perpendicular ao eixo interlamelar (L_C), ou altura média de empilhamento, determina o grau de empacotamento das lamelas. Contudo, o valor calculado representa uma média dos inúmeros cristalitos presentes na amostra e constitui, portanto, uma estimativa do tamanho real (PIERSON, 1993; PRADEEP, 2007).

O L_C calculado para a MPGO, de 0,8 nm, é cerca de 30 vezes menor que os 25 nm estimados para a MPG. Essa diferença indica claramente que o grau de empilhamento das lamelas no material oxidado e exfoliado é muito menor. O número de lamelas empilhadas, grosseiramente estimado pela equação $(L_C/d) + 1$ (BOTAS et al., 2013), foi de cerca de 75 para a MPG e aproximadamente 3 lamelas para a MPGO, o que indica que o material se apresenta na forma de agregados contendo poucas camadas empilhadas.

A morfologia do material após a oxidação e expansão é bem distinta da estrutura de camadas compactas da grafite, conforme ilustram as imagens de MEV (Figura 4.2). Na Figura 4.2 (b) observa-se a aparência leve típica do material oxidado e expandido. A decomposição de grupos funcionais oxigenados durante a expansão leva a uma estrutura nanoporosa formada por lamelas do tipo grafeno com empilhamento desordenado (DU et al., 2010; BOTAS et al., 2013).

As imagens de TEM obtidas após a dispersão da MPGO em metanol (Figura 4.3) indicam que a amostra se apresenta sob a forma de

flocos homogêneos da ordem de alguns micrômetros de largura. O contraste não é muito pronunciado, o que indica a baixa espessura do material, e a morfologia é típica de finas folhas do tipo grafeno enrugadas (MCALLISTER et al., 2007; LV et al., 2009).

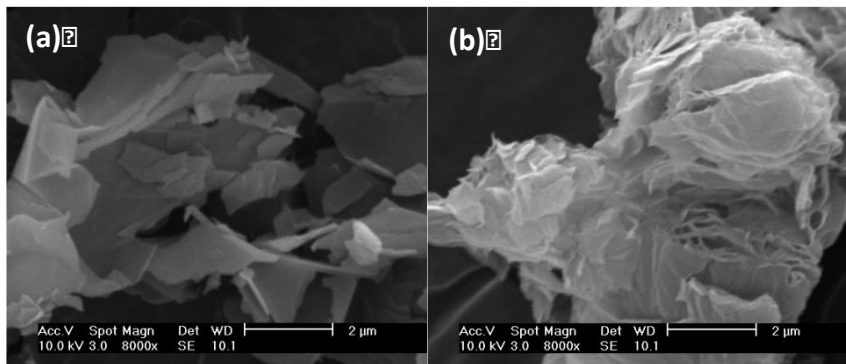


Figura 4.2. Imagens MEV (8000x) de a) MPG, micropartículas de grafite prístinas; b) MPGO, micropartículas de grafite após oxidação e exfoliação.

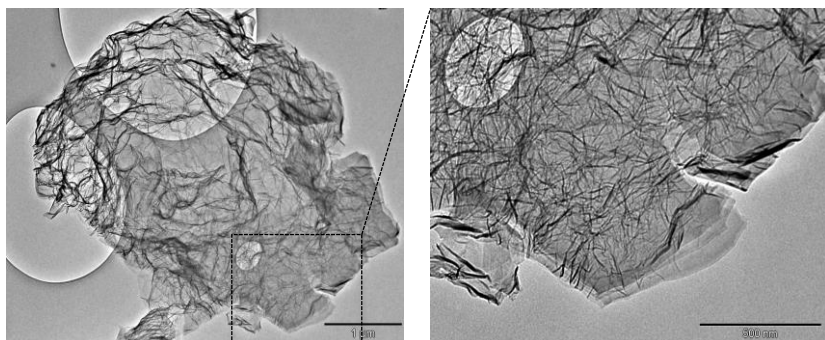


Figura 4.3. Imagens TEM de micropartículas de grafite após oxidação e exfoliação (MPGO).

As medidas de área específica com N_2 resultaram em um valor de área específica BET de $204 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para óxido de grafite exfoliado, comparada com $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a grafite. A expansão de 18 vezes da área específica é um indicador de que o processo de exfoliação ocorreu. Contudo, é menor que a área específica referente a folhas de grafeno completamente exfoliadas e isoladas (SCHNIEPP et al., 2006; STANKOVICH et al., 2007), o que é atribuído à tendência das lamelas

de grafeno interagirem umas com as outras formando estruturas agregadas (LV et al., 2009).

De acordo com a literatura, os critérios para uma exfoliação bem sucedida são uma expansão de volume de 500 a 1000 vezes, o desaparecimento de todas as reflexões de raios-X e áreas específicas na faixa de 700 a 1500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007). A avaliação conjunta dos resultados da caracterização da MPGO forneceu três indicadores que servem como uma estimativa da extensão da exfoliação: i) área específica relativamente baixa comparada ao valor referente a folhas de grafeno completamente exfoliadas; ii) presença de um pico alargado e de baixa intensidade em $21,9^\circ$ no difratograma de raios-X e iii) empilhamento de lamelas observado nas imagens de MEV e TEM. Considerando esses fatores, é possível inferir que a MPGO não está completamente exfoliada porque apresenta domínios de lamelas grafíticas empilhadas, o que pode ser devido à exfoliação parcial ou reagregação de lamelas reduzidas (DU et al., 2010; BOTAS et al., 2013).

O fator chave para que a exfoliação ocorra é que a pressão gerada entre as camadas adjacentes do GO pelos gases provenientes da decomposição dos grupos funcionais oxigenados seja suficiente para superar as fracas forças que mantêm as lamelas unidas. Apesar da estimativa de que a pressão mínima necessária corresponderia a uma temperatura crítica de 550°C (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007), uma série de referências demonstraram a possibilidade de realizar a exfoliação em temperaturas mais baixas (VERDEJO et al., 2008; JIN et al., 2010; CHEN; YAN, 2010; DU et al., 2010; YE et al., 2012; BOTAS et al., 2013), mesmo em pressão atmosférica. A exfoliação em baixa temperatura na ausência de facilitadores, como pressão reduzida ou introdução de outros grupos funcionais, é devida à presença de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados no GO (JIN et al., 2010).

O sucesso da exfoliação depende do grau de oxidação do GO, do tipo de grupos funcionais oxigenados presentes e da temperatura. Quanto maior o grau de oxidação, menor é a temperatura requerida para a exfoliação. Os fatores que favorecem a oxidação são a baixa cristalinidade da grafite de partida, que possibilita a melhor difusão dos reagentes oxidantes entre as camadas devido à interação interlamelar mais fraca, e o menor tamanho de partícula, porque a rota de difusão entre as lamelas é mais curta (MCALLISTER et al., 2007; WU et al., 2009; JIN et al., 2010).

A grafite empregada nesse trabalho se apresentava na forma de micropartículas com uma distribuição de tamanho acerca de 6 μm . O pequeno tamanho de partícula é um fator que pode ter facilitado a oxidação da grafite, já que o material obtido após a oxidação (GO) apresentou um conteúdo de oxigênio de 43,6%, correspondente a uma razão C/O de 1,25, de acordo com a análise elementar. Esse grau de oxidação é consideravelmente mais elevado quando comparado a algumas referências que reportam exfoliação em baixas temperaturas, nas quais materiais derivados da oxidação de grafite com tamanho de partícula entre 74 e 149 μm apresentaram razão C/O de 2,1 a 2,7 (VERDEJO et al., 2008; JIN et al., 2010; CHEN; YAN, 2010). A maior razão C/O nesses casos é provavelmente devida ao maior tamanho de partícula da grafite de partida. Botas et al. (2013) obtiveram GO com conteúdo elevado de oxigênio (46,8%) partindo de grafite com tamanho de partícula menor que 20 μm .

A quantidade e o tipo de grupos funcionais oxigenados ligados às lamelas do GO influenciam a temperatura requerida para a exfoliação e variam de acordo com o método de oxidação empregado. Óxidos de grafite obtidos pelo método de Hummers apresentam, em geral, um maior grau de oxidação e, conseqüentemente, exfoliam em temperatura mais baixa, além de apresentarem uma maior proporção de grupos C=O. Apesar disso, a oxidação pelo método de Brodie produz GO cuja expansão de volume é muito mais pronunciada durante a exfoliação e resulta em um material com área específica muito maior (POH et al., 2012; YOU et al., 2013). Dessa forma, quanto maior o grau de oxidação do GO, mais baixa é a temperatura requerida para a exfoliação, mas isso não significa que o material obtido após a exfoliação apresente uma maior área específica ou um menor número de lamelas.

Outro fator que influencia a exfoliação é a taxa de aquecimento aplicada durante o tratamento térmico. Em geral, uma rápida taxa de aquecimento favorece a exfoliação por acelerar a decomposição de grupos funcionais, gerando gases adicionais suficientes para elevar a pressão interna (JIN et al., 2010). Contudo, em alguns casos, o aquecimento muito rápido pode resultar em uma micro-explosão do material, mesmo em temperaturas baixas e atmosfera inerte. O material obtido nessas condições apresenta menor área específica, porque a perda repentina de gás limita que a pressão interna aumente até o ponto de promover a exfoliação completa das lamelas (QIU et al., 2014).

Ao submeter-se o GO ao aquecimento a 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte, observava-se uma micro-explosão repentina do

material em uma temperatura de cerca de 275 °C, a qual foi determinada como a temperatura de exfoliação. É provável que o GO tenha apresentado o modo explosivo de expansão descrito por Qiu et al. (2014), resultando na obtenção de um material exfoliado de forma incompleta. O modo explosivo ocorre quando o calor da reação de decomposição não consegue dissipar-se rápido o suficiente para as redondezas devido a limitações espaciais, permitindo um aumento local de temperatura e pressão. Os fatores que levam à ocorrência desse modo ainda não foram esclarecidos, porém é possível que estejam relacionados com o alto grau de oxidação do óxido de grafite.

Informações valiosas sobre o grau de oxidação e o tipo de grupos funcionais ligados aos átomos de carbono podem ser obtidas partir da análise do material por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Contudo, a atribuição de cada componente de espectro pela deconvolução é um tanto incerta, em especial para a região C_{1s}. Existem divergências na literatura em relação à interpretação de alguns picos, porém algumas diretrizes gerais podem ser seguidas: em 285,0 eV encontram-se carbonos aromáticos não funcionalizados próximos a carbonos funcionalizados com átomos de oxigênio retiradores de elétrons, o que resulta em energias de ligação levemente maiores; em 286,9-287,1 eV estão grupamentos epóxido (C-O-C) e hidroxila (C-OH) não resolvidos por apresentarem energias de ligação muito semelhantes; e acerca de 287,8 eV encontram-se os grupos carbonila (C=O). É possível que exista um pico em energia de ligação mais baixa, por volta de 284,0 eV, referente a regiões gráficas totalmente prístinas (YOU et al., 2013). Nesse trabalho, todos os espectros XPS foram calibrados empregando como referência para a deconvolução o pico C_{1s} em 284,5 eV, referente a carbonos arílicos.

Há uma distribuição característica de funcionalidades oxigenadas relacionadas com carbono em óxido de grafite e óxido de grafeno que podem ser determinadas a partir do espectro XPS. Os espectros XPS de MPGO deconvoluídos nas regiões C_{1s} e O_{1s} e as energias de ligação e a composição superficial determinadas a partir dos espectros de GO e MPGO são apresentados na Figura 4.4 e Tabela 4.1, respectivamente. Na região C_{1s}, os picos em 284,50 eV foram assinalados como carbonos arílicos, com importantes contribuições de uma variedade de diferentes configurações de ligação de carbono relacionadas com funcionalidades oxigenadas (em eV, C-O-C e C-OH, 285,8 e 287,0; C=O, 287,8 e 288,6) (STANKOVICH et al., 2007; JIN et al., 2010; CAO et al., 2012; BARROSO-BUJANS et al., 2012; POH et al., 2012).

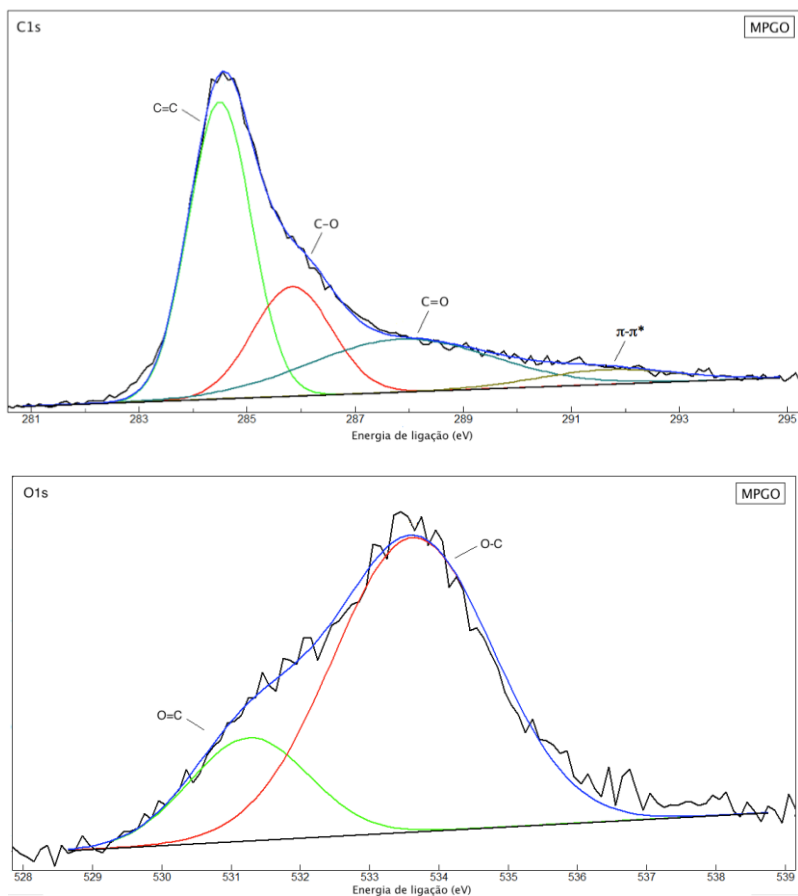


Figura 4.4. Deconvoluções dos picos nas regiões C1s e O1s do espectro XPS do óxido de grafite exfoliado (MPGO).

Na Tabela 4.1 são apresentadas as razões C/O determinadas por XPS e análise elementar para GO e MPGO, cujos valores diferiram consideravelmente. No caso do GO, a análise XPS indicou uma razão C/O de 2,90, maior que a determinada por análise elementar (1,25), porém observações semelhantes foram descritas na literatura (BOTAS et al., 2013; YOU et al., 2013). O teor de oxigênio da MPGO determinado por análise elementar está de acordo com a análise TGA/DTA apresentada na Figura 4.5. A curva TGA apresenta uma perda de massa gradual desde a temperatura ambiente até 800 °C; a curva DTA

correspondente mostra um pequeno efeito endotérmico antes de 200 °C que pode ser devido à liberação de água absorvida. A perda total de massa ao longo do aquecimento, de cerca de 20%, é condizente com a decomposição dos grupamentos oxigenados presentes em um teor de 21% (C/O = 3,73), de acordo com a análise elementar.

Tabela 4.1. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de óxido de grafite (GO) e óxido de grafite exfoliado (MPGO).^a

| Amostra | Inicial GO | | Após exfoliação (MPGO) ^b | |
|---------------------|---------------|-------|--|-------|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% |
| S _{2p} oxi | 168,6 (100,0) | 0,99 | | |
| C _{1s} | 284,5 (53,9) | 39,72 | 284,5 (47,9) | 28,98 |
| | 287,0 (33,0) | 24,32 | 285,8 (22,1) | 13,37 |
| | 288,6 (10,9) | 8,03 | 287,8 (24,8) | 15,00 |
| | 291,3 (2,2) | 1,62 | 291,6 (5,2) | 3,15 |
| total | | 73,69 | | 60,50 |
| O _{1s} | | | 531,3 (20,6) | 8,14 |
| | | | 533,6 (79,4) | 31,36 |
| total | | 25,42 | | 39,50 |
| C/O ^c | | 2,90 | | 1,53 |
| C/O ^d | | 1,25 | | 3,73 |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284,5 eV). ^b Aquecimento a 300 °C por 15 min, taxa de aquecimento 50 °C·min⁻¹ fluxo He 100 NmL·min⁻¹. ^c Razão C/O determinada por XPS. ^d Razão C/O determinada por análise elementar.

Com as análises elementar e termogravimétrica verifica-se a composição mássica da amostra, enquanto que a análise XPS fornece informações a respeito das quantidades relativas de grupos presentes na superfície da amostra. O fato de razão C/O determinada por análise elementar para a MPGO apresentar um valor maior pode estar relacionado com a presença de lamelas reduzidas empilhadas, já que as superfícies internas podem estar inacessíveis à análise XPS devido ao empilhamento. A redução das lamelas de óxido de grafeno restaura a estrutura Csp², ocasionando a associação das lamelas, com tendência a reconstruir a estrutura de grafite cristalino. Contudo, esse processo é favorecido em altas temperaturas de exfoliação (BOTAS et al., 2013).

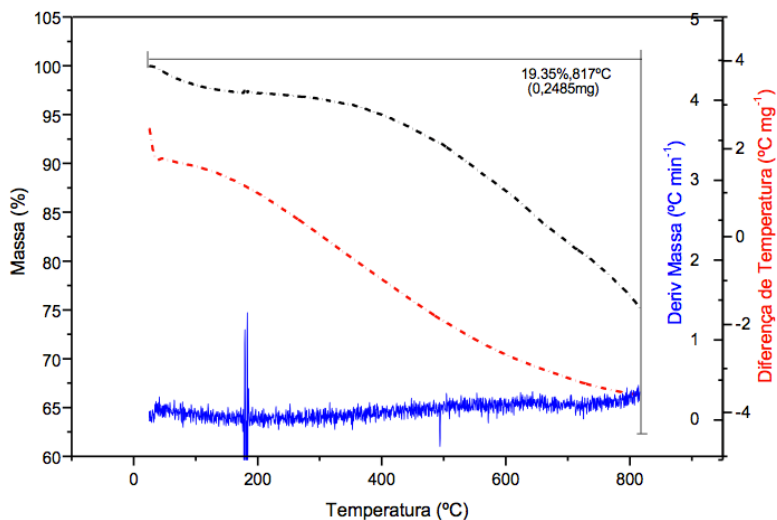


Figura 4.5. TGA/DTA do óxido de grafite exfoliado (MPGO).

A análise XPS revelou também a presença de uma pequena quantidade de enxofre no GO (Tabela 4.1), porém esses grupos foram completamente eliminados com o aquecimento. A presença de espécies sulfuradas em óxidos de grafite preparados pelo método de Hummers já foi descrita na literatura (DIMIEV et al., 2012; EIGLER et al., 2013). Esses grupamentos, oriundos do emprego de ácido sulfúrico no processo de oxidação, se encontram na forma de organossulfatos cíclicos. Tratamentos subsequentes como hidrólise ou aquecimento podem resultar na eliminação desses grupos da superfície.

A presença das funcionalidades oxigenadas na MPGO é comprovada pelo espectro FTIR, apresentado na Figura 4.6, que apresenta as seguintes bandas: 3440 cm^{-1} , ampla, (O-H e H_2O); 1728 cm^{-1} (C=O, carbonila e grupamentos carboxílicos); 1558 cm^{-1} (C=C, carbonos arílicos); 1111 e 1183 cm^{-1} (C-O-C), 2922 e 2852 cm^{-1} (CH_3 e CH_2) (HONTORIA-LUCAS et al., 1995; FUENTE et al., 2003; JIN et al., 2010; YOU et al., 2013). A presença de COOH, OH, e grupos C=O nas bordas das folhas de óxido de grafeno já foram descritas por RMN e espectroscopia de infravermelho, enquanto que grupos epóxido (1,2-éter) e outras funcionalidades de OH foram encontradas nos planos basais (HE et al., 1998; SZABÓ et al., 2006; PACI et al., 2007).

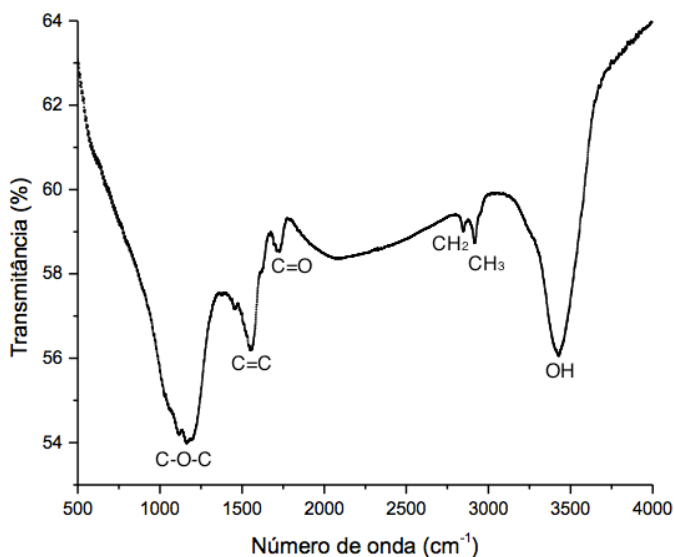


Figura 4.6. Espectro FTIR das micropartículas de grafite após oxidação e exfoliação (MPGO).

O óxido de grafite exfoliado, MPGO, foi denominado óxido de grafeno, mesmo tendo sido obtido por exfoliação térmica de GO, procedimento que geralmente produz redução parcial ou total do óxido de grafeno, dependendo das condições (MCALLISTER et al., 2007; DREYER et al., 2010). A perda de oxigênio do óxido de grafeno provocada pelo tratamento térmico pode ser caracterizada por meio do aumento da razão C/O (CAO et al., 2012; DREYER et al., 2010; BOTAS et al., 2013). A razão C/O determinada por análise elementar aumentou de 1,25 para 3,73 após a exfoliação. Óxido de grafite similar exfoliado a 300 °C por 1 hora mostrou exibiu uma razão C/O de 5,3 (BOTAS et al., 2013). A razão C/O determinada por XPS foi de 1,25, evidenciando a presença de uma quantidade elevada de grupamentos oxigenados distribuídos pela superfície do material, que pode ser considerado óxido de grafeno.

A estrutura química exata do óxido de grafeno tem sido assunto de considerável debate e até o presente momento não existe nenhum modelo inequívoco. Quimicamente, o óxido de grafeno é muito semelhante ao óxido de grafite, mas ao invés de uma estrutura formada pelo empilhamento de muitas camadas, o óxido de grafeno é exfoliado

em monocamadas ou folhas com poucas camadas (DREYER et al., 2010).

4.2. MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO₂ POR VIA TÉRMICA

O tratamento térmico de MPGO com SO₂ teve dois objetivos igualmente relevantes: avaliar a reatividade desse material a fim de compará-la aos demais materiais de carbono já estudados pelo grupo de pesquisa (grafite, carvão vegetal, carvão ativado e coques) (HUMERES; MOREIRA, 2012) e dopar a superfície do material com enxofre. Para ambos os propósitos, é crucial investigar as várias funcionalidades presentes na superfície antes e após o tratamento, especialmente os grupamentos sulfurados.

O XPS é a técnica mais adequada para avaliar a modificação da composição superficial do material após os tratamentos. Os resultados da análise XPS da MPGO modificada com SO₂ a 630 °C (tmMPGO60) são apresentados na Figura 4.7, que exhibe o espectro XPS e as deconvoluções dos picos nas regiões C1s, O1s e S2p e na Tabela 4.2, onde são especificadas as energias de ligação e a composição percentual superficial da amostra antes e depois da modificação (HUMERES et al., 2014b). De acordo com esses resultados, apenas um pico em 164,0 eV pode ser observado no espectro XPS na região S2p. Picos nessa região de energia de ligação mais baixa relacionam-se a átomos de enxofre não oxidados, especialmente sulfetos (HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010; POH et al., 2013). Desse modo, o tratamento térmico resultou exclusivamente na inserção do intermediário não-oxidado epissulfeto (Figura 1.9).

O cálculo do espectro XPS utilizando o método do inventário de átomos (HUMERES et al., 2008b) apresentou excelente concordância com os resultados experimentais e sugere que a inserção do SO₂ ocorreu com redução do óxido de grafeno, formação do intermediário não-oxidado, e eliminação de CO₂ e enxofre (Tabela 4.2, reações 1) a 4)). As reações 2, 3a e 3b de extrusão de CO₂ são indistinguíveis, assim como as reações 4a e 4b, porém explicam a inserção de enxofre como intermediário não oxidado e a severa redução do MPGO evidenciada pelo aumento da razão C/O para 10,02.

A análise TGA/DTA/FTIR da amostra (Figura 4.8) indicou uma perda de massa em temperatura inferior a 400 °C que corresponderia a 0,6 μmol de enxofre, já que nesse caso a água foi eliminada previamente durante o tratamento térmico. Essa perda de cerca de 2,05% em massa é condizente com o conteúdo de enxofre da amostra determinado por XPS

(2,03 at%) Apesar de essa região de temperatura ser frequentemente negligenciada na literatura, a perda de massa em temperaturas entre 200 e 300 °C devida à decomposição de grupamentos sulfurados em óxido de grafeno já foi descrita na literatura (EIGLER et al., 2013). Nessa publicação, verificou-se que a baixa temperatura relacionada à perda de enxofre é consistente com a decomposição térmica de organosulfatos.

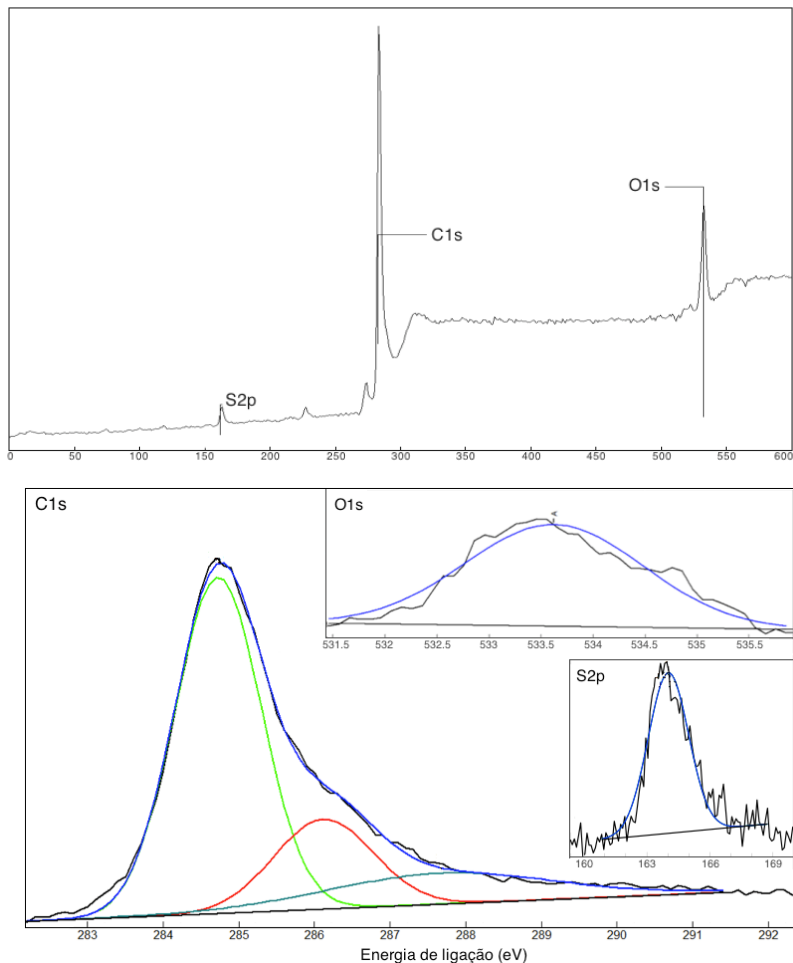


Figura 4.7. Espectro XPS da MPGO após modificação térmica a 630 °C e deconvoluções dos picos nas regiões C1s, O1s e S2p.

Tabela 4.2. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após modificação térmica com SO₂ a 630 °C.^a

| Amostra | Inicial MPGO | | Após modificação térmica ^b | | Calc ^c |
|-------------------------|--------------|-------|---------------------------------------|-------|-------------------|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% |
| S _{2p} não-oxi | | | 164,0 (100,0) | 2,03 | 2,03 |
| C _{1s} | 284,5 (47,9) | 28,98 | 284,5 (64,3) | 57,28 | |
| | 285,8 (22,1) | 13,37 | 286,1 (19,7) | 17,58 | |
| | 287,8 (24,8) | 15,00 | 287,8 (16,0) | 14,23 | |
| | 291,6 (5,2) | 3,15 | | | |
| total | | 60,50 | | 89,09 | 88,84 |
| O _{1s} | 531,3 (20,6) | 8,14 | | | |
| | 533,6 (79,4) | 31,36 | 533,6(100,0) | 8,89 | |
| total | | 39,50 | | 8,89 | 9,13 |
| C/O | | 1,53 | | | 10,02 |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284,5 eV). ^b Aquecimento a 630 °C por 60 min, fluxo de 100 mL·min⁻¹ SO₂, 95%. ^c Das reações 1), 2), 3) e 4).

- 1) MPGO + SO₂ → MPGO(SO₂)
 - 2) MPGO(SO₂) → rMPGO(SO₂) + CO₂
 - 3a) MPGO(SO₂) → MPGO(S) + CO₂
 - 3b) rMPGO(SO₂) → rMPGO(S) + CO₂
 - 4a) MPGO(S) → MPGO + S
 - 4b) rMPGO(S) → rMPGO + S
- r* representa a redução do óxido de grafeno

Na faixa de 400-625 °C, a perda de CO₂ foi de 1,39 μmol. O espectro FTIR registrado em 422 °C apresenta um duplete em 2362-2338 cm⁻¹ correspondente a CO₂ (CATALDO; URSINI, 2007). A perda de CO₂ ocorreu em duas etapas. Na segunda etapa, na faixa de 625-817 °C, houve perda de 1,75 μmol, que pode ser atribuída à redução do óxido de grafeno (BOTAS et al., 2013).

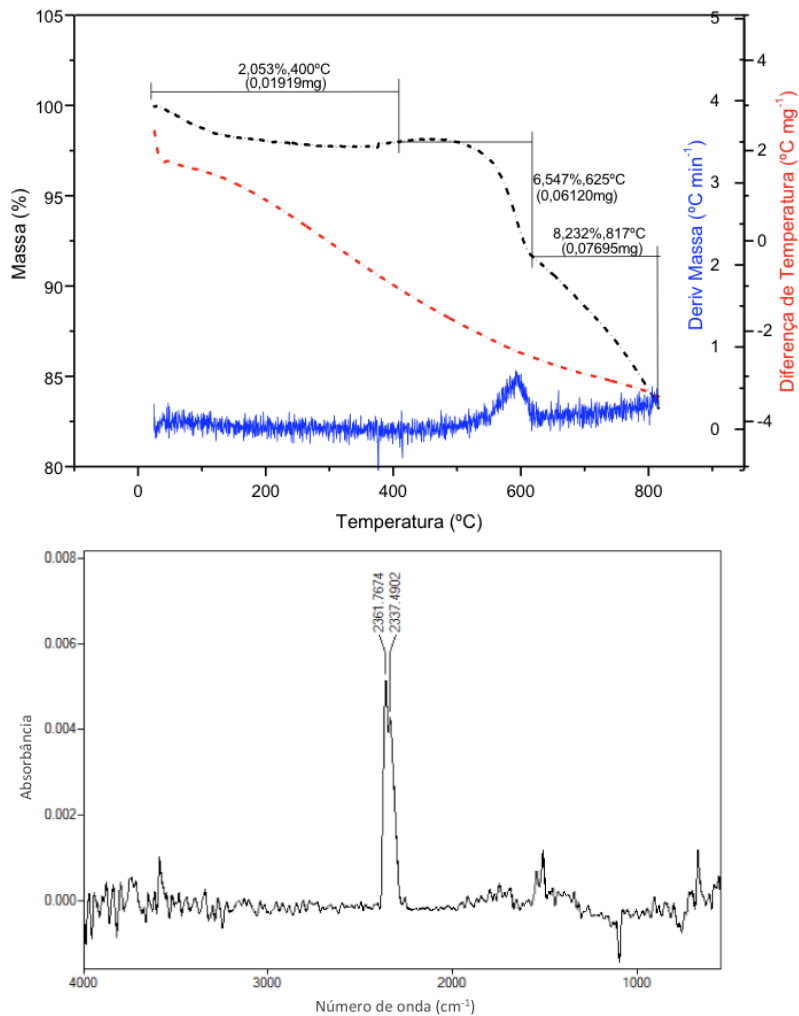


Figura 4.8. TGA/DTA acoplado com FTIR de óxido de grafeno modificado com SO₂ a 630 °C por 60 min. O espectro FTIR foi obtido em 422 °C.

4.2.1 Estudo cinético da modificação de MPGO com SO₂ por via térmica

A cinética da redução térmica de SO₂ sobre MPGO foi avaliada em termos da conversão de carbono, calculada a partir da determinação cromatográfica da quantidade de CO₂ gerado ao longo do tempo de reação. O estudo cinético foi realizado em diferentes condições de fluxo volumétrico de SO₂ e temperatura. O objetivo desses experimentos foi avaliar o efeito desses fatores na velocidade de reação e determinar os parâmetros de ativação da redução de SO₂ sobre óxido de grafeno.

4.2.1.1. Efeito do fluxo volumétrico total de SO₂

O efeito do fluxo total na velocidade de desaparecimento do SO₂ na reação foi avaliado com o objetivo de verificar possíveis limitações difusionais. O controle difusivo é favorecido por altos valores de pressão, temperatura e tamanho de partícula. Os efeitos de transferência de massa podem ser minimizados pela operação em condições de fluxo de gás elevados ou baixas temperaturas (SZEKELY et al., 1976).

Foram empregadas condições experimentais em que o fluxo total foi variado, e as demais variáveis (pressão parcial de SO₂, massa de sólido e temperatura) foram mantidas constantes. A velocidade de desaparecimento do SO₂ foi calculada a partir da produção do único produto detectado, CO₂, em uma faixa de conversão de carbono entre 2 e 10%, dentro das condições de reator diferencial. A velocidade da reação foi determinada a partir do momento em que o sistema atingia o estado estacionário, no qual a concentração dos produtos gasosos à saída do reator foi aproximadamente constante.

Os resultados apresentados na Figura 4.9 mostram que o aumento do fluxo do SO₂ não provoca um aumento significativo da velocidade da reação dentro da faixa estudada, o que revela que nessas condições a difusão gasosa é rápida e não controla a velocidade do processo. Nas condições em que os experimentos foram realizados, não foram detectados produtos secundários.

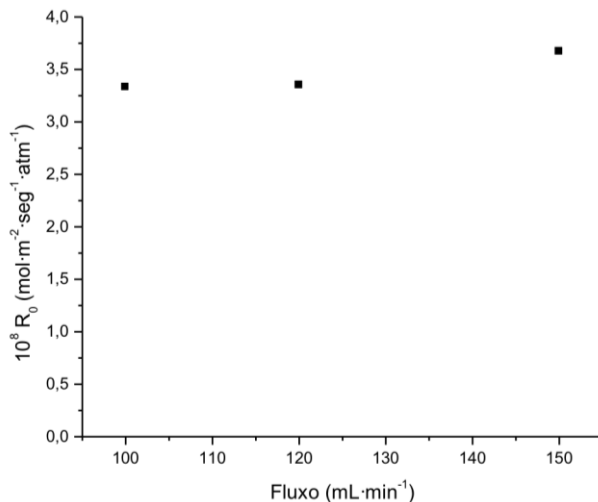


Figura 4.9. Influência do fluxo volumétrico na reatividade de MPGO com SO₂, a 700 °C; massa de MPGO, 0,7 g; $p_{SO_2}^0$, 1 atm; fluxos volumétricos totais de SO₂, 100, 120 e 150 NmL·min⁻¹

4.2.1.2. Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura, foram empregadas condições reacionais em que somente a temperatura de reação foi variada em cada experimento, mantendo as demais variáveis constantes. O objetivo dessa série de ensaios foi avaliar o comportamento da reação com relação à temperatura, em especial para a verificação da faixa de temperatura em que a velocidade da reação é controlada cineticamente, sem efeitos difusivos, e determinação dos parâmetros de ativação.

Foram realizados alguns testes iniciais com o objetivo de determinar a faixa de temperatura a ser estudada. Dentro da faixa selecionada, a conversão de carbono não deveria ultrapassar os 10%, condição necessária para assumir comportamento de reator diferencial (PERUCH, 2002), mas também deveria ser suficiente para que o produto CO₂ pudesse ser detectado por Cromatografia Gasosa ao longo da reação. Também foram realizados alguns experimentos para verificar a massa de amostra necessária para que a conversão de carbono atendesse aos requisitos mencionados.

A reação na temperatura de 800 °C foi extremamente rápida, com a conversão de carbono ultrapassando o limite dos 10%, em desacordo a condição de reator diferencial. Na temperatura de 650 °C a reação foi

muito lenta, com o produto CO_2 sendo formado em uma concentração tão baixa ao longo da reação que não foi possível analisar por Cromatografia Gasosa. A temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ forneceu medidas de conversão de carbono que atenderam aos requisitos estipulados, portanto foram avaliadas temperaturas acerca desse valor. A Figura 4.10 apresenta a conversão de carbono ao longo da reação nas temperaturas avaliadas.

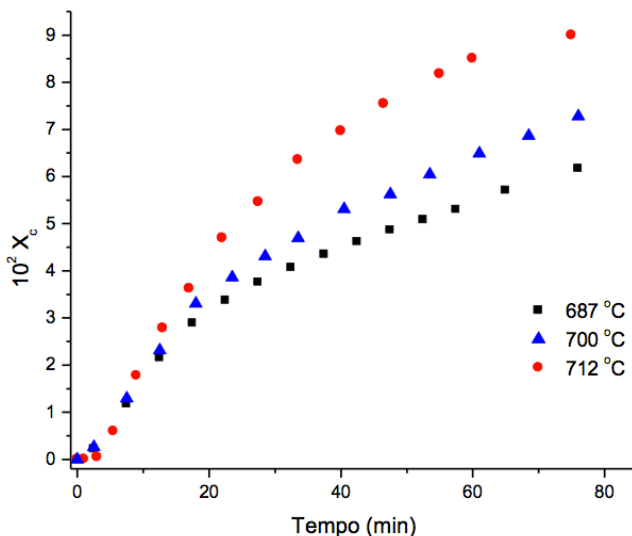


Figura 4.10. Conversão de carbono versus tempo para a reação $\text{MPGO} + \text{SO}_2$ em diferentes temperaturas; massa de MPGO, 0,7 g; $p_{\text{SO}_2}^0 = 1\text{ atm}$; fluxo volumétrico de SO_2 , $100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$.

À temperatura constante e na ausência de catalisador, a taxa de reação é uma função das concentrações dos reagentes, dada pela equação 2.16:

$$R_0 = k C_C^m P_{\text{SO}_2}^n \quad (2.16)$$

onde k é a constante de velocidade, C_C é a concentração de sítios ativos no carbono ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$), P_{SO_2} é a pressão parcial do reagente gasoso (atm) e m e n são as ordens da reação com respeito ao carbono e ao SO_2 , respectivamente. A reatividade k em cada temperatura, representada pela velocidade inicial de reação R_0 por unidade de superfície quando

$p_{SO_2}^o = 1 \text{ atm}$, é apresentada na Tabela 4.3. A reatividade foi calculada utilizando a equação 2.16 assumindo que $m, n = 1$, já que a reação foi determinada como sendo de primeira ordem com respeito a SO_2 e ao carbono para uma série de matrizes de carbono, oxidadas ou não (HUMERES; MOREIRA, 2012). As velocidades iniciais R_o foram determinadas graficamente após o período pré-estacionário, na região linear das curvas da Figura 4.10, em tempos entre 30 e 75 minutos.

Tabela 4.3. Constantes de velocidade para a reação $MPGO+SO_2$ em função da temperatura.

| Temperatura, °C | $10^8 k, \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ |
|-----------------|--|
| 687 | 2,54 |
| 700 | 3,33 |
| 712 | 4,29 |

Os parâmetros de ativação foram determinados pela equação de Eyring, cuja forma linearizada é dada pela equação 4.1:

$$\ln \frac{k_i}{T_i} = \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \frac{1}{T_i} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (4.1)$$

A partir dos parâmetros termodinâmicos ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger determinados pelo método gráfico (Figura 4.11), é possível calcular ΔG^\ddagger em qualquer temperatura empregando a equação fundamental da termodinâmica (equação 4.2).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (4.2)$$

Na publicação de Humeres e Moreira (2012) foram reunidos os parâmetros de ativação determinados para a redução de SO_2 sobre diversos tipos de carbono: grafite, carvão ativado (CA), carvão vegetal (CV) e coques com 11,76 e 7,34% de cinzas (CQ 11,86% e CQ 7,34%). Contudo, o método empregado para o cálculo não foi, rigorosamente, o mesmo aplicado nesse trabalho. Nos estudos anteriores, o valor de ΔG^\ddagger foi calculado pela equação de Eyring a partir das constantes de velocidade para cada temperatura e o ΔH^\ddagger foi determinado pelo coeficiente angular do gráfico de Eyring. O valor de ΔS^\ddagger foi calculado pela equação fundamental da termodinâmica a partir do ΔH^\ddagger e da média entre os valores de ΔG^\ddagger calculados para cada temperatura.

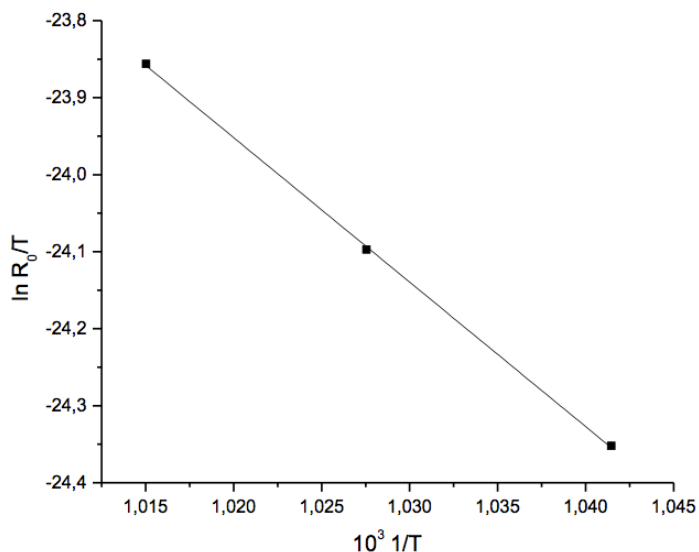


Figura 4.11. Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger ($R^2 = 0,977$).

Por esse motivo, os parâmetros termodinâmicos para a redução de SO_2 sobre os carbonos mencionados foram recalculados utilizando o mesmo método empregado para a redução sobre MPGO, descrito anteriormente. Os parâmetros recalculados, exibidos na Tabela 4.4, são um pouco diferentes dos apresentados na publicação citada (HUMERES; MOREIRA, 2012), devido ao cálculo ter sido realizado de maneira mais rigorosa.

Os valores calculados para os parâmetros de ativação podem ser comparados com os cálculos teóricos que estão sendo realizados pelo grupo de pesquisa. Nessas simulações, foi aplicado um modelo QM/MM híbrido (Mecânica Quântica / Mecânica Molecular) partindo de um benzo[α]antraceno com sítios dirradicalares e benzino como modelo de sítio reativo e incluindo-se anéis aromáticos adicionais. Os átomos diretamente envolvidos nos sítios ativos são tratados por mecânica quântica, enquanto que os carbonos não envolvidos na reação são tratados por dinâmica molecular (HUMERES et al., 2012).

Considerando um mecanismo hipotético de reação com SO_2 (Esquema 4.1), que envolve desde a inserção dos intermediários sulfurados até a transferência de enxofre a partir do dioxatiolano e as

reações subsequentes para produzir CO₂ e epissulfeto, foi construído um perfil de energia livre (Figura 4.13) para a redução de SO₂ sobre carbonos (HUMERES et al., 2012). De acordo com o diagrama de energia, a etapa determinante da velocidade é a reação de descarboxilação, que envolve a isomerização do peróxido até o intermediário peróxido (**4** → **5**) seguida da eliminação de CO₂ da matriz (**5** → **6**). A descarboxilação ocorre através de um estado de transição TS₃[‡] mais rígido, justificando a diminuição de entropia verificada experimentalmente.

Tabela 4.4. Parâmetros de ativação da redução de SO₂ sobre diferentes tipos de carbonos para a reação de descarboxilação.

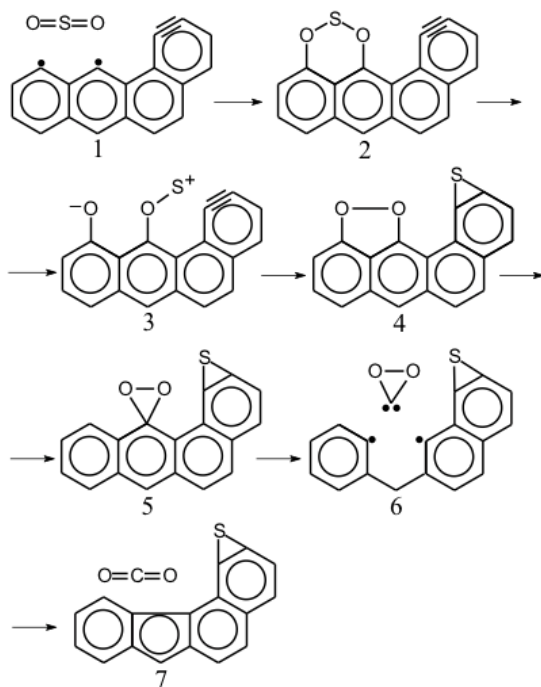
| Material | k ^a | ΔH [‡] , kcal·mol ⁻¹ | ΔS [‡] , cal·mol ⁻¹ K ⁻¹ | ΔG [‡] , kcal·mol ⁻¹ ^c |
|-----------|------------------------------------|---|--|--|
| grafite | 1,21·10 ⁻⁹ | 39,81±0,92 | -69,46±0,82 | 121,30±1,88 |
| CQ 7,34% | 3,73·10 ⁻⁸ | 27,94±2,96 | -77,32±2,43 | 118,65±5,81 |
| CQ 11,86% | 1,10·10 ⁻⁷ | 34,87±3,91 | -70,29±3,29 | 117,32±7,77 |
| CV | 3,80·10 ⁻⁸ ^b | 20,33±0,06 | -79,90±0,07 | 114,05±0,14 |
| MPGO | 3,33·10 ⁻⁸ ^b | 37,29±0,53 | -56,78±0,55 | 103,89±1,18 |
| CA | 5,00·10 ⁻⁸ ^b | 76,97±0,95 | -21,11±10,41 | 101,73±21,76 |

^a Experimental a 900 °C. ^b Experimental a 700 °C. ^c A 900 °C.

Segundo Humeres e Moreira (2012), a reatividade aumenta com a diminuição da cristalinidade do material. O carvão ativado, de acordo com os parâmetros termodinâmicos apresentados nessa publicação, mostrou-se tão reativo quanto o carvão vegetal e mais de 10⁵ vezes mais reativo que a grafite. Apesar dos elevados desvios padrão exibidos para os parâmetros recalculados para o carvão ativado, esse material apresentou uma alta reatividade de acordo com observações experimentais, já que a conversão ultrapassou a condição de reator diferencial (20%) em temperaturas acima de 700 °C (PERUCH, 2002). Um comportamento semelhante ao do carvão ativado foi observado para a MPGO nesse sentido.

Avaliando-se os valores de ΔG[‡] e as constantes de velocidade, e excetuando-se o carvão ativado pelo motivo mencionado acima, os materiais que apresentam a maior reatividade na redução de SO₂ são a MPGO e o carvão vegetal, enquanto que a grafite é o material menos reativo. A grafite apresenta uma estrutura superficial altamente organizada, diferentemente do carvão vegetal, que é um material predominantemente amorfo. A MPGO, apesar de apresentar um certo

grau de cristalinidade, mesmo que baixo, apresenta uma maior superfície disponível para a reação devido à distância interlamelar mais elevada. A MPO e o carvão vegetal apresentaram reatividades da ordem de 10^4 vezes mais elevadas que a grafite.



Esquema 4.1
(HUMERES et al., 2012)

A partir dos cálculos teóricos, determinou-se um ΔG^\ddagger de $122,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para o mecanismo hipotético de reação de SO_2 com matrizes de carbono (HUMERES et al., 2012), muito semelhante ao experimental calculado para grafite ($121,3 \pm 1,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) nessa mesma temperatura. Contudo, as simulações consideraram apenas matrizes prístinas. A redução de SO_2 sobre carbonos oxidados deve envolver caminhos reacionais com menor demanda energética, especialmente em relação às etapas de interconversão entre os intermediários e eliminação de CO_2 da matriz.

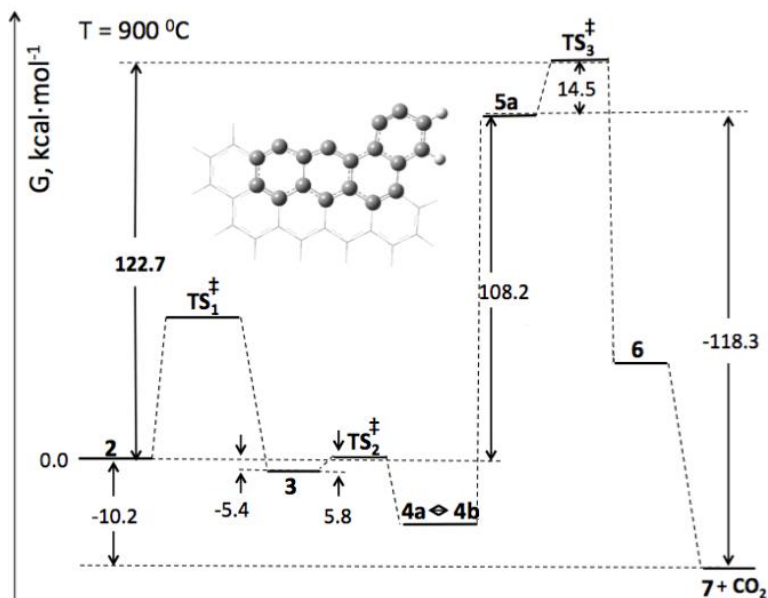


Figura 4.12. Perfil de energia livre para a redução de SO_2 sobre carbonos com base em cálculos teóricos (HUMERES et al., 2012).

4.3. MODIFICAÇÃO DE MPGO COM SO_2 POR PLASMA

O tratamento de superfícies com SO_2 por plasma permite a incorporação de espécies sulfuradas com diferentes graus de oxidação. A quantidade e o estado químico das espécies inseridas, entretanto, dependem intrinsecamente das condições de tratamento. Quando MPGO foi tratado por plasma em atmosfera de SO_2 empregando o reator DBD cilíndrico sem agitação, o espectro XPS mostrou apenas um pico em 168,7 eV na região S_{2p} (Figura 4.13 e Tabela 4.5). Esse valor de energia de ligação corresponde a espécies sulfuradas altamente oxidadas, o que indica que o SO_2 foi inserido apenas como intermediário oxidado (Esquema 1.1). A inserção de espécies oxidadas, de acordo com o perfil energético (Figura 4.12), demanda uma menor quantidade de energia que a conversão no produto primário não-oxidado. A incorporação exclusiva dos intermediários oxidados pode ser devida à menor quantidade de energia fornecida pelo plasma, nas condições empregadas, em comparação à reação térmica.

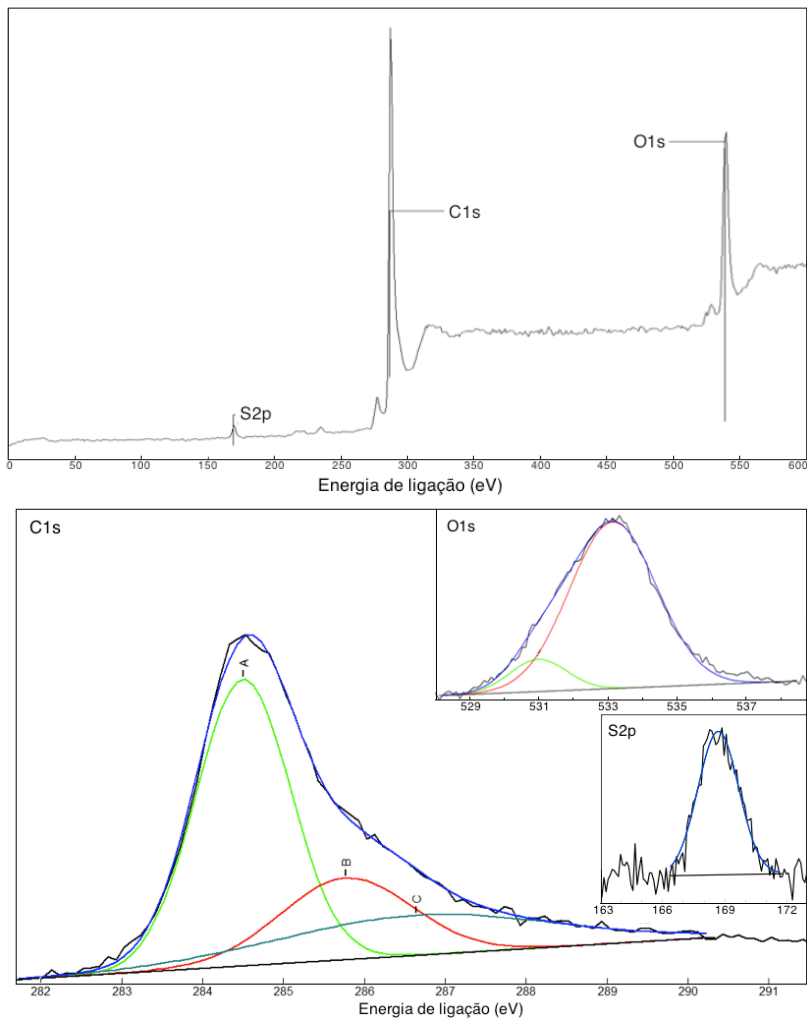


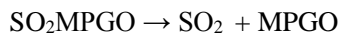
Figura 4.13. Espectro XPS da MPG após modificação por plasma por 60 min e deconvoluções dos picos nas regiões C_{1s}, O_{1s} e S_{2p}.

As condições do tratamento influenciam fortemente o grau de oxidação das espécies de enxofre inseridas. Em especial, o tipo de descarga gerada, nem sempre especificado nas publicações, determina as atribuições energéticas do plasma. As características da descarga dependem de fatores como a configuração dos eletrodos, o tipo de atmosfera gasosa e sua pressão e o tipo de fonte de alimentação

empregada (pulsada, contínua, alternada e de alta ou baixa frequência de operação). Por exemplo, a descarga *glow* (luminescente) gerada em condições de baixa pressão e altas tensões é muito mais homogênea que a descarga corona, influenciando o tipo de espécies formadas a partir da ativação do SO₂. Pelos motivos citados, não existe uma tendência clara de variação do grau de oxidação dos grupamentos sulfurados inseridos com as condições de tratamento por plasma (COEN et al., 2002; HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011).

O conteúdo de enxofre cresceu quase linearmente com o tempo de reação (Tabela 4.6), porém não atingiu o estado de saturação, em que a quantidade de enxofre inserido não varia mais com o tempo. Esse comportamento também foi observado por Coen et al. (2002), em que a condição de saturação para a incorporação de enxofre em grafite e polímeros não é atingida rapidamente. O tempo necessário para alcançar essa condição é altamente dependente das condições de tratamento. A composição calculada do espectro XPS, utilizando a técnica do inventário de átomos (HUMERES et al., 2008b), sugere que a inserção de SO₂ ocorre juntamente com a redução parcial do MPGO e formação de CO₂ (Tabela 4.5, reações 1 e 2).

A MPGO modificada por plasma por 60 min foi submetida a um choque térmico (15 minutos) a 600 °C sob atmosfera de Ar, resultando na eliminação de enxofre e dióxido de carbono (Tabela 4.5, reações 3) e 4)). Similarmente, uma amostra de óxido de grafeno modificado com SO₂ por plasma por 180 minutos mostrou apenas o intermediário oxidado em 168,9 eV, e enxofre e CO₂ também foram eliminados do sólido após um choque térmico de 10 minutos a 400 °C. O espectro XPS após o choque térmico não é compatível com uma reação de dessorção de SO₂



e nem com uma reação concertada levando a enxofre e extrusão de CO₂

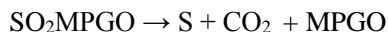


Tabela 4.5. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após tratamento com SO₂ por plasma, e após choque térmico.^a

| Amostra | Inicial, MPGO | | Após plasma, ^b plmMPGO60 | | Calc ^c | Após choque térmico, ^d plmMPGO60 | | Calc ^e |
|---------------------|------------------|-------|--|-------|-------------------|---|-------|-------------------|
| | eV(% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% | eV (% m/m) | at% | at% |
| S _{2p} oxi | | | 168,7 (100,0) | 0,77 | 0,79 | | 0,00 | 0,00 |
| C1s | 284,5 (47,9) | 28,98 | 284,5 (69,8) | 58,96 | | 284,5 (71,7) | 66,23 | |
| | 285,8 (22,1) | 13,37 | 285,3 (14,7) | 12,40 | | 285,9 (14,0) | 12,93 | |
| | 287,8 (24,8) | 15,00 | 286,4 (15,6) | 13,15 | | 286,8 (14,3) | 13,21 | |
| | 291,6 (5,2) | 3,15 | | | | | | |
| Total | | 60,50 | | 84,51 | 84,50 | | 92,37 | 92,74 |
| O1s | 531,3 (20,6) | 8,14 | 531,3 (16,4) | 2,41 | | 531,2 (45,4) | 3,47 | |
| | 533,6 (79,4) | 31,36 | 533,2 (83,6) | 12,32 | | 533,1 (30,6) | 2,34 | |
| | | | | | | 534,0 (24,0) | 1,83 | |
| Total | | 39,50 | | 14,73 | 14,71 | | 7,63 | 7,26 |
| C/O | | 1,53 | | 5,74 | | | 12,11 | |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284,5 eV). ^b Tratamento com plasma, fluxo de 100 mL·min⁻¹ de SO₂ 95% por 60 min. ^c Calculado das reações 1) and 2); ^d 15 min a 600 °C em atmosfera de Ar. ^e Calculado das reações 3) and 4).

- 1) $\text{MPGO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MPGO}(\text{SO}_2)$
- 2) $\text{MPGO}(\text{SO}_2) \rightarrow r\text{MPGO}(\text{SO}_2) + \text{CO}_2$
- 3) $r\text{MPGO}(\text{SO}_2) \rightarrow rr\text{MPGO}(\text{SO}_2) + \text{CO}_2$
- 4) $rr\text{MPGO}(\text{SO}_2) \rightarrow rr\text{MPGO} + \text{S}$

r representa a redução de óxido de grafeno

Tabela 4.6. Efeito do tempo de reação na inserção de SO₂ em óxido de grafeno induzida por plasma frio.^a

| Tempo de reação, min | 60 ^b | 120 ^b | 180 ^c |
|------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| S _{2p} , at%, | 0,77 | 1,35 | 1,86 |
| eV (% m/m) | 168,7 (100,0) | 168,7 (100,0) | 168,9 (100,0) |

^aTemperatura ambiente; fluxo, 100 mL·min⁻¹; SO₂ em N₂, % mol/mol: ^b95, ^c15.

O espectro é consistente com a sequência de reações de acordo com a estequiometria da reação (eq 1) e o mecanismo primário (Figura 4.14). Após a inserção de SO₂ como intermediário oxidado, enxofre e CO₂ foram produzidos como produtos finais por meio do intermediário não-oxidado que, nesse caso, sem um fluxo de SO₂ constante para atingir o estado estacionário, não foi detectado.

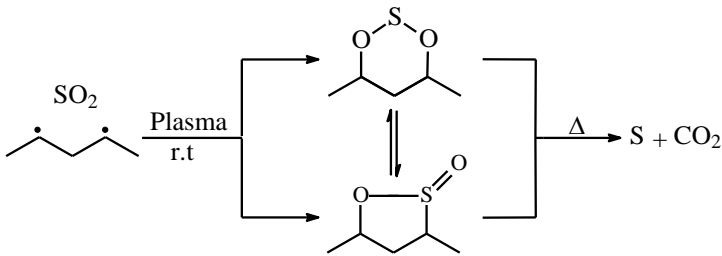


Figura 4.14. Reações de óxido de grafeno submetido à modificação com SO₂ e plasma, e choque térmico. A perda de CO₂ devido à redução parcial do MPGO não foi incluída.

Houve um aumento da razão C/O devido ao tratamento com plasma (5,74) e choque térmico (12,11), o que indica a redução parcial do óxido de grafeno (DREYER et al., 2010; BOTAS et al., 2013). Considera-se que a perda de oxigênio do óxido de grafeno com a temperatura é devida à extrusão de dióxido de carbono (SCHNIEPP et al., 2006). Então, a perda de CO₂ detectada pelo inventário de átomos é devida, em parte, a essa reação, como mostrado pela análise TGA/DTA acoplada com FTIR.

A análise TGA/DTA acoplada com FITR foi realizada em uma amostra de óxido de grafeno modificado com SO₂ com plasma por 120 minutos (plmMPGO120) e os resultados são apresentados na Figura 4.15. Até 150 °C, a perda de massa é devida à perda de água

(8,13 μmol) (BOTAS et al., 2013). Na faixa de 150-300 $^{\circ}\text{C}$, a perda é devida à extrusão de 6,0 μmol de enxofre a partir de um máximo de 13,1 μmol , que é o conteúdo de enxofre na superfície da amostra (Tabela 4.7, 1,35 at% de enxofre). A perda de CO_2 ocorreu em duas etapas. Na faixa de 300-750 $^{\circ}\text{C}$ a amostra perdeu 13,8 μmol de CO_2 , valor próximo ao máximo esperado tendo em vista o conteúdo de enxofre da amostra. O espectro FTIR, obtido em 472 $^{\circ}\text{C}$, mostrou um duplete em 2361-2343 cm^{-1} que corresponde a CO_2 (CATALDO; URSINI, 2007). Acima de 750 $^{\circ}\text{C}$, a perda de 2,6 μmol de CO_2 corresponderia à redução do óxido de grafeno. A razão C/O aumentou de 1,53 para 5,74 (Tabela 4.7). Os resultados do TGA são consistentes com as reações utilizadas para calcular o espectro (Tabela 4.7), ou seja, após a inserção de SO_2 como intermediários oxidados, o enxofre e o dióxido de carbono são formados termicamente como produtos finais da reação com redução parcial do MPGO (Figura 4.12).

É possível observar, de acordo com as análises de TGA/DTA, que ambas as amostras obtidas por tratamento com plasma e por modificação térmica, com o aumento da temperatura, produziram enxofre e CO_2 em sequência, sugerindo que a dessulfurização e as reações de descarboxilação são etapas separadas em que a primeira apresenta uma barreira energética menor que a segunda.

A área específica mudou muito pouco após a modificação com SO_2 utilizando plasma e após choque térmico (199 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para ambos). Além disso, esses tratamentos não provocaram alterações na morfologia do material, como pode ser observado nas imagens de MEV apresentadas na Figura 4.16.

Apesar da relevância dos resultados obtidos com o emprego do reator DBD sem agitação, este permitia a modificação de quantidades muito pequenas de material (30 mg) a cada tratamento. Para possibilitar a modificação de quantidades maiores, foi desenvolvido um reator com maior capacidade, ao qual foi acoplado um sistema de agitação na tentativa de proporcionar um tratamento mais homogêneo.

De acordo com as análises XPS, a reação de MPGO com SO_2 por plasma empregando o reator DBD cilíndrico coaxial com agitação também resultou exclusivamente na inserção do intermediário oxidado. Os espectros XPS das amostras obtidas em diferentes tempos de tratamento exibiram picos com energias de ligação entre 168,8 e 169,1 eV na região S_{2p} , faixa correspondente a espécies de enxofre oxidadas. O conteúdo de enxofre inserido, por outro lado, decresceu quase linearmente com o tempo de reação (Figura 4.17) e foi menor que

o incorporado com o reator sem agitação. A inserção de enxofre resultante do tratamento por 3 horas, por exemplo, foi de 0,63 at%, comparada aos 1,86 at% decorrentes do tratamento correspondente empregando o reator sem agitação.

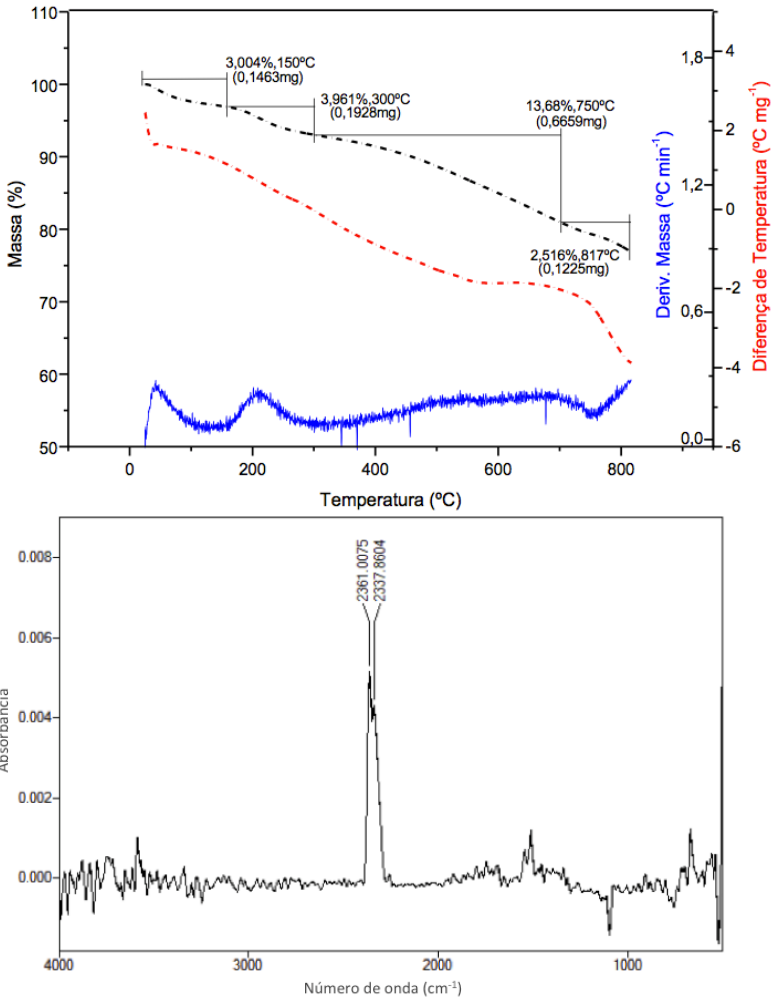


Figura 4.15. TGA/DTA acoplado com FTIR de óxido de grafeno modificado com SO₂ por plasma por 120 min. O espectro FTIR foi obtido em 472 °C.

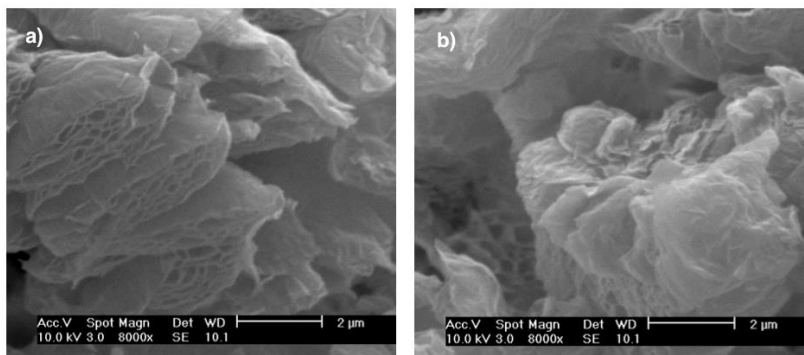


Figura 4.16. Imagens MEV (8000x) de a) MPGO após modificação com SO_2 por plasma por 3 h (plmMPGO180); b) plmMPGO180 após choque térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min.

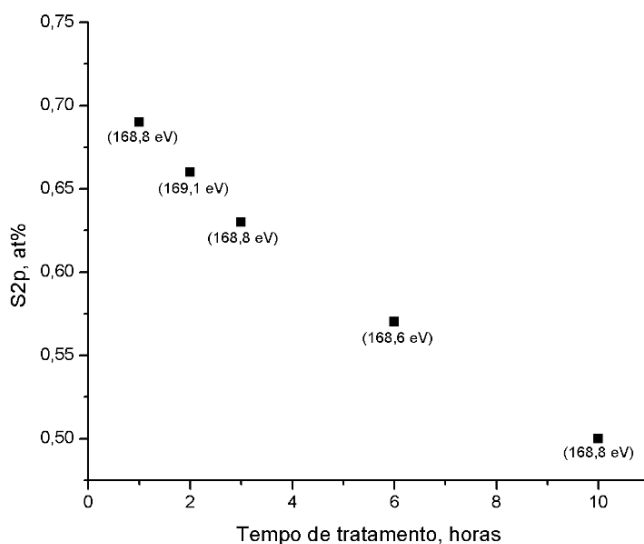


Figura 4.17. Efeito do tempo de tratamento na inserção de SO_2 em MGPO induzida por plasma frio no reator DBD com agitação. As energias de ligação dos picos na região $\text{S}2\text{p}$ dos espectros estão indicados no gráfico. Temperatura ambiente; fluxo, $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; SO_2 em N_2 , 15% mol/mol.

O reator com maior capacidade foi dimensionado de modo a manter o grau de empacotamento das partículas na mesma ordem de grandeza (cerca de $1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Entretanto, o *gap* de descarga, que é a

distância entre os eletrodos posicionados concentricamente, apresentou valores diferentes (6 e 8 mm, respectivamente, para os reatores sem e com agitação). As diferenças entre os resultados podem ser devidas à maior largura do *gap* de descarga do reator DBD com agitação, cujos possíveis efeitos sobre as características da descarga serão discutidos a seguir.

A relação entre o *gap* e a tensão elétrica aplicada afeta a intensidade do campo elétrico, que por sua vez influencia o regime da descarga. Usualmente o DBD opera no modo corona, no qual uma avalanche de elétrons se inicia em vários pontos da superfície quando a força do campo elétrico atinge um valor crítico, o que resulta na geração de microdescargas. Esse fenômeno pode ser subdividido em três etapas: i) a pré-avalanche, em que cargas negativas se acumulam na superfície do ânodo criando um campo elétrico que, ao atingir um nível crítico, dá início à avalanche de elétrons; ii) a propagação da avalanche em direção ao cátodo e iii) o decaimento, caracterizado pelo acúmulo de cargas na superfície do dielétrico, compensando o campo elétrico. No próximo semi-ciclo, a formação de microdescargas recomeça, porém a polaridade dos eletrodos se inverte (WAGNER et al., 2003).

A carga transferida pelas microdescargas é diretamente proporcional à permissividade da barreira dielétrica e à largura do *gap* (KIM et al., 2003; WAGNER et al., 2003). Dessa maneira, existe um *gap* crítico para cada configuração de reator que maximiza a potência da descarga, influenciando o tipo e a quantidade de espécies químicas produzidas (KOSTOV et al., 2009). A diminuição do *gap* pode ainda suprimir a etapa de propagação da avalanche de elétrons, diminuindo a geração de faíscas e resultando em um modo de descarga do tipo luminescente (*glow*) ou híbrido entre os dois modos, os quais apresentam características elétricas diferentes (KIM et al., 2003). Ainda, aumentar a distância entre os eletrodos significa diminuir a densidade de descargas, já que a mesma energia é depositada em um volume maior.

Outro fator a ser considerado é a presença de partículas na região do *gap*, o que reduz o volume disponível para a geração da descarga e limita a distância que as microdescargas podem percorrer. Além disso, ocorrem descargas sobre a superfície das partículas, fenômeno cuja intensidade depende da condutividade do material. Na presença das partículas, portanto, existe uma combinação entre descargas superficiais e microdescargas limitadas às regiões da fase gasosa entre as partículas e as paredes do reator. A contribuição relativa de cada tipo de descarga depende de diversos parâmetros, incluindo tamanho, forma, grau de empacotamento e da constante dielétrica das partículas (TU et al., 2011).

Considerando os fatores mencionados, é inadequado justificar as diferenças de comportamento entre os dois sistemas sem a realização de um estudo detalhado das características elétricas de cada reator, na presença e na ausência de partículas. Além disso, tempos de tratamento mais curtos devem ser avaliados para o reator com agitação. Entretanto, algumas hipóteses podem ser consideradas: i) a maior largura do *gap* no reator com agitação pode ter influenciado as características elétricas do plasma e, conseqüentemente, a quantidade de espécies químicas produzidas, resultando em uma menor inserção de enxofre; ii) a diminuição na quantidade enxofre incorporado com o tempo de tratamento pode ser devida ao aumento da adesão das partículas à superfície dos eletrodos (observado experimentalmente), fenômeno provavelmente relacionado com a atração das partículas na direção dos eletrodos devido à força do campo elétrico.

4.4 INSERÇÃO SELETIVA DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO₂

O MPGO parcialmente reduzido obtido pela reação térmica com SO₂ a 630°C (S_{2p} 164,0 eV, 2,03 at%) foi tratado consecutivamente por plasma frio em atmosfera de SO₂. O espectro XPS na região S_{2p} do produto final apresentou bandas em 163,5 e 168,1 eV, correspondentes aos intermediários não oxidados e oxidados, respectivamente (Tabela 4.7 e Figura 4.18). A mudança nas concentrações atômicas determinada a partir dos espectros XPS após o tratamento com plasma é devida às reações 1) e 2) da Tabela 4.8. A sequência de tratamentos permitiu uma inserção seletiva de duas funcionalidades de enxofre diferentes na mesma partícula.

O tratamento térmico com SO₂ a 200 °C de uma amostra de MPGO já modificada com SO₂ a 600°C (tmMPGO360) apresentou resultados semelhantes. Nesse caso, entretanto, o tratamento térmico prévio da amostra a 600 °C proporcionou a inserção de ambos os intermediários não-oxidado e oxidados, em uma razão S_{n-oxi}:S_{oxi} igual a 1,76. O tratamento térmico a 200 °C acarretou um aumento na quantidade de enxofre inserido e na proporção de intermediários oxidados em relação ao epissulfeto, já que a razão S_{n-oxi}:S_{oxi} foi reduzida para 1,25 (Tabela 4.8 e Figura 4.19).

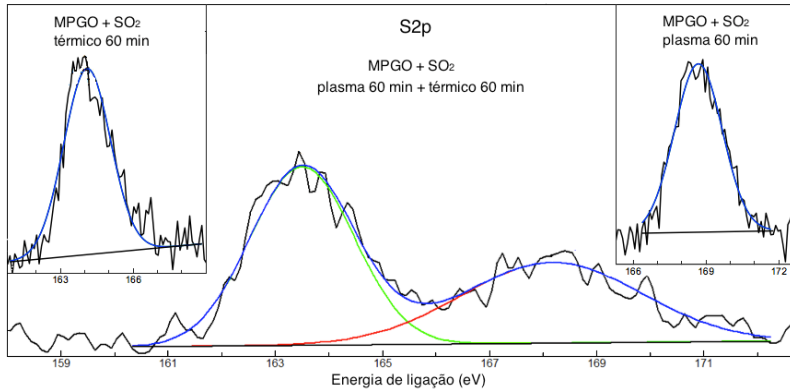


Figura 4.18. Espectros XPS na região S_{2p} para MPGO após a reação com SO_2 ; a) tratamento térmico; b) tratamento com plasma frio; c) reação térmica seguida de tratamento com plasma frio.

A incorporação de enxofre a 600°C foi conduzida por três processos, de acordo com as reações 1), 2) e 3) (Tabela 4.9): i) a inserção de SO_2 com formação dos intermediários oxidados e epissulfeto; ii) a eliminação de CO_2 devido à alta temperatura, e iii) a eliminação de enxofre a partir do epissulfeto. O aquecimento posterior a 200°C produziu a inserção de SO_2 e a eliminação de enxofre a partir do epissulfeto. Analisando o perfil de energia da transferência de enxofre (Figura 4.12), é possível observar que em condições mais energéticas a formação do intermediário não-oxidado é favorecida em relação ao oxidado. Ao comparar os intermediários de enxofre incorporados na matriz a 600°C e 630°C (Figura 4.19) confirma-se esse favorecimento, já que o tratamento térmico em condições de maior energia (temperatura mais alta, 630°C) resultou na inserção exclusiva do produto primário epissulfeto.

A interconversão entre os intermediários por tratamento térmico é também plausível porque o produto primário epissulfeto é cerca de $20\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável que o intermediário oxidado, de acordo com o diagrama de energia. Contudo, esse processo envolve a formação de um estado de transição que demanda cerca de $40\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A interconversão entre os intermediários foi observada durante a tiólise a 200°C de MPGO modificado termicamente com SO_2 . Nesse caso, entretanto, a MPGO apresentava somente a forma de enxofre não oxidado, porém após o aquecimento em presença de DMSO ($\approx 200^\circ\text{C}$)

foi observado o aparecimento do intermediário oxidado (HUMERES et al., 2014a).

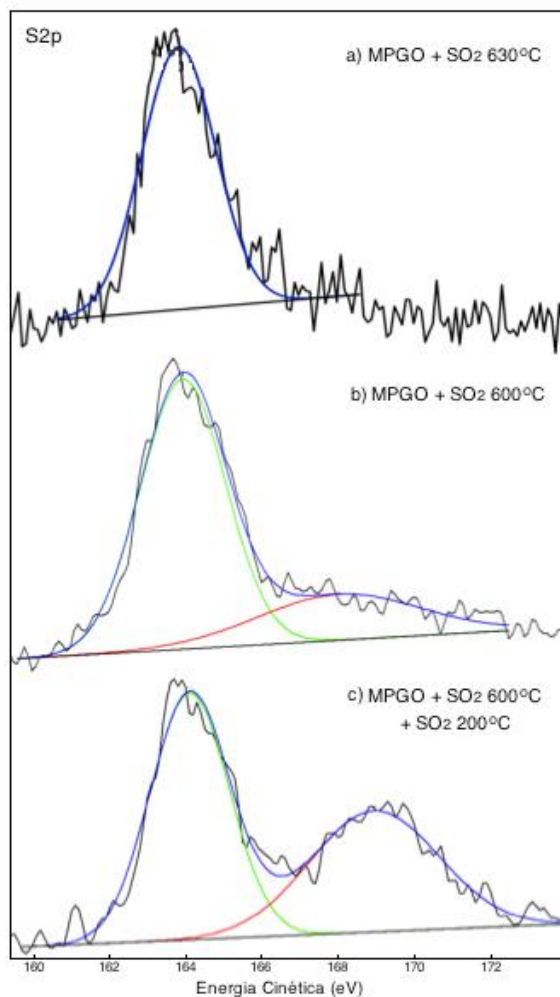


Figura 4.19. Espectros XPS na região S_{2p} para MPGO após a reação com SO₂; a) tratamento térmico a 630 °C por 1 hora (tmMPGO60); b) tratamento térmico a 600 °C por 6 horas (tmMPGO360); c) tratamento térmico consecutivo da tmMPGO6 a 200 °C por duas horas.

Tabela 4.7. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após modificação térmica com SO₂ a 630 °C seguida de tratamento com plasma.^a

| Amostra | Inicial MPGO | | Após modificação térmica ^b | | Calc ^c | Após tratamento com plasma ^d | | Calc ^c |
|-----------------------------|--------------|-------|---------------------------------------|-------|-------------------|---|-------|-------------------|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% | eV (% m/m) | at% | at% |
| S2p não-oxi oxi total | | | 164,0 (100,0) | 2,03 | 2,03 | 163,5 (63,8) | 2,57 | |
| | | | | | | 168,1 (36,2) | 1,46 | 4,15 |
| C1s | 284,5 (47,9) | 28,98 | 284,5 (64,3) | 57,28 | | 284,5 (36,6) | 31,13 | |
| | 285,8 (22,1) | 13,37 | 285,5 (19,7) | 17,58 | | 285,4 (28,9) | 24,58 | |
| | 287,8 (24,8) | 15,00 | 286,2 (16,0) | 14,23 | | 288,1 (34,5) | 29,34 | |
| | 291,6 (5,2) | 3,15 | | | | | | |
| total | | 60,50 | | 89,09 | 88,84 | | 85,05 | 84,94 |
| O1s | 531,3 (20,6) | 8,14 | | | | 532,0 (54,7) | 5,97 | |
| | 533,6 (79,4) | 31,36 | 533,98(100,0) | 8,89 | | 533,9 (45,3) | 4,95 | |
| total | | 39,50 | | 8,89 | 9,13 | | 10,92 | 10,92 |
| C/O | | 1,53 | | 10,02 | | | 7,79 | |

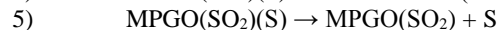
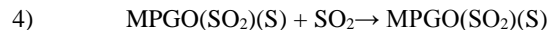
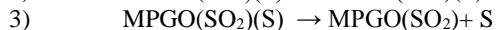
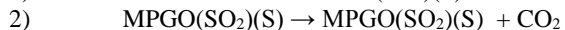
^a Espectro calibrado com C1s como referência (284,5 eV). ^b Aquecimento a 630 °C por 60 min, fluxo de 100 mL·min⁻¹ SO₂, 95%. ^c Das reações 1), 2), 3) e 4). ^d Tratamento com plasma por 60 min, fluxo de 100 mL·min⁻¹, SO₂ 15%. ^e Das reações 1) e 2).

- | | | | |
|-----|--|-----|--|
| 1) | MPGO + SO ₂ → MPGO(SO ₂) | 3b) | rMPGO(SO ₂) → rMPGO(S) + CO ₂ |
| 2) | MPGO(SO ₂) → rMPGO(SO ₂) + CO ₂ | 4a) | MPGO(S) → MPGO + S |
| 3a) | MPGO(SO ₂) → MPGO(S) + CO ₂ | 4b) | rMPGO(S) → rMPGO + S |
- r representa a redução do óxido de grafeno

Tabela 4.8. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de MPGO após modificação térmica com SO₂ a 600 °C e 200 °C consecutivamente.^a

| Amostra | Inicial MPGO | | Após modificação térmica ^b | | Calc ^c | | Após modificação térmica ^d | | Calc ^e | |
|-----------------------------|--------------|-------|---------------------------------------|-------|-------------------|--------------|---------------------------------------|-------|-------------------|--|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% | eV (% m/m) | at% | at% | | |
| S2p não-oxi oxi total | | | 164,1 (91,0) | 2,66 | | 164,1 (55,5) | 2,28 | 2,28 | | |
| | | | 168,5 (9,0) | 0,26 | | 168,5 (44,5) | 1,82 | 1,83 | | |
| | | | | 2,92 | 2,92 | | 4,10 | 4,11 | | |
| C1s | 284,5 (47,9) | 28,98 | 284,5 (64,1) | 49,85 | | 284,5 (54,4) | 41,34 | | | |
| | 285,8 (22,1) | 13,37 | 286,2 (17,0) | 13,22 | | 286,3 (24,0) | 18,24 | | | |
| | 287,8 (24,8) | 15,00 | 287,8 (18,9) | 14,70 | | 287,8 (21,6) | 16,41 | | | |
| | 291,6 (5,2) | 3,15 | | | | | | | | |
| total | | 60,50 | | 77,77 | 77,23 | | 75,99 | 74,30 | | |
| O1s | 531,3 (20,6) | 8,14 | 530,6 (8,8) | 1,70 | | 531,1 (18,3) | 3,64 | | | |
| | 533,6 (79,4) | 31,36 | 533,1 (91,2) | 17,61 | | 533,4 (81,7) | 16,26 | | | |
| | | | | | | | | | | |
| total | | 39,50 | | 19,31 | 19,85 | | 19,90 | 21,60 | | |
| C/O | | 1,53 | | 4,03 | | | 3,82 | | | |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284,5 eV). ^b Aquecimento a 600 °C por 6 horas, fluxo de 100 mL·min⁻¹ SO₂ puro. ^c Das reações 1), 2), 3). ^d Aquecimento a 200 °C por 2 horas, fluxo de 100 mL·min⁻¹ SO₂ puro. ^e Das reações 4) e 5).



4.5 INTERCONVERSÃO ENTRE OS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO₂ E ELIMINAÇÃO DO ENXOFRE DA MATRIZ

As experiências de choque térmico de amostras de MPGO tratadas por plasma promoveram a eliminação de enxofre juntamente com a extrusão de CO₂ da matriz. Com o objetivo de remover o enxofre da matriz sem eliminar CO₂, foram realizadas experiências de eliminação do enxofre incorporado por plasma por refluxo das partículas em dissulfeto de carbono (p. ebulição 46 °C), já que o enxofre é solúvel nesse solvente. As amostras antes e após o refluxo com CS₂ foram analisadas por XPS e o espectro foi calculado pelo método do inventário de átomos (HUMERES et al., 2008b). A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos.

De acordo com os resultados, a eliminação de enxofre da matriz após o refluxo com CS₂ ocorreu consecutivamente à interconversão entre os intermediários de redução do SO₂. Cerca 40% do enxofre incorporado foi interconvertido no produto primário não-oxidado, enquanto que aproximadamente 24% do enxofre restante foi eliminado da matriz. O espectro foi calculado considerando a interconversão interna dos intermediários da redução do SO₂ (reação 1) previamente à eliminação do enxofre da matriz (reação 2).

A razão C/O se manteve constante após o refluxo com CS₂, confirmando que a interconversão entre os intermediários nessa temperatura ocorreu sem eliminação de CO₂. Considerando o mecanismo hipotético (Esquema 4.1) e o perfil energético apresentado na Figura 4.12, existem dois grupos de reações com demandas energéticas diferentes na reação de redução de SO₂ em grafite:

- i. etapas de baixa demanda energética: transferência de enxofre desde o intermediário oxidado formando oxatiolano (2 → 3), e formação de epissulfeto e peróxido (3 → 4);
- ii. etapas de alta demanda energética: formação do dioxirano (4 → 5) e eliminação de CO₂ como dioxicarbeno (5 → 7).

A barreira energética para a conversão de dioxatiolano em oxatiolano foi calculada em 39,4 kcal·mol⁻¹. A eliminação de enxofre a partir do epissulfeto e a interconversão entre os intermediários foram obtidas por aquecimento a 46 °C. Dessa maneira, a interconversão dioxatiolano ↔ epissulfeto está razoavelmente demonstrada, já que apresenta uma demanda energética muito menor que a reação de descarboxilação.

Tabela 4.9. Energias de ligação e composição a partir do espectro XPS de MPGO modificada com SO₂ por plasma e posteriormente refluxada com CS₂.^a

| Amostra | Após tratamento com plasma ^b | | Após refluxo com CS ₂ ^c | | Calc ^d |
|----------|---|----------------|---|---------------|-------------------|
| Elemento | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% |
| S2p | não-oxi | | 164,05 (39,2) | 0,36 | 0,36 |
| | oxi | 168,68 (100,0) | 1,20 | 168,83 (60,8) | 0,55 |
| | total | | 1,20 | 0,91 | 0,91 |
| C1s | | 284,50 (40,4) | 30,91 | 284,50 (44,2) | 33,95 |
| | | 285,71 (23,6) | 18,05 | 285,98 (17,5) | 13,45 |
| | total | 287,45 (36,0) | 27,54 | 287,43 (38,3) | 29,42 |
| | | 76,50 | | 76,82 | 76,72 |
| O1s | | 531,85 (38,2) | 8,52 | 531,82 (31,8) | 7,08 |
| | | 533,44 (61,8) | 13,78 | 533,42 (68,2) | 15,19 |
| | total | | 22,30 | | 22,27 |
| | | | | | 22,36 |
| C/O | | 3,43 | | 3,45 | |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284,5 eV). ^b Tratamento com plasma por 2 horas, fluxo de 100 mL·min⁻¹, SO₂ 15 %. ^c Refluxo com CS₂ por 12 horas. ^d Das reações:

- 1) $\text{MPG}(\text{SO}_2) \rightarrow \text{MPGO}_2(\text{S})$
- 2) $\text{MPGO}_2(\text{S}) \rightarrow \text{MPGO}_2 + \text{S}$

Esses resultados corroboram a hipótese de que o mecanismo de redução de SO_2 sobre MPGO deva ser semelhante ao calculado teoricamente para matrizes de carbono prístinas (Figura 4.12). Entretanto, pressupõe-se que os estados de transição envolvidos na transferência de enxofre e reações subseqüentes de descarboxilação apresentem uma menor demanda energética devido à presença de defeitos estruturais e funcionalidades oxigenadas na matriz de carbono.

4.6 ESTUDO DA REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO_2 SOBRE MPGO

A reatividade dos intermediários de redução do SO_2 incorporados em matrizes como grafite, carvão ativado, óxido de grafite e óxido de grafeno com diferentes fragmentos orgânicos já foi avaliada pelo grupo de pesquisa (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2014a). Apesar de pequenas diferenças entre os mecanismos propostos para as reações de tiólise e aminólise dos intermediários inseridos em diferentes matrizes, em todos os casos a reação com tiol ocorreu por meio do intermediário oxidado, enquanto que a reação com amina deu-se por intermédio do produto primário epissulfeto. Esses resultados indicam a possibilidade de funcionalizar a matriz duplamente, já que os intermediários de enxofre passíveis de inserção na matriz apresentam reatividades diferentes frente a reagentes distintos.

Amostras de MPGO contendo intermediários oxidados e não oxidados em diferentes proporções tiveram sua reatividade avaliada com respeito à tiólise, aminólise e aminotiólise. A modificação na composição superficial das amostras após as reações, determinada a partir dos espectros XPS, foi avaliada por meio do método do inventário de átomos assumindo reações já descritas na literatura envolvendo grupos dioxatiolano, sultina e epissulfeto (HUMERES et al., 2008b).

A tiólise de MPGO modificado com SO_2 por plasma (plmagMPGO360), o qual apresentava apenas enxofre oxidado inserido na matriz de acordo com o espectro XPS (Figura 4.18), resultou na inserção do tiol (Tabela 4.10). A modificação na composição superficial da amostra após a reação indica que uma reação complexa de inserção do tiol ocorre provavelmente de forma simultânea com a interconversão do intermediário oxidado à epissulfeto, seguida da eliminação de CO_2 (Tabela 4.10, reações 1) e 2)). A temperatura em que a reação foi realizada (200 °C) resultou na interconversão dos intermediários e descarboxilação parcial.

Quando MPGO contendo apenas o intermediário não oxidado epissulfeto foi submetido à tiólise (HUMERES et al., 2014a), o intermediário oxidado foi formado pela interconversão, seguida da inserção do tiol e extrusão de SO₂ da matriz. A existência do epissulfeto está associada à formação do intermediário peróxido C(CO₂) (espécie 4, Figura 4.12) e fornece o caminho para a interconversão do epissulfeto ao intermediário oxidado dioxatolano (HUMERES et al., 2014a).

Tabela 4.10. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS de tiólise de MPGO modificada com SO₂ por plasma.^a

| Amostra | Após tratamento com plasma ^b | | Após reação com dodecanotiol ^c | | Calc ^d |
|-------------------------|---|-------|---|-------|-------------------|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% |
| S _{2p} não-oxi | 168,6 (100,0) | 0,57 | 164,23 (85,7) | 2,25 | |
| oxi | | 0,57 | 167,52 (14,3) | 0,38 | |
| total | | 0,57 | | 2,62 | 2,46 |
| C _{1s} | 284,5 (58,2) | 49,80 | 284,50 (64,0) | 53,81 | |
| | 286,3 (18,5) | 15,78 | 286,33 (19,1) | 16,02 | |
| | 288,2 (16,5) | 14,10 | 288,27 (11,1) | 9,37 | |
| | 291,5 (6,8) | 5,83 | 291,14 (5,8) | 4,90 | |
| total | | 85,53 | | 84,10 | 84,27 |
| O _{1s} total | | 13,90 | | 13,27 | 13,27 |
| C/O | | 6,15 | | 6,34 | |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284.5 eV). ^b Tratamento com plasma com agitação por 6 horas, fluxo de 100 mL·min⁻¹, SO₂ 15 %. ^c Reação com dodecanotiol por 48 horas a 200 °C. ^d Das reações:

- 1) $C(SO_2) + C_{12}SH \rightarrow (CO_2)(C_{12}SH^+)C(S)(SO_2)$
- 2) $(CO_2)(C_{12}SH^+)C(S)(SO_2) \rightarrow (C_{12}SH^+)C(S)(SO_2) + CO_2$

A reação de MPGO modificado com SO₂ termicamente (tmMPGO6) com dodecilamina resultou na inserção do fragmento orgânico por meio do intermediário não oxidado (Tabela 4.11). A avaliação da alteração da composição superficial sugere que a reação iniciou com a interconversão de todo o enxofre inserido para a forma não oxidada (reação 1)). Após a descarboxilação do intermediário peróxido (reação 2)), a amina foi inserida, seguida de nova eliminação de CO₂ a partir da matriz. Entretanto, o conteúdo de enxofre final foi maior que o esperado. Excetuando-se a etapa inicial de interconversão dos intermediários, o mecanismo foi semelhante à aminólise de MPGO

que continha inicialmente apenas o intermediário não-oxidado (HUMERES et al., 2014a).

Tabela 4.11. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS após aminólise de MPGO modificada termicamente com SO₂.^a

| Amostra | Após modificação térmica ^b | | Após aminólise ^c | | Calc ^d |
|---|---------------------------------------|-------|-----------------------------|-------|-------------------|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | at% |
| S _{2p} não-oxi oxi total | 164,1 (91,0) | 2,66 | 164,2 (100,0) | 4,10 | 2.7 |
| | 168,5 (9,0) | 0,26 | | | |
| | | 2,92 | | | |
| | | | | 4,10 | |
| C _{1s} | 284,5 (64,1) | 49,85 | 284,5 (68,4) | 58,31 | |
| | 286,2 (17,0) | 13,22 | 286,3 (17,6) | 15,04 | |
| | 287,8 (18,9) | 14,70 | 288,2 (14,0) | 11,90 | |
| | total | 77,77 | | 85,25 | 85.3 |
| O _{1s} | 530,6 (8,8) | 1,70 | | | |
| | 533,1 (91,2) | 17,61 | | | |
| | total | 19,31 | | 9,13 | 10.6 |
| N _{1s} | | | | 1,52 | 1.5 |
| C/O | | 4,03 | | 9,34 | |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284.5 eV). ^b Aquecimento a 600 °C , fluxo de 100 mL·min⁻¹ SO₂ puro. ^c Reação com dodecilamina por 48 horas a 200 °C. ^d Das reações:

- 1) $CC(SO_2)(S) \rightarrow O_2CC(S)$
- 2) $O_2CC(S) \rightarrow C(S) + CO_2$
- 3) $C(S) + C_{12}NH_2 \rightarrow CSHNHC_{12}$
- 4) $O_2CCSHNHC_{12} \rightarrow CSHNHC_{12} + CO_2$

Uma amostra de MPGO contendo ambos os intermediários (tmMPGO6 reagida consecutivamente com SO₂ a 200 °C por 2 horas) foi submetida à reação com 11-amino-1-undecanotiol. O cálculo dos espectros antes e após a reação (Tabela 4.12) sugere a inserção do reagente por meio do grupo amina no epissulfeto (reação 1), seguida de uma tiólise intramolecular com eliminação de SO₂ (reação 2) e decarboxilação (reação 3). Uma segunda molécula do aminotiol se insere por tiólise do intermediário oxidado, com nova eliminação de SO₂ (reação 4). O SO₂ formado nestas reações se reinsere com interconversão a epissulfeto e peróxido (reação 5), seguida de uma nova decarboxilação (reação 6).

Tabela 4.12. Energias de ligação e composição a partir dos espectros XPS após reação de MPMO modificada termicamente com SO₂ com 11-amino-1-undecanoaminotiol.^a

| Amostra | Após modificação térmica ^b | | Após aminotiólise ^c | | Calc ^d | |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------------------------|-------------|-------------------|------|
| | eV (% m/m) | at% | eV (% m/m) | at% | | |
| Elemento | | | | | | |
| S _{2p} não-oxi | 164,1 (55,5) | 2,28 | 164,2 (91,2) | 5,39 | 5,72 | |
| | oxi | 168,5 (44,5) | 1,82 | 168,0 (8,8) | 0,52 | 0,52 |
| | total | | 4,10 | | 5,91 | 6,24 |
| C _{1s} | 284,5 (54,4) | 41,34 | 284,5 (68,5) | 58,46 | | |
| | 286,3 (24,0) | 18,24 | 286,2 (20,3) | 17,32 | | |
| | 287,8 (21,6) | 16,41 | 287,6 (6,2) | 5,26 | | |
| | total | | 75,99 | 85,39 | 84,22 | |
| O _{1s} | 531,1 (18,3) | 3,64 | | | | |
| | 533,4 (81,7) | 16,26 | | | | |
| | total | 19,90 | | 7,71 | 7,71 | |
| N _{1s} | | | | 1,00 | 1,24 | |
| C/O | | 3,82 | | 11,07 | 10,92 | |

^a Espectro calibrado com C1s como referência (284.5 eV). ^b Aquecimento a 600 °C por 6 horas e 200 °C por 2 horas, fluxo de 100 mL·min⁻¹ SO₂ puro.

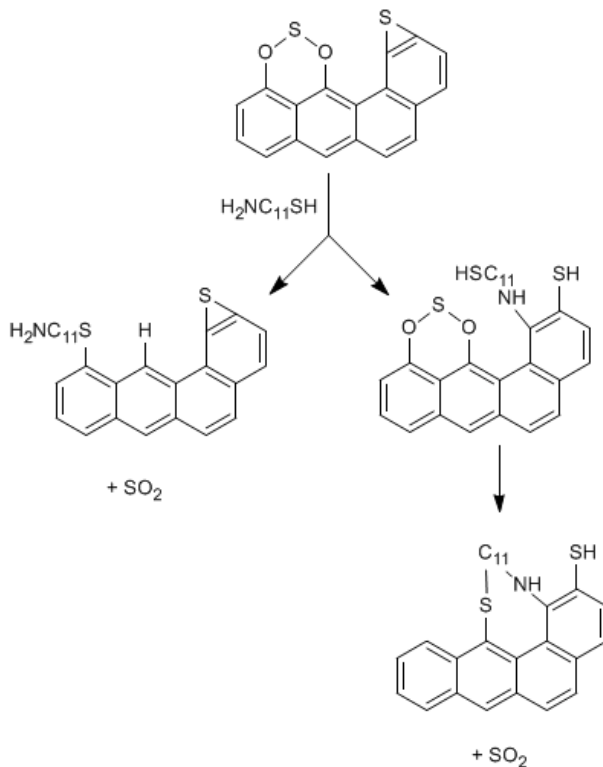
^c Reação com 11-amino-1-undecanoaminotiol por 48 horas a 200 °C. ^d Das reações:

- 1) $C(SO_2)(S) + HSC_{11}NH_2 \rightarrow C(SO_2)SHNHC_{11}SH$
- 2) $C(SO_2)SHNHC_{11}SH \rightarrow CSHNHC_{11}SH + SO_2$
- 3) $(CO_2)CSHNHC_{11}SH \rightarrow CSHNHC_{11}SH + CO_2$
- 4) $C(SO_2)(S) + HSC_{11}NH_2 \rightarrow C(S)(SH)C_{11}NH_2 + SO_2$
- 5) $C(S)(SH)C_{11}NH_2 + SO_2 \rightarrow (S)(CO_2)C(S)(SH)C_{11}NH_2$
- 6) $(S)(CO_2)C(S)(SH)C_{11}NH_2 \rightarrow (S)C(S)(SH)C_{11}NH_2 + CO_2$

Os esquemas 4.2 e 4.3 apresentam os mecanismos que representam as reações 1 a 6 da Tabela 4.12. As espécies consideradas nesses mecanismos fazem parte do conjunto de espécies que definem a composição elementar percentual da matriz nos cálculos. Assim, todas as espécies (e não estados de transição) que aparecem no mecanismo hipotético (Figura 4.12), além das espécies formadas nestas etapas da aminotiólise, definem a composição da matriz.

No esquema 4.2 são apresentadas as reações propostas para a aminotiólise considerando a inserção do aminotiol por tiólise do

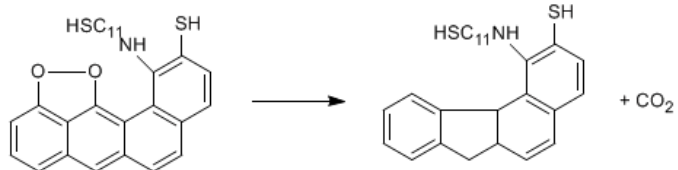
intermediário oxidado (reação 4) ou aminólise do epissulfeto (reação 1) seguida de tiólise intramolecular (reação 2). O esquema 4.3 apresenta as reações subsequentes de descarboxilação (reações 3 e 6) e reinserção de enxofre (reação 5) envolvendo o conjunto de espécies que compõem a matriz.



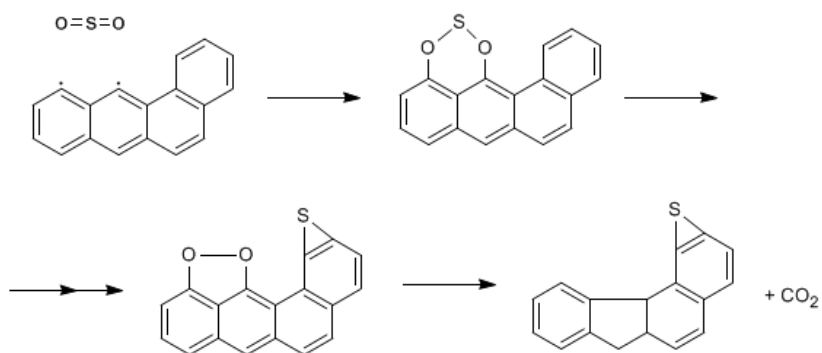
Reações 1, 2 e 4

Esquema 4.2

O estudo da reatividade dos intermediários de enxofre inseridos na matriz frente a fragmentos orgânicos contendo diferentes funcionalidades confirmou a seletividade das reações de tiólise e aminólise. Em especial, os resultados da aminotiólise sugerem a possibilidade de ocorrência de funcionalização dupla. Entretanto, não é possível distinguir a funcionalização dupla dos intermediários presentes na mesma partícula ou em partículas diferentes.



Reação 3



Reações 5 e 6

Esquema 4.3

5 CONCLUSÕES

De maneira geral, os objetivos propostos para a tese foram alcançados de forma bem sucedida, produzindo resultados que apresentam relevantes contribuições para a área de físico-química interfacial, desde a obtenção do óxido de grafeno até a funcionalização da matriz com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos, além da compilação de evidências adicionais a respeito do mecanismo de redução de SO_2 sobre carbonos.

O óxido de grafite (GO) foi preparado a partir de micropartículas de grafite (MPG) pelo emprego de um método já bem descrito na literatura de oxidação em presença de ácidos fortes. A exfoliação do GO em condições de baixa temperatura produziu óxido de grafeno (MPGO), que foi caracterizado empregando diversas técnicas de análise de sólidos em conjunto. O material obtido foi denominado óxido de grafeno porque a redução produzida durante a exfoliação foi negligenciável, já que a composição superficial avaliada por XPS (razão C/O de 1,53) revelou um alto grau de funcionalização da matriz com grupamentos oxigenados.

Os intermediários de redução de SO_2 foram incorporados seletivamente na matriz do óxido de grafeno por reação térmica e tratamento por plasma frio. A modificação de óxido de grafeno com SO_2 ativado por plasma produziu redução parcial, enquanto que a inserção térmica do SO_2 ocorreu com redução severa do óxido de grafeno. O emprego da reação com SO_2 foi eficiente para a funcionalização do óxido de grafeno, já que um teor razoável de enxofre foi inserido na matriz na forma de intermediários de redução de SO_2 .

O pico em 164,0 eV no espectro XPS na região S2p de MPGO tratada com SO_2 a 630 °C mostrou que apenas o intermediário sulfurado não oxidado foi inserido na matriz com o tratamento térmico. A partir do estudo cinético da redução térmica de SO_2 sobre MPGO, foram determinados os parâmetros termodinâmicos para a reação, sendo o ΔG^\ddagger de $103,9 \pm 1,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 900 °C. Esse valor de energia livre é comparável ao ΔG^\ddagger determinado nessa mesma temperatura para carvão vegetal e carvão ativado, matrizes oxidadas e de baixa cristalinidade, porém é mais baixo que o determinado para grafite. Esse resultado confirma que a demanda energética da redução de SO_2 sobre matrizes menos cristalinas e mais oxidadas é mais baixa, já que a presença de defeitos estruturais e funcionalidades oxigenadas deve proporcionar

caminhos reacionais diferentes e requerer a formação de estados de transição de menor energia.

O tratamento da MPGO por plasma frio em atmosfera de SO₂ foi realizado em dois reatores DBD com a mesma geometria porém tamanhos diferentes, e em ambos os casos o tratamento resultou na inserção exclusiva do SO₂ como intermediário oxidado (pico em 168,7 eV na região S2p do espectro XPS). Entretanto, o conteúdo de enxofre inserido no reator com maior capacidade foi menor devido ao maior *gap* entre os eletrodos, o que pode ter influenciado as características da descarga.

Tratamentos térmicos posteriores das amostras modificadas por plasma produziram evidências adicionais ao mecanismo primário de inserção de SO₂ proposto para diversas matrizes de carbono, segundo espectros XPS e análise TGA acoplada com FTIR. Choques térmicos a 600 e 400 °C em atmosfera de Ar produziram enxofre e dióxido de carbono, como esperado pelo mecanismo primário de redução. O refluxo em CS₂ (p.e. 46 °C) resultou na eliminação de enxofre e interconversão entre os intermediários sem descarboxilação, confirmando que a eliminação de CO₂ da matriz é uma etapa de maior demanda energética.

A sequência de reação térmica (630 °C) seguida de tratamento por plasma ou reação térmica em temperatura mais baixa (200 °C) resultou na inserção de ambos os intermediários oxidados e não-oxidados. Esses resultados indicam que tratamentos sequenciais permitiriam controlar a proporção entre os intermediários inseridos na matriz.

Como esses intermediários apresentam diferentes reatividades, reações de tiólise, aminólise e aminotiólise dos intermediários resultaram na inserção seletiva de fragmentos orgânicos na superfície do óxido de grafeno. Em especial, os resultados da aminotiólise sugerem a possibilidade de ocorrência de funcionalização dupla. Entretanto, não é possível distinguir a funcionalização dupla dos intermediários presentes na mesma partícula ou em partículas diferentes.

A funcionalização seletiva de óxido de grafeno com diferentes espécies sulfuradas gerou uma publicação na revista *Langmuir* em 2014 (HUMERES et al., 2014b). O óxido de grafeno modificado por via térmica foi empregado em reações posteriores de tiólise, aminólise e reação com haletos orgânicos em colaboração com o grupo de pesquisa, gerando uma publicação no *Journal of Physical Organic Chemistry* em 2014 (HUMERES et al., 2014a).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K.. Kinetics of carbon-SO₂ reaction. **Carbon**, v.14, p.84-86. 1976.

ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. **Nat. Mater.**, v.9, p.840–845. 2010.

ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; PRIKLE, A.; WALLACE, R. M.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphehe oxide studied by infrared absorbtion spectroscopy. **J Phys Chem C.**, v.115, p.19761-19781. 2011.

AFANASOV, I. M.; SHORNIKOVA, O. N.; KIRILENKO, D. A.; VLASOV, I. I.; ZHANG, L.; VERBEECK, J.; AVDEEV, V. V.; VAN TENDELOO, G. Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation. **Carbon**, v.48, p. 1858-1865. 2010.

AKHAVAN, O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. **Carbon**, n.48, p.509–519. 2010.

AKHMEDOV, M. M.; IBRAGIMOV, A. A.; KASUMOVA, N. M. Kinetics of catalytic reduction of sulfur dioxide by nitrogen. **Russian J. Appl. Chem.**, v.69, p.999-1001. 1996.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chem. Rev.**, v.110, p.132-145. 2010.

AMIROV, R. H.; CHAE J. O.; DESSIATERIK Y. N.; FILIMONOVA, E. A.; ZHELEZNIAK, M. B. Removal of NO_x and SO₂ from air excited by streamer corona: experimental results and modeling. **Japan. J. Appl. Phys.**, v.37, p.3521–3529. 1998.

BAI, M.; HU, J. Oxidization of SO₂ by Reactive Oxygen Species for Flue Gas Desulfurization and H₂SO₄. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v.32, p.141–152. 2012.

BARROSO-BUJANS, F.; FIERRO, J. L. G.; ALEGRÍA, A.; COLMENERO, J. Revisiting the effects of organic solvents on the thermal reduction of graphite oxide. **Thermochimica Acta**, v.526, p.65-71. 2011.

BASARIR, F.; CHOI, E.; MOON, S.; SONG, K.; YOON, T. J. Electrochemical properties of polypropylene membranes modified by the plasma polymerization coating of SO₂/acetylene. **Appl. Polym. Sci.**, v.99, p.3692-3699. 2006.

BENETOLI, L. O. B. **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso (tese de doutorado)**. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2011. 200 p.

BISSESSUR, R.; SCULLY, S. F. Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide. **Solid State Ionics**, v.178, p.877-882. 2007.

BLAYDEN, H. E.; PATRICK, J. W. Solid complexes of carbon and sulfur. I. sulfurized polymer carbon. **Carbon**, v.5, p.533-544. 1971.

BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G. O.; HOFMANN, U. Dünnsche Kohlenstoff-folien. **Naturforschung**, v. 17b, p.150-153. 1962.

BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Carbon**, v.24, p.241-245. 1986.

BONANNI, A.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. On Oxygen-Containing Groups in Chemically Modified Graphenes. **Chem. Eur. J.**, v.18, p.4541 – 4548. 2012.

BORGES, A. M. G.; BENETOLI, L. O.; LICINIO, M. A.; ZOLDAN, V. C.; SANTOS-SILVA, M. C.; ASSREUY, A. A., PASA, A. A., DEBACHER, N. A.; SOLDI, V. Polymer films with surfaces unmodified and modified by non-thermal plasma as new substrates for cell adhesion. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v.33, p.1315-1324. 2013.

BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; GUTIÉRREZ, M. D.; RODRÍGUES-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. **Carbon**, v.52, p.476-485. 2013.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modelling of graphite oxide. **ACS Nano**, v.2, p.1487-1491. 2008.

BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philos. Trans. R. Soc. London**, v.149, p.248-259. 1859.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309-319. 1938.

CAO, J.; QI, G-Q.; KE, K.; LUO, Y.; YANG, W.; XIE, B-H.; YANG, M-B. Effect of temperature and time on the exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction. **J. Mat. Sci.**, v.47, p.5097-5105. 2012.

CATALDO, F.; URSINI, O. The Role of Carbon Nanostructures in the Ozonization of Different Carbon Black Grades, Together with Graphite and Rubber Crumb in an IR Gas Cell. **Fuller. Nanot. Carbon Nanostruct.**, v.15, p.1-20. 2007.

CHANG, C. H. Preparation and characterization of carbon-sulfur Surface Compounds. **Carbon**, v.19, p.175-186. 1981.

CHANG, M. B.; BALBACH, J. H.; ROOD, M.J.; KUSHNER, M. J. Removal of SO₂ from gas streams using a dielectric barrier discharge and combined plasma photolysis. **J. Appl. Phys.**, v.69, p.4409–4417. 1991.

CHEE, S. Y.; POH, H. L.; CHUA, C. K.; ŠANĚK, F.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Influence of parent graphite particle size on the electrochemistry of thermally reduced graphene oxide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.14, p.12794–12799. 2012.

CHEETHAM, A. K. Diffraction Methods. In: CHEETHAM, A. K.; DAY, P. **Solid State Chemistry Techniques**. Nova Iorque: Oxford. 1991.

p.39-82.

CHEN, Q.; DAI L.; GAO, M.; HUANG, S.; MAU, E. A. Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification. **J. Phys. Chem. B**, v.105, p.618-622. 2001.

CHEN, G.; WU, D.; WENG, W.; WU, C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Carbon**, v.41, p.579-625. 2003.

CHEN, W.; YAN, L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. **Nanoscale**, v.2, p.559-563. 2010.

CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. **Chem. Rev.**, v.112, p.6027-6053. 2012.

CHETTY, R.; KUNDU, S.; XIA, W.; BRON, M.; SCHUHMANN, W.; CHIRILA, V.; BRANDL, W.; REINECKE, T.; MUHLER, M. PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v.54, p.4208-4215. 2009.

CHOWDHURY, D. R.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **RSC Adv.**, v.4, p.15138-15145. 2014.

CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on oxygen composition. **Chem. Eur. J.**, v.18, p.13453-13459. 2012.

CHUNG, D. D. L. Exfoliation of graphite. **Journal of Materials Science**, v.22, p.4190-4198. 1987.

CHUNG, D. D. L. Graphite. **Journal of Materials Science**, v.37, p.1457-1489. 2002.

COEN, C. M.; KELLER, B.; GROENING, P.; SCHLAPBACH, L. Functionalization of graphite, glassy carbon, and polymer surfaces with highly oxidized sulfur species by plasma treatments. **J. Appl. Phys.**, v.92, p.5077-5083. 2002.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small**, v.6, p.711-723. 2010.

COTE, L. J.; CRUZ-SILVA, R.; HUANG, J. X. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. **J. Am. Chem. Soc.**, v.131, p.11027-11032. 2009.

DHALI, S. K.; SARDJA, I. Dielectric barrier discharge for processing of SO₂/NO_x. **J. Appl. Phys.**, v.69, p.6319-6324. 1991.

DIKIN, D. A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E. J.; PINER, R. D.; DOMMETT, G. H. B.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, p.457-460. 2007.

DIMIEV, A.; KOSYNKIN, D. V.; ALEMANY, L. B.; CHAGUINE, P.; TOUR, J. M. Pristine graphite oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v.134, p.2815-2822. 2012.

DITTMER, D. C.; LEVY, G. C.; KUHLMANN, G. E. Mode of decomposition of an episulfone. Pyrolysis of the episulfone of cis-dibenzoylstilbene. **J. Am. Chem. Soc.**, v.91, p.2097-2101. 1969.

DITTMER, D. C.; HOEY, M. D. Cyclic Sulphinic Acid Derivatives (Sultines and Sulphinamides). In: PATAI, S., **The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and their Derivatives**. New York: Wiley. 1990. p.239-274.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v.39, p.228-240. 2010.

DU, Q.; ZHENG, M.; ZHANG, L.; WANG, Y.; CHEN, J.; XUE, L.; DAI, W.; JI, G.; CAO, J. Preparation of functionalized graphene sheets by a low temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. **Electrochimica Acta**, v.55, p.3897-3903. 2010.

DURST, T.; FINLAY, J. D.; SMITH, D. J. H. The flash thermolysis of γ -sultines. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.**, v.4, p.950-952. 1979.

DURST, T.; GIMBARZEVSKY, B. Isolation and characterization of a stable 1,2-oxathietan 2-oxide (β -sultine). **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, v.17, p.724-725. 1975.

EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electroelectronics and optoelectronics. **Adv. Mater.**, v.22, p.2392-2415. 2010.

EIGLER, S.; DOTZER, C.; HOF, F.; BAUER, W.; HIRSCH, A. Sulfur Species in Graphene Oxide. **Chem. Eur. J.**, p.19, p.9490-9496. 2013.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide— Challenges for Synthetic Chemists. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.53, p.7720-7738. 2014.

EI-KADY, M. F.; STRONG, V.; DUBIN, S.; KANER, R. B. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. **Science**, v.335, p.1326-1330. 2012.

ENG, A. Y.; AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; SANEK, F.; SOFER, Z. E.; PUMERA, M. Unusual inherent electrochemistry of graphene oxides prepared using permanganate oxidants. **Chem Eur. J.** v.19, p.2673-83. 2013.

FALCAO, E. H. L.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **J. Chem. Technol. and Biotechnol.**, v.82, p.524-531. 2007.

FATYEYEVA, K.; PONCIN-EPAILLARD, F. Sulfur dioxide plasma treatment of the clay (Laponite) particles. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v.31, p.449-464. 2011.

FELTEN, A.; BITTENCOURT, C.; PIREAUX, J. J.; LIER, G. V.; CHARLIER, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃ e CF₄ treatments. **Journal of Applied Physics**, v.98, p.074308-1-9. 2005.

FENG, X.; SONG, M-K.; STOLTE, C.; GARDENGHI, D.; ZHANG, D.; SUN, X.; SHU, J.; CAIRNS, E. J.; GUO, J. Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur-graphene oxide cathode after

discharge–charge cycling. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.16, p.16931-16940. 2014.

FISCHER, J. E. Carbon Nanotubes: Structure and Properties. In: GOGOTSI, Y. **Carbon nanomaterials**. Boca Raton: Taylor & Francis. 2006. p.41-75.

FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUSTOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **J. Phys. D: App. Phys.**, v.38, p.R1-R24. 2005.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press. 2008. Número p.963.

FUENTE, E.; MENENDEZ, J. A.; DIEZ, M. A.; SUAREZ, D.; MONTES-MORAN, M. A. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. **J. Phys. Chem. B**, v.107, p.6350-6359. 2003.

GRAY, M. D. M.; RUSSELL, D. R.; SMITH, D. J. H.; DURST, T. GIMBARZEVSKY, B. Preparation of stable β -sultines. Crystal structure of 2,2-bis-(*p*-fluorophenyl)-3,3-dimethyl-1,2-oxathietan 2-oxide. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.**, v.7, p.1826-1830. 1981.

HASSAN, H. M. A.; ABDELSAYED, V.; KHDER, A. E. R. S.; ABOUZEID, K. M.; TERNER, J.; EI-SHALL, M. S.; AL-RESAYES, S. I.; EL-AZHARY, A. A. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **J. Mater. Chem.**, v.19, p.3832–3837. 2009.

HE, H.; KLINOWSKI, M.; FORSTER, M.; LERF, A. A new structural model of graphite oxide. **Chem. Phys. Lett.**, v.287, p.53-56. 1998.

HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.**, v.72 , p. 754-771. 1939.

HOLLÄNDER, A.; KRÖPKE, S. Polymer Surface Treatment with SO₂-Containing Plasmas. **Plasma Process. Polym.**, v.7, p.390-402. 2010.

HONTORIA-LUCAS, C.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D.; ROJAS-CERVANTES, M. L.; MARTÍN-

ARANDA, R. M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. **Carbon**, v.33, p.1585-1592, 1995.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; CASTRO, S. C. Catalysis and inhibition of the carbono-sulfur reaction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.5, p.69-76. 1994.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G. B. Reduction of SO₂ on different carbons. **Carbon**, v.40, p.751-760. 2002.

HUMERES, E.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. Reactive intermediates of the reduction of SO₂ on activated carbon. **J. Phys. Org. Chem.**, v.16, p.824-830. 2003.

HUMERES, E.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. Reduction of sulfur dioxide on carbons catalyzed by salts. **Int. J. Mol. Sc.**, v.6, p.130-142. 2005.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G. B.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; FERNÁNDEZ, I. Reactivity of the Thermally Stable Intermediates of the Reduction of SO₂ on Carbons and Mechanisms of Insertion of Organic Moieties in the Carbon Matrix. **J. Phys. Chem. C**, v.112, p.581-589. 2008a.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G. B.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; FERNÁNDEZ, I. The Use of XPS Spectra for the Study of Reaction Mechanisms: The Atom Inventory Method. **J. Phys. Org. Chem.**, v.21, p.1035-1042. 2008b.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetic and mechanisms in flow systems: reduction of SO₂ on carbons. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.25, p.1012-1026. 2012.

HUMERES, E.; SMANIOTTO, A.; BENETOLI, L. O. B.; CASTRO, K. M.; DEBACHER, N. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. H.; CANLE, M. L.; SANTABALLA, A. **Evidences of the primary mechanism of reduction of SO₂ on carbon matrixes**. In: Book of

Abstracts of the 21st IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry. Durham, UK. 2012.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; SMANIOTTO, A.; LOPES, C. N.; DEBACHER, N. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E. Reactivity of the intermediates of the reduction of SO₂. Functionalization of graphite, graphite oxide and graphene oxide. **J. Phys. Org. Chem.**, v.27, p.344–351. 2014a.

HUMERES, E.; DEBACHER, N. A.; SMANIOTTO, A.; CASTRO, K. M.; BENETOLI, L. O. B.; SOUZA, E. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; LOPES, C. N.; SCHREINER, W. H.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A. Selective insertion of sulfur dioxide reduction intermediates on graphene oxide. **Langmuir**, v.30, p.4301–4309. 2014b.

HUMERES, E.; SOUZA, E. P.; DEBACHER, N. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; FERNADEZ, M. I.; SANTABALLA, A.; CANLE, M. L.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E. Photolysis of phenylalanine in the presence of oxidized carbon nanotubes. **Langmuir**, 2015. doi/abs/10.1021/la503631b

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v.80, p.1339-1339. 1958.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p.56-58. 1991.

ISTADI, N. A. S. A. Co-generation of synthesis gas and C₂C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: a review. **Fuel**, v.85, p.577-592. 2006.

JI, L.; RAO, M.; ZHENG, H.; ZHANG, L.; LI, Y.; DUAN, W.; GUO, J.; CAIRNS, E. J.; ZHANG, Y. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v.133, p.8522–18525. 2011.

JIN, M.; JEONG, H-K.; KIM, T-H.; SO, K. P.; CUI, Y.; YU, W. J.; RA, E. J.; LEE, Y. H. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.43, p.275402-275409. 2010.

JONES, J. G.; WAITE, A. R.; MURATORE, C.; VOEVODIN, A. A. Nitrogen and hydrogen plasma treatments of multiwalled carbon nanotubes. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v.26, p.995-1000. 2008.

JU, H-M.; HUH, S. H.; CHOI, S-H.; LEE, H-L. Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Materials Letters*. v.64. p.357-360. 2010.

JUN, H.; KIM, H.; SAKAGUCHI, Y.; HONG, Y. Reduction of NO_x and SO₂ in a non-thermal plasma reactor combined with catalyst and metanol. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.41, p.205213-205219. 2008.

JUNG, F.; SHARMA, N. K.; DURST, T. β -Sultines intermediates in a sulfur analog of the wittig olefin synthesis. **J. Am. Chem. Soc.**, v.95, p.3420-3422. 1973.

JUNG, F.; MOLIN, M.; ELZEN, V. D.; DURST, T. Decomposition of 3,6-dihydro-1,2-oxathiin 2-oxides to sulfur dioxide and 1,3-dienes. A .pi.4s+.pi.2s cycloreversion. **J. Am. Chem. Soc.**, v.96, p.935-936. 1974.

JUNG, I.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; RUOFF, R. S. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures. **Nano Letters**, v.8, p.4283-4287. 2008.

KANIYOOR, A.; BABY, T. T.; RAMAPRABHU, S. Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. **J. Mater. Chem.**, v.20, p.8467–8469. 2010.

KELLOG, H. H. Equilibria in the systems C-O-S and C-O-S-H as related to sulphur recovery from sulphur dioxide. **Metall. Trans.**, v.2, p.2161–2169. 1970.

KHARE, B. N.; MEYYAPPAN, M.; CASSEL, A. M.; NGUYEN, C. V.; HAN, J. Functionalization of Carbon Nanotubes Using Atomic Hydrogen from a Glow Discharge. **Nano Lett**, v.2, p.73-77. 2002.

KHARE, B. N.; WILHITE, P.; QUINN, R. C.; CHEN, B.; SCHINGLER, R. H.; TRAN, B.; IMANAKA, H.; SO, C. R.; BAUSCHLICHER, C. W.; MEYYAPPAN, E. M. Functionalization of

carbon nanotubes by ammonia glow-discharge: experiments and modeling. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p.8166-8172. 2004.

KIM, Y.; CHA, M. S.; SHIN, W-H.; SONG, Y-H. Characteristics of Dielectric Barrier Glow Discharges with a Low-Frequency Generator in Nitrogen. **Journal of the Korean Physical Society**, v.43, p.732-737. 2003.

KIM, H.; JUN, H.; SAKAGUCHI, Y.; MINAMI, W. Simultaneous Oxidization of NO_x and SO₂ by a New Non-thermal Plasma Reactor Enhanced by Catalyst and Additive. **Plasma Science and Technology**, v.10, p.53-56. 2008.

KHVOSTIKOVA, O.; HERMANN, H.; WENDROCK, H.; GEMMING, T.; THOMAS, J.; EHRENBERG, H. Effect of the microstructure on the intercalation and exfoliation behaviour of graphite. **J. Mater. Sci.**, v.46, p. 2422-2430. 2011.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. Sulfur dioxide removal. In: MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRIGUES-REINOSO, F. **Gas Purification**. Houston: Gulf Publishing Company. 2006. p.466-669.

KOSTOV, K. G.; HONDA, R. Y.; ALVES, L. M. S.; KAYAMA, M. E. Characteristics of Dielectric Barrier Discharge Reactor for Material Treatment. *Brazilian Journal of Physics*, v.39, p.322-325. 2009.

KROTO, H. W.; OBRIEN, J. R.; CURL, S. C.; SMALLEY, R. F. **Nature**, v.318, p.162-163. 1985.

KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIMC, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v.57, p.1061-1105. 2012.

KURMAEV, E. Z.; GALAKHOV, A. V.; MOEWES, A.; MOEHLECKE, S.; KOPELEVICH, Y. Interlayer conduction band states in graphite-sulfur composites. **Physical review B**, v.66, p.193402-193403. 2002.

KUSANO, Y.; MORTENSEN, H.; STENUM, B.; GOUTIANOS, S.; MITRA, S.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; KINGSHOTT, P.; SØRENSEN, B. F.; BINDSLEV, H. I. Atmospheric pressure plasma

treatment of glassy carbon for adhesion improvement. **Int. J. Adhes. Adhes.**, v.27, p.402-408. 2007.

LEPSOE, R. Chemistry of sulphur dioxide reduction kinetics. **Ind. Eng. Chem.**, v.32, p.910-918. 1940.

LERF A.; HE, H.; RIEDL, T.; FORSTER M.; KLINOWSKI J. ^{13}C and ^1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. **Solid State Ionics**, v.101-103, p.857-862. 1997.

LERF A.; HE, H.; FORSTER ,M.; KLINOWSKI J. Structure of graphite oxide revisited. **J Phys Chem B**. v.102. p.4477-4482. 1998.

LIU, C-J.; XU, G-H.; WANG, T. Non-thermal plasma approaches in CO_2 utilization. **Fuel Processing Technology**, v.58, p.119-134. 1999.

LU, X.; YU, M.; HUANG, H.; RUOFF, R. S. Tailoring grafitite with the goal of achieving single sheets. **Nanotechnology**, v.10, p.269-272. 1999.

LV, W.; TANG, D-M.; HE, Y-B., YOU, C-H.; SHI, Z-Q.; CHEN, X-C.; CHEN, C-M.; HOU, P-X.; LIU, C.; YANG, Q-H. Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. **ACS Nano**, v.3, p.3730-3736. 2009.

MA, H.; CHEN, P.; ZHANG, M.; LIN, X.; RUAN, R. Study of SO_2 removal using non-thermal plasma induced by dielectric barrier discharge (DBD). **Plasma Chem. Plasma Process.**, v.22, p.239-254. 2002.

MACÁK, J.; PICK, P. Untresuchung des reaktionssystems $\text{C} + \text{SO}_2$. **Erdöl und Kohle Erdgas-Petrochemie**, v.26, p345-350. 1975.

MAKHARZA, S.; CIRILLO, G.; BACHMATIUK, A.; IBRAHIM, I.; IOANNIDES, N.; TRZEBICKA, B.; HAMPEL, S.; RÜMELLI, M. H. Graphene oxide-based drug delivery vehicles: functionalization, characterization, and cytotoxicity evaluation. **J. Nanopart Res.**, v.15, p.2099-2125. 2013.

MCALLISTER, M. J.; LI, J-L.; ADMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A., LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D. L.;

CAR, R.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I.A. Single Sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chem. Mat.**, v.19, p.4396-4404. 2007.

MOK, Y. S.; NAM, C. M.; CHO, M. H.; NAM, I. S. Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by nonthermal plasma discharge processes. **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v.30, p.408-416. 2002.

MOREIRA, R.F.P.M. **Estudos da formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre (tese de doutorado)**. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 1994. 233 p.

MORRISON, S. R. **The chemical physics of surfaces**. 2 ed. Canadá: Plenum Press. 1990. p. 438.

MUSZYNSKI, R.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v.112, p.5263-5266. 2008.

NAKAJIMA T.; MATSUO Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, v.32, p.469-475. 1994.

NOVOSELOV, Y. N.; MESYATS, G. A.; KUSNETSOV D. L. Plasma-chemical oxidation of SO₂ in air by pulsed electron beam. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.34, p.1248-1255. 2001.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROSOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v.306, p.666-669. 2004.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The rise of graphene. **Nature Materials**, v.6, p.183-191, 2007.

NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, n.490, p.192-200. 2012.

OWEN, A. J.; SYKES, R. W.; THOMAS, D. J. D. Thermodynamics of carbon disulphide synthesis. **Trans. Faraday Soc.**, v.47, p.419-428. 1951.

PACI, J T.; BELYTSCHKO, T.; SCHATZ, G. C. Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide. **J Phys Chem C.**, v.111, p.18099-18111. 2007.

PANAGIOTIDIS, T. Kinetics of the reduction of sulfur dioxide using anthracite. **Coal Sci. & Tech.**, v.41, p.239-246. 1988.

PANAGIOTIDIS, T.; RICHETER, E.; JUNTGEN, H. Structural changes of an anthracite char during reaction with SO₂. **Carbon**, v.26, p.89-95. 1988.

PARK, J. Y.; TOMICIC, I.; ROUND, G. F.; CHANG, J. S. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from NO–SO₂–CO₂–N₂–O₂ gas mixtures by corona radical shower systems. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.32, p.1006–1011. 1999.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v.4, p.217-224. 2009.

PATON, K. R.; ESWARAIHAH, V.; BACKES, C.; SMITH, R. J.; KHAN, U.; O'NEILL, A.; BOLAND, C.; LOTYA, M.; ISTRATE, O. M.; KING, P.; HIGGINS, T.; BARWICH, S.; MAY, P.; PUCZKARSKI, P.; AHMED, I.; MOEBIUS, M.; PETTERSSON, H.; LONG, E.; COELHO, J.; O'BRIEN, S. E.; MCGUIRE, E. K.; SANCHES, B. M.; DUESBERG, G. S.; MCEVOY, N.; PENNYCOOK, T. J.; DOWNING, C.; CROSSLEY, A.; NICOLOSI, V.; COLEMAN, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature materials**, v.13, p.624-630. 2014.

PEI, S.; CHENG, H-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v.50, p.3210-3228. 2012.

PERUCH, M. G. B. **Mecanismo da reação de SO₂ utilizando carvão vegetal ativado e grafite (tese de doutorado)**. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002. 176 p.

PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes**. Park Ridge: Noyes Publications. 1993. 384p.

PLIEGO, J. R.; RESENDE, S. M.; HUMERES, E. Chemisorption of SO₂ on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study. **Chem. Phys.**, v.314, p.127-133. 2005.

POH, H. L.; ŠANĚK, F.; AMBROSI, A.; ZHAO, G.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v.4, p.3515-3522. 2012.

POH, H. L.; SIMEK, P.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Sulfur-doped graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in H₂S, SO₂ or CS₂ gas. **ACS Nano**, v.7, p.5262-5272. 2013.

PRADEEP, T. **Nano: The Essentials**. New Delhi: McGraw Hill. 2007. 427 p.

QIU, Y.; GUO, F.; HURT, R.; KÜLAOTS, I. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. **Carbon**, v.72, p.215-223. 2014.

RATCLIFFE, C. T.; PAP, G. Chemical reduction of sulphur dioxide to free sulphur. **Fuel**, v. 59, p.237-243. 1980.

RUESS G. Graphitic oxide. **Monatsch Chem.**, v.76, p.381-417. 1946.

RUOFF, R. Calling all chemists. **Nat. Nanotechnol.** v.3, p.10-11. 2008.

SAVELIEV, A. B.; PIETSCH, G. J.; MURTAZIN, A. R.; FRIED, A. SO₂ removal from air with dielectric barrier discharges. **Plasma Sources Sci. Technol.**, v.16, p.454-469. 2007.

SCHERRER, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen**, v.2, p.96-100. 1918.

SCHNIEPP, H. C.; LI, J-L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.;

CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. **J Phys Chem B.**, v.110, p.8535-8539. 2006.

SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v.369, p.327-340. 1969.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v.36, p.638-670. 2011.

SHAKESHEFF, K. M.; DAVIES, M. C.; LANGER, R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS) of biomedical polymers and surfactants. In: A J Milling, **Surface characterization methods**. Nova Iorque: Marcel Dekker. 1999. p.143-172.

SHEN, B.; LU, D.; SHAI, W.; ZHENG, W. Synthesis of graphene by low-temperature exfoliation and reduction of graphite oxide under ambient atmosphere. **J. Mater. Chem. C.**, v.1, p.50–53. 2013.

SILLER, C. W. Carbon disulphide from sulphur dioxide and anthracite. **Ind. Eng. Chem.**, v.40, p.1227-1233. 1948.

SILVA, R. R.; TORRES, J. H. S.; KOPELEVICH, Y. Indication of superconductivity at 35K in graphite-sulfur composites. **Physical review letters**. v.87, p.147001-147004. 2001.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: past, present and future. **Progress in Materials Science**, v.56, p.1178-1271. 2011.

SMITH, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**. 2ed. Hogakusha: McGraw-Hill Ltda. 1970. 612 p.

SOKOLOV, D. A.; SHEPPERD, K. R.; ORLANDO, T. M. Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide. **J. Phys. Chem. Lett.**, v.1, p.2633–2636. 2010.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v.45, p.1558-1565. 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Ber. Dtsch. Bot. Ges.**, v.31, p.1481-1487. 1898.

SUN, H.; FELIX, H.; NASCIUTI, A.; HERIETI, Y.; HOFFELNER, W. Reduction of NO/NO₂ & SO₂ and destruction of VOCs & PCDD/F in industrial flue gas by electrical discharge. **Chemosphere**, v.37 2351–2359. 1998.

SZABO, T.; BERKESI, O.; FORGO, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DEKANY, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chem. Mater.**, v.18, p.2740–2749. 2006.

SVANBERG, S. Atomic and molecular spectroscopy. 4 ed. Nova Iorque: Springer. 2003. 591 p.

SZEKELY J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y. **Gas-solid reactions**. New York: Academic Press. 1976. 395 p.

TALYZIN, A. V.; SZABÓ, T.; DÉKÁNY, I.; LANGENHORST, F.; SOKOLOV, P. S.; SOLOZHENKO, V. L. Nanocarbons by high-temperature decomposition of graphite oxide at various pressures. **J Phys Chem C.**, v.113, p.11279-11284. 2009.

TANG, Q.; ZHOU, Z. CHEN, Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. **Nanoscale**, v.5, p.4541-4583. 2013.

THOMAS, H. R.; MARSDEN, A. J.; WAKER, M.; WILSON, N. R.; ROURKE, J. P. Sulfur-Functionalized Graphene Oxide by Epoxide Ring-Opening. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.53, p.7613-7618. 2014.

TU, X.; GALLON, H. J.; TWIGG, M. V.; GORRY, P. A.; WHITEHEAD, J. C. Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.44, p.274007. 2011.

UBBELOHDE, A. R.; LEWIS, L. A. **Graphite and its crystal compounds**. London: Oxford University Press. 1960. 218 p.

VALENTINI, L.; PUGLIA, D.; CARNIATO, F.; BOCCALERI, E.; MARCHESE L.; KENNY, J. M. Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1008-1010. 2008.

VERDEJO, R.; BARROSO-BUJANS, F.; RODRIGUES-PEREZ, M. A.; SAJAB, J. A.; LOPEZ-MANCHADO, A. L. Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites. **J. Mater. Chem.**, v.18, p.2221–2226. 2008.

WAGNER, H-E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, A.; SONNENFELD, P.; MICHEL, P.; BEHNKEA, J. F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. **Vacuum**, v.71, p.417–436. 2003.

WANG, X. L.; LI, T.T.; WEI, D. X.; WEI, Y. L.; GU, F. Mechanism and kinetics analysis of NO/SO₂/N₂/O₂ dissociation reactions in non-thermal plasma. **Plasma Science and Technolgy**, v.10, p.710-716. 2008.

WANG, Y.; LI, Z.; WANG, J.; LI, J.; LIN, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v.29, p.205-212. 2011a.

WANG, J-Z.; LU, L.; CHOUCAIRC, M.; STRIDEC, J. A.; XUA, X.; LIU, H-K. Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries. **J. Power Sources**, v.16, p.7030-7034. 2011b.

WANG, Z.; LI, P.; CHEN, Y.; HE, J.; ZHANG, W.; SCHMIDT, G.; LIA, Y. Pure thiophene–sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties. **Nanoscale**, v.6, p.7281-7287. 2014.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 1995. p.734.

WU, P. C.; LOWER, W.; HOTTEL, H. C. Reaction kinetics of carbon dioxide with electrode carbon particles. **Fuel**, v.67, p.205-214. 1988.

WU, Z-S.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; JIANG, C.; CHENG, H-M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v.47, p.493-499. 2009.

XPS International, 754 Leona Lane, Mountain View, CA, USA.

XU, T.; YANG, J.; LIU, J.; FU, Q. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma. **Appl. Surf. Sci.**, v.253, p.8945-895. 2007.

YAKOVLEV, A.V.; FINAENOV, A. I.; ZABUD'KOV, S. L.; YAKOVLEVA, E. V. Thermally expanded graphite: synthesis, properties and prospects for use. **Russian J. Appl. Chem.**, v.79, p.1471-1751. 2006.

YAN, Y.; YIN, Y-X.; XIN, S.; GUO, Y-G.; WAN, L-J. Ionothermal synthesis of sulfur-doped porous carbonos hybridized with graphene as superior anode materials for lithium-ion batteries. **Chem. Commun.**, v.6, p.205-206. 2012.

YANG, Z.; YAO, Z.; LI, G.; FANG, G.; NIE, H.; LIU, Z.; ZHOU, X.; CHEN, X.; HUANG, S. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. **ACS Nano**, v.6, p.105-211. 2011.

YANKELEVICH, Y.; POKRYVAILO, A. High-power short-pulsed corona: investigation of electrical performance, SO₂ removal, and ozone generation. **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v.30, p.1975-1981. 2002.

YE, J.; ZHANG, H. Y.; CHEN, Y. M.; CHENG Z. D.; HU, L.; RAN, Q. Y. Supercapacitors based on low-temperature partially exfoliated and reduced graphite oxide. **J. Power Sour.**, v.212, p.105-110. 2012.

YOOK, J. Y.; JUN, J.; KWAK, S. Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH₃ plasma treatment. **Applied Surface Science**, v.256, p.6941-6944. 2010.

YOU, S.; LUZAN, S. M.; SZABÓ, T.; TALYZIN, A. V.; Effect of

synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide. **Carbon**, v.52, p.171-180. 2013.

ZHANG, Z.; BAI, M.; BAI, M.; BAI, X.; PAN, Q. Removal of SO₂ from Simulated Flue Gases Using Non-Thermal Plasma-Based Microgap Discharge. **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, v.56, p.810–815. 2006.

ZHANG, Y.; GUO, L.; WEI, S.; HE, Y.; XIA, H.; CHEN, Q.; SUN, H-B.; XIAO, F-S. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. **Nano today**, v.5, p.15-20. 2010.

ZHANG, H-B.; WANG, J-W.; YAN, Q.; ZHENG, W-G.; CHEN, C.; YU, Z-Z. Zhang et al. Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. **J. Mater. Chem.**, v.21, 5392-5397. 2011.

ZHANG, C.; LV, W.; XIE, X.; TANG, D.; LIU, C.; YANG, Q-H. Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. **Carbon**, v.62, p.11-24. 2013.

ZHOU, Y.; BAO, Q.; TANG, L. A. L.; ZHONG, Y.; LOH, K. P. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. **Chem. Mater.**, v.21, p.2950-2956. 2009.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Adv. Mater.**, v.22, p.3906-3924. 2010.