



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Tesis para obtener el grado de Doctorado en Ciencia de
Materiales**

**Preparación de un grafito exfoliado mediante
un procesamiento verde en fase sólida,
basado en una ruta mecano-química.**

Autor: M.C. Gabriela Tarango Rivero.

Asesor de tesis: Dr. Ivanovich Estrada Guel.

Chihuahua, Chih. septiembre 2023

Agradecimientos

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., que tiene a bien llevar a cabo el programa de posgrado, otorgando a sus estudiantes facilidades en el uso de sus recursos tecnológicos, humanos y económicos en conjunto con el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT.

Agradezco a mi asesor el Dr. Ivanovich Estrada Guel, que fue un guía excelente a lo largo de mi estancia en el centro, junto con el Dr. Roberto Martínez Sánchez; sin su apoyo y conocimiento no hubiera sido posible la realización de esta tesis.

A todo el equipo de trabajo de los laboratorios de catálisis, nanotecnología, análisis químicos, prototipos, análisis térmicos, aleado mecánico, en especial al Dr. Carlos Garay Reyes, así como al compañero de trabajo el Dr. José Manuel Mendoza Duarte por todo su apoyo durante toda mi estadía en el centro.

A mi familia; mis hijas, mi esposo, mis padres, mis hermanas por siempre apoyarme para que esto fuera posible.

Dedicatoria

A mis hijas Samary y Marissa que siempre me animaron a seguir en los momentos de flaqueza.

A mis Padres que siempre tuvieron Fe en mí. Ma te amo toda, Pa a donde estés, gracias.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción	3
2. Justificación.....	5
3. Objetivo General	6
4. Objetivos Particulares	7
5. Hipótesis.....	8
6. Marco Teórico.....	9
7. Experimentación y resultados	13
7.1 Pruebas con azul de metileno (AM):.....	14
7.2 Pruebas con aceite liviano (queroseno):	16
8. Caracterización.....	23
8.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental	23
8.2 Difracción de rayos X.....	25
8.3 Espectroscopia infrarroja.	26
8.4 La prueba de reciclabilidad	29
9. Conclusiones	31
10. Referencias y divulgación científica.....	32

Resumen

El presente trabajo se realiza con la idea de encontrar un material novedoso que pueda ser usado en la aplicación de remoción de aceites livianos en agua. La experimentación se realizó en diferentes etapas; en un inicio se lleva a cabo un proceso de exfoliación del grafito natural, siguiendo una ruta verde mediante molienda mecánica utilizando un molino SPEX 8000MN en una atmosfera inerte (gas argón). Para realizar la exfoliación del grafito natural se usó carbonato de calcio (CaCO_3). El grafito exfoliado CaCO_3 , nos ayudó a la remoción de un tinte (azul de metileno) en agua, pero no funcionó para remoción de aceite liviano. Por lo que se continua con la experimentación, en una segunda etapa se busca un material expandido, aplicando una ruta eco amigable con una modificando el método Hummers [1]; como medio de expansión se usó un microondas (expansión rápida). El grafito expandido (IG^{ex}) se usa para la remoción del aceite en agua contaminada. Se hicieron pruebas de volumen de expansión (VE) y de capacidad de adsorción (AO), los valores alcanzados son de 594.8 ml g^{-1} y de 97.1 g g^{-1} respectivamente. El IG^{ex} se comparó con un grafito expandible comercial, obtenido en Sigma Aldrich (CEG^{ex}), con valores de 541.2 mL g^{-1} de volumen expandido y de 76.4 g g^{-1} de capacidad de adsorción en un tiempo de 30s de expansión rápida.

Palabras clave: exfoliación, ruta verde, grafito, Hummers, expansión, microondas, azul de metileno, queroseno, sustentable.

Abstract

The present work is carried out with the idea of finding a novel material that can be used in the application of removal of light oils in water. The experimentation was carried out in different stages; Initially, a natural graphite exfoliation process is carried out, following a green route by mechanical grinding using a SPEX 8000MN mill in an inert atmosphere (argon gas). Calcium carbonate (CaCO_3) was used to exfoliate natural graphite. The exfoliated CaCO_3 graphite helped us to remove a dye (methylene blue) in water, but it did not work for the removal of light oil. Therefore, the experimentation continues, in a second stage an expanded material is sought, applying an eco-friendly route with one modifying the Hummers method; a microwave was used as the expansion medium (rapid expansion). Expanded graphite (IGex) is used for oil removal in contaminated water. Expansion volume (VE) and adsorption capacity (AO) tests were carried out, the values reached are 594.8 ml g⁻¹ and 97.1 g g⁻¹ respectively. The IGex was compared with a commercial expandable graphite, obtained from Sigma Aldrich (CEGex), with values of 541.2 mL g⁻¹ of expanded volume and 76.4 g g⁻¹ of adsorption capacity in a 30s rapid expansion time.

Keywords: exfoliation, parkway, graphite, hummers, expansion, microwave, methylene blue, kerosene, sustainable.

1. Introducción

La atención de la comunidad científica, está centrada en el daño ecológico recurrente, y en la búsqueda de materiales con métodos alternos de procesamiento, enfocados en la modificación de sus propiedades para proteger el medio ambiente de los desastres provocados por el hombre.

Un ejemplo de estos materiales es: El grafito (una forma alotrópica muy estable del carbono); reconocido como material de baja densidad, con una excelente estabilidad estructural, aplicaciones en electrónica, salud, protección ambiental, industria y muchos otros campos.

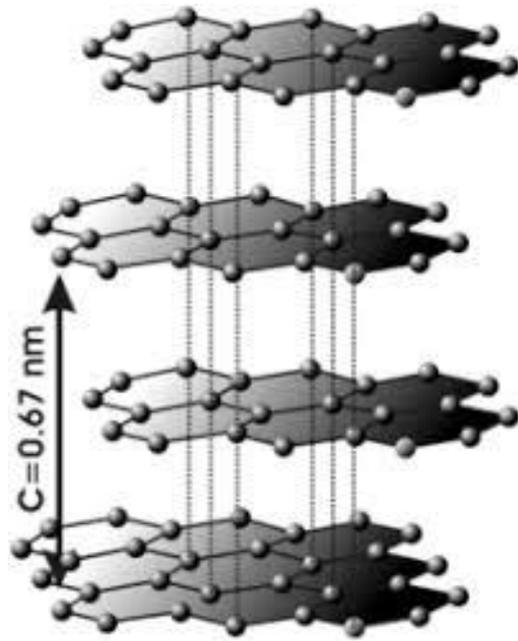
Un uso potencial del grafito como forma de láminas grafíticas o grafito exfoliado (GE): es como adsorbente de aceites, debido su alta porosidad, débil polaridad, naturaleza hidrofóbica. La adsorción como tratamiento es un método de separación de sustancias, que sucede al poner en contacto un fluido con un sólido adsorbente, esto es un fenómeno de superficie por medio del cual el adsorbato queda retenido en la superficie.

Contribuyen a la remediación del medio ambiente de una manera sustentable / sostenible. El método químico es ampliamente utilizado por su simplicidad y flexibilidad, aun con el serio inconveniente del empleo de reactivos químicos peligrosos y corrosivos.

El grafito exfoliado (GE) se refiere al grafito al expandirse, tiene excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, dieléctricas y otras, lo que lo convierte en un candidato prometedor para aplicaciones potenciales, producido con ácido sulfúrico, ácido nítrico como agentes de intercalación mezclado con permanganato de potasio o amonio y peróxido de hidrógeno como agente oxidante, seguido de calentamiento convencional o por microondas a temperatura ambiente; tiene varias desventajas: en primer lugar, el proceso de síntesis que implica demasiados pasos, tales como, lavado con agua, secado

y expansión térmica o de microondas, tiempo, consumo de agua y energía, etc. En segundo lugar, el uso excesivo de productos químicos y el lavado no solo consumirán mucho de los recursos hídricos, también puede causar efectos al medio ambiente. En tercer lugar, aunque es posible la preparación directa de GE mediante la técnica de irradiación de microondas a temperatura ambiente, el producto final proporciona baja cantidad de volumen exfoliado con cierta cantidad de formación de residuos. Finalmente, el bajo volumen exfoliado y la formación de residuos en el GE muestra un rendimiento de aplicación deficiente, especialmente en la purificación de aguas residuales [2].

La estructura del grafito sus orbitales se encuentran distribuidos de forma tal que su geometría es trigonal plana, con ángulos de 120° entre sí. La unión de cada átomo en forma covalente a otros tres átomos de carbono formando una malla de tipo hexagonal; unidas por enlaces débiles de tipo Van der Waals y, encontrando así que el grafito presente una elevada anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo de la dirección en la que se midan. El grafito como material es buen conductor eléctrico y térmico. Mecánicamente sus planos pueden deslizarse fácilmente unos sobre otros, pero en la dirección perpendicular presenta elevada dureza. Químicamente es un material inerte.



2. Justificación

Se presentan pruebas experimentales con caracterizaciones que permite comprobar la obtención de un material (grafito expandido), que es viable para usarlo en remediación de agua contaminada con tintes (azul de metileno) y aceites livianos, esto se ha comprobado a nivel laboratorio, además el material usado se puede reusar hasta 5 veces más. En el proceso de la experimentación se generan aguas ácidas, estas se tratan con un compuesto alcalino, que las neutraliza y además nos da un producto que se puede utilizar como posible fertilizante o bien desecho no contaminante.

3. Objetivo General

Contribuir en las líneas actuales de investigación del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) en base a la síntesis y manipulación de materiales nanoestructurados, mediante la implementación de una ruta amigable con el medio ambiente, generando conocimiento científico relacionado con el procesamiento mecano-químico de materiales; específicamente en la producción verde de grafito exfoliado y expandido, buscando optimizar la respuesta fisicoquímica del material en una aplicación ambiental.

4. Objetivos Particulares

1. Aportar al conocimiento científico con un mayor entendimiento de procedimientos mecano-químicos actuales y generar nuevos materiales en el área de la ciencia y tecnología ambiental.
2. Realizar la exfoliación y expansión del grafito sin la generación de remanentes contaminantes durante el proceso.
3. Obtener un material sustentable para su aplicación en adsorción de azul de metileno.
4. Obtener un material sustentable para su aplicación en adsorción de aceites en agua.
5. Caracterizar el material por las técnicas MET, IR, TGA y DRX

5. Hipótesis

Mediante el procesamiento mecano-químico de un grafito natural será factible obtener un material exfoliado y expandido de manera sencilla, mediante una modificación en la ruta del método Hummers; y darle una aplicación en la remediación de agua contaminada con tintes (azul de metileno) y aceites livianos, con la ventaja adicional de excluir el uso de químicos con impacto ecológico negativo; de una manera sostenible.

6. Marco Teórico

Andre Geim y Kostya Novoselov lograron aislar e identificar láminas individuales del alótropo de carbono teóricamente mejor estudiado: como el grafeno. Partiendo de un cristal de grafito, emplearon una técnica denominada exfoliación micromecánica (micromechanical cleavage) que se fundamenta en la debilidad de los enlaces de tipo van der Waals con los que interaccionan las láminas de grafeno que conforman el grafito y que consiste en la exfoliación repetida de la pieza de cristal grafitico empleando una cinta adhesiva.

Óxido de grafito (grafito exfoliado), fue preparado por vez primera de este derivado el grafito es sometido de potasio (KClO₃) en medio fueron hechas por W. S. Hummers y R. E. Offeman tiempos más cortos y de manera más segura. Tras el proceso oxidativo se obtiene un material que posee una estructura laminar constituyen dicha estructura adornadas con funcionalidades ricas en oxígeno funcionales vuelve a las hojas altamente hidrofílicas y provoca que las interacciones Van der Waals entre láminas se debiliten permitiendo la introducción de moléculas de agua en las galerías intercapa. El aumento en la distancia entre láminas y su hidrofiliidad pe óxido de grafito sea fácilmente mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica dispersiones coloidales así obtenidas están grafeno-comúnmente etiquetadas con repulsión electrostática proveniente de la carga negativa que adquieren en dispersión debido la ionización de los grupos hidroxilos y carboxi extremos.

Modificaciones futuras a este método S. Hummers y R. E. Offeman. Tras el proceso oxidativo se obtiene un material de estructura laminar semejante al grafito, sin embargo, los planos basales que constituyen dicha estructura son hojas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente alidades ricas en oxígeno. Las dispersiones coloidales así

obtenidas están constituidas por hojas sencillas de óxido de grafeno-comúnmente etiquetadas como GO del inglés graphene oxide estabilizadas por la repulsión electrostática proveniente de la carga negativa que adquieren en dispersión debido a la ionización de los grupos hidroxilos y carboxilos localizados sobre los planos.

Azul de metileno (AM), es un colorante que tiene un amplio uso en la industria, como tintes para el cabello, forma parte de colorantes para papel, algodón, lanas, etc.; se ha determinado que en materia sanitaria la exposición a elevadas concentraciones es causa de salud pública. La adsorción es una opción de tratamiento¹ ya que es una operación de separación de sustancias, que se realiza al poner en contacto un fluido con un sólido adsorbente, este es un fenómeno de superficie mediante el cual el adsorbato queda retenido en la superficie. Entre las características principales del azul de metileno se mencionan las siguientes. Es un compuesto de color azul oscuro, es soluble en agua, posee propiedades redox derivadas de su capacidad para aceptar o donar iones de hidrogeno, su masa molecular es de 319.85 g/mol, su punto de fusión es a los 100 °C. La adsorción es una nueva opción de tratamiento ya que es una operación de separación de sustancias, que se realiza al poner en contacto un fluido con un sólido adsorbente, este es un fenómeno de superficie mediante el cual el adsorbato queda retenido en la superficie exterior y en los poros interiores del sólido. De este colorante, se ha determinado que en materia sanitaria la exposición a elevadas concentraciones causa aumento del ritmo cardiaco, vómitos, mareos, la cianosis y la necrosis de tejido expuesto, además la mayor parte de los colorantes son mutágenos y/o cancerígenos lo que convierte a este tipo de compuestos en un problema de salud pública.

Aceite: es un término genérico para designar numerosos líquidos grasos de orígenes diversos que no se disuelven en el agua y que tienen menor densidad.

Aceite liviano: es refinado para producir una variedad de productos. Gas natural, gasolina, queroseno, gasóleo, plásticos, lubricantes y asfalto provienen del petróleo.

Queroseno: es simplemente uno de los grados de destilados de petróleo con usos específicos, mientras que todos los productos de petróleo (es un derivado del petróleo recuperado por destilación, considerado como un aceite ligero de color amarillento, su porcentaje de pureza varía de crudo en crudo), tienen un alcance mucho más amplio de usos. es una mezcla de hidrocarburos que contiene alcanos ($C_n H_{2n+2}$) de la fórmula química $C_{10} H_{22}$ - $C_{14} H_{30}$. Resultante del refino de petróleo, resulta de la extracción durante la destilación de un corte con un punto de destilación inicial (PI) entre $150^\circ C$ y $180^\circ C$, y un punto final (PF) de destilación entre $225^\circ C$ y $250^\circ C$. es un líquido oleaginoso inflamable. Para la salud humana es un elemento tóxico, puede causar daños a los pulmones si es ingerido. Su aspiración puede causar neumonía química que puede provocar la muerte. El contacto prolongado puede reseca la piel originando dermatitis, en condiciones de poca higiene personal, una exposición excesiva puede originar irritación, acné y verrugas que podrían llegar a ser malignas. La exposición prolongada a concentraciones puede afectar al sistema nervioso central. Para el medio ambiente es tóxico para los organismos que viven en el agua. A largo plazo puede causar efectos adversos al medio ambiente. En grandes cantidades pueden penetrar en el suelo y contaminar las aguas subterráneas.

Adsorción: es un fenómeno físico, en donde un compuesto en fase líquida o gaseosa entra en contacto con un sólido adsorbente y se adhiere a la superficie del mismo, mediante una fuerza física (fuerza de dispersión de London), este proceso no implica intercambio de electrones, lo que lo hace reversible.

Alado mecánico: es una técnica novedosa con lo cual se obtienen materiales

avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento micro estructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

Molienda mecánica: es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde el polvo que se deposita en su interior se suelda, rompe y se vuelve a soldar.

7. Experimentación y resultados

Los procesos de adsorción son utilizados en la remediación de azul de metileno, un colorante catiónico, que causa problemas en los ambientes acuáticos y en la salud humana. La contaminación en aguas ha sido uno de los principales problemas en el mundo y como todos sabemos es el recurso más importante para nuestra supervivencia, es por ello que se debe prestar mucha atención y prioridad a una gestión responsable de este recurso. Es inevitable negar que en las aguas ya existe presencia de enfermedades bacterianas y virales que son consecuencia de agentes infecciosos que transportan el agua y como consecuencia de ello la proliferación de enfermedades que atacan a la población mundial. Un estudio señala que la industria textil ocupa el segundo lugar después de la industria del petróleo, en el ranking industrial que generan mayor contaminación [3].

La adsorción es dependiente del tiempo, es necesario conocer el diseño y el tipo de adsorbentes, los modelos cinéticos de adsorción se representan con dos criterios: la concentración a la que se encuentra la solución y la cantidad de adsorbente. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre la fase sólida y líquida. La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada.

7.1 Pruebas con azul de metileno (AM):

Se muestra un procedimiento para la remoción del colorante azul de metileno (AM), disuelto en una solución acuosa.

Metodología experimental:

El material que se utilizó para la remoción del AM fue grafito molido con CaCO_3 (grafito exfoliado lixiviado).

Preparación del grafito exfoliado:

Para obtener grafito exfoliado lixiviado, se molió grafito natural con carbonato de calcio, en un molino Spex 8000, 8 gramos de la muestra fueron lixiviados con ácido acético, Fig. 1, por un periodo de 2 horas, se filtra y seca.



Figura. 1. Lixiviación de Grafito exfoliado

A 50 mL de agua destilada se agrega 0.02 mg de grafito lixiviado, se agita en una parrilla a 300 rpm durante 3 min. Se vierte la solución de AM, con una concentración de 30 mg/L, se agita durante media hora y se toma una alícuota para centrifugarse y poder sedimentar el grafito, Fig. 2.

Para su caracterización posterior en un espectrómetro UV- Vis. Se analizan y presentan los resultados.

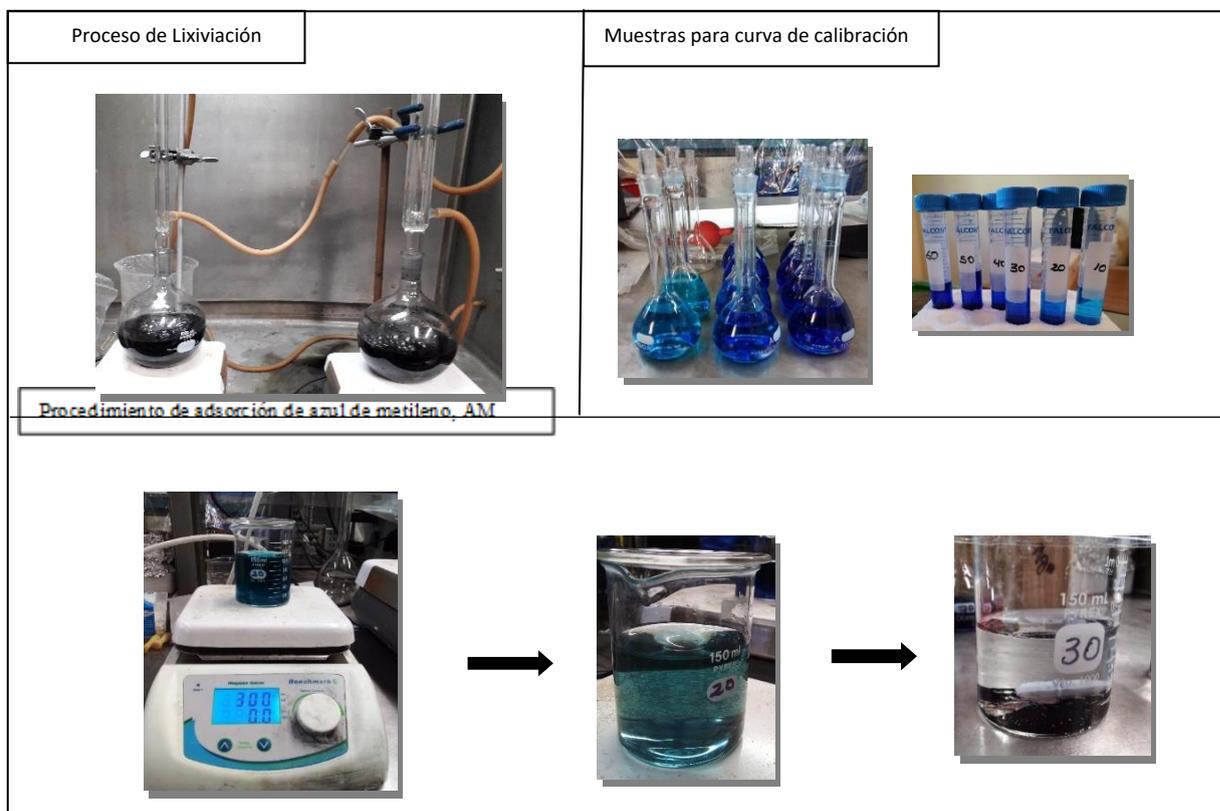


Figura. 2. Diagrama de flujo de adsorción de AM

Curva de calibración:

Se hacen diferentes concentraciones de la solución de AM, que van desde 20 mg/L hasta 50 mg/L. En 50 mL de agua destilada se agrega 0.02 mg de grafito lixiviado, se agita en una parrilla sin calor a 300 rpm durante 3 min, se agrega 50 mL de una solución de AM, se agita durante 24 horas cada muestra, en este tiempo se van tomando alícuotas de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 120 y 1440 min. para centrifugarse por 2 min, a 6000 rpm con el fin de sedimentar el grafito, y caracterizarlo posteriormente en un espectrómetro UV- Vis.

Posteriormente se van haciendo adsorciones con cada concentración: 20, 30, 40 y 50 mg/L. Los resultados fueron analizados e interpretaron, Fig. 3.

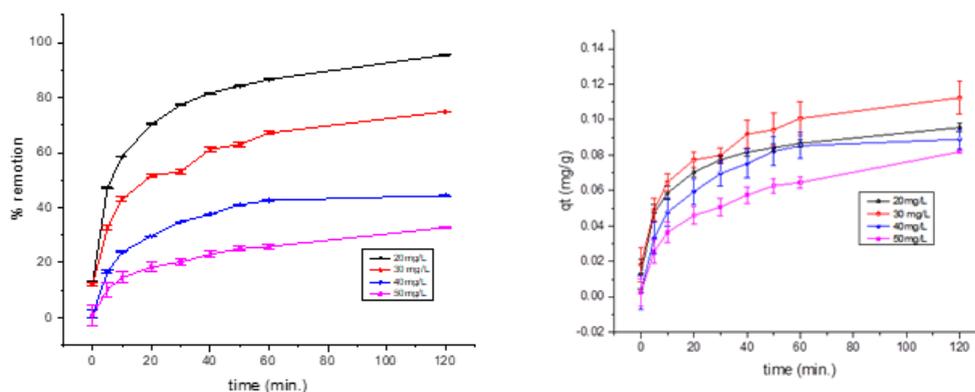


Figura 3. % remoción y qt (mg/g) de AM, en las muestras con diferentes concentraciones: en un tiempo de 120 min.

Concentración (mg/L)	% de remoción	qt, como la masa adsorbida de AM por masa de Glis. (mg g ⁻¹) en un instante dado.
20	95	0.095
30	75	0.111
40	45	0.090
50	32.5	0.081

7.2 Pruebas con aceite liviano (queroseno):

Material experimental

Como materiales de partida se utilizaron escamas de grafito natural (malla -10, 99,9% de pureza), ácido sulfúrico concentrado grado reactivo (98%), peróxido de hidrógeno (30-32%). Para fines de comparación se utilizó un grafito expandible comercial obtenido de Sigma-Aldrich (artículo # 808121).

Procedimiento para obtener grafito exfoliado.

Intercalación de grafito

Se agregaron 2.5 g de hojuelas de grafito y 10 mL de ácido sulfúrico en un vial, se mezcló en un molino SPEX 8000M durante 5 minutos. Se pasa la mezcla a un vaso de precipitados enfriado con baño de hielo hasta por 10 h y se fue agregando lentamente 3-4 mL de peróxido de hidrogeno, evitando un aumento de temperatura. El producto se lavó con 400-450 mL de agua desionizada en un embudo Buchner y el sólido se secó en una estufa a 60°C durante 12 h. Después de la reacción, la mezcla se filtra y se lava con agua hasta que el pH sea ligeramente ácido y se seca. Por lo general esta vía produce residuos ácidos corrosivos y peligrosos que dañan al medio ambiente en forma de desechos tóxicos. El grafito intercalado (IG) producido por esta ruta verde se comparó con un grafito expandible comercial (CEG) adquirido de Sigma-Aldrich (artículo #808121).

Expansión de grafito

El IG preparado y el grafito comercial se expandieron utilizando un horno de microondas doméstico (Frigidaire-FMDL17S4GLW, 700W) con ciclos de calentamiento de 10 s y 10 s de reposo, con tiempos de 5 s hasta 60 s. Este método de calentamiento rápido provoca una evaporación rápida de las especies intercaladas, lo que genera humo y chispas, obteniendo estructuras similares a gusanos altamente porosas, característico de un grafito expandido.

Eficacia de la exfoliación. - este parámetro se calculó siguiendo la siguiente ecuación:

$$VE = V/m$$

Dónde: EV es el volumen exfoliado (mL g⁻¹), V es el volumen (mL) y m es la cantidad de muestra (en g). Se colocan 0.1 g de las muestras intercaladas en un horno de microondas por intervalos de tiempos en un vaso de precipitados de vidrio de 50 mL, se

marcó el volumen alcanzado y pesaron los EG para comprobar diferencias de masa. Se añadió agua desionizada al vaso de precipitados vacío hasta las marcas, la masa de agua se convirtió a su volumen equivalente y se calcularon los valores, Fig. 4.

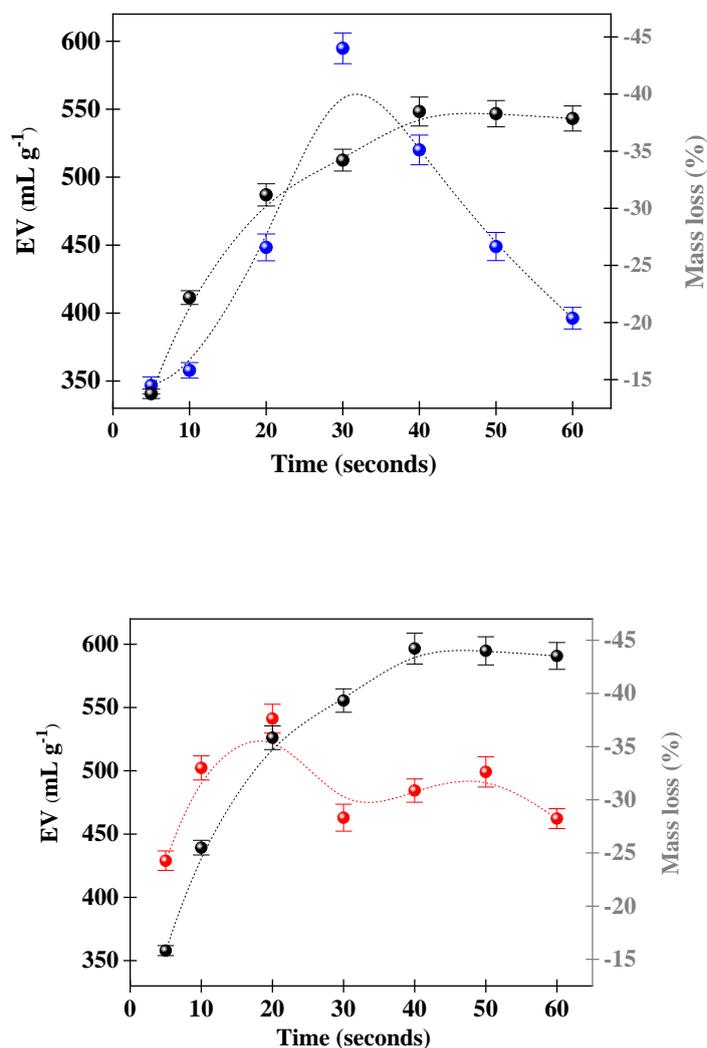


Figura 4. Graficas con curva de volumen de grafito expandido de IG^{ex} (arriba) y curva de volúmenes para grafito comercial (abajo).

7.2.1 Estudios de adsorción de aceite

El grafito expandido preparado en laboratorio (IG^{ex}) y el producto comercial (CEG^{ex}) se probaron utilizando el siguiente procedimiento: en un vaso de precipitados de vidrio

de 100 mL se agregaron 40 mL de agua del grifo y 10 mL de queroseno de la marca Crown (teñido con Red Sudan III, Sigma-Aldrich item # S4131) a temperatura ambiente, la mezcla se agitó por 20 s y se le agregaron 50 mg del material adsorbente, luego de 30 minutos de reposo se separó el sólido utilizando una malla de acero inoxidable previamente pesada (#100), y se registró la diferencia de peso. La capacidad de adsorción de aceite se determinó pesando el grafito con aceite y se expresó como peso de aceite adsorbido por gramo de adsorbato (g g^{-1}), Fig. 5. El aceite adsorbido (AO) se obtuvo utilizando la siguiente fórmula:

$$AO = \frac{(M - M_0)}{M_0} \times 100\%$$

Donde M_0 y M son los pesos de grafito antes y después de la adsorción, respectivamente.

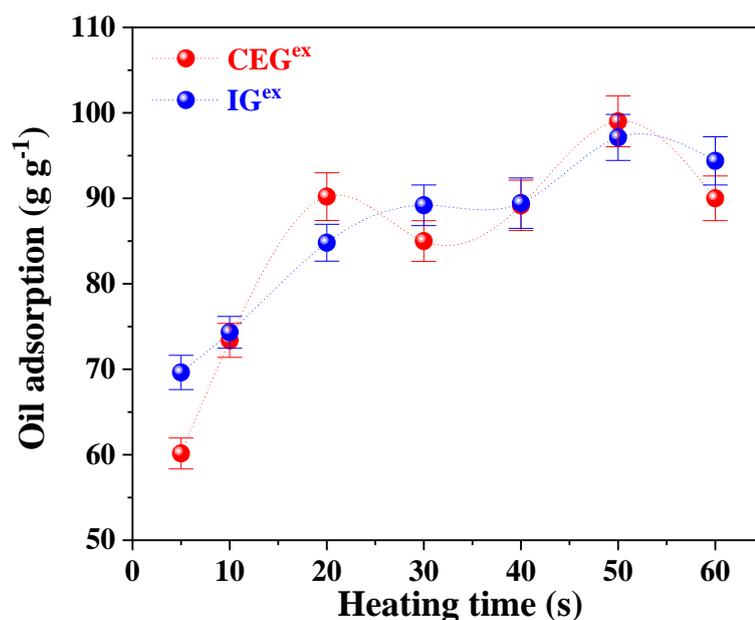
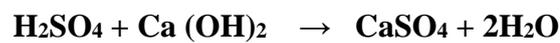


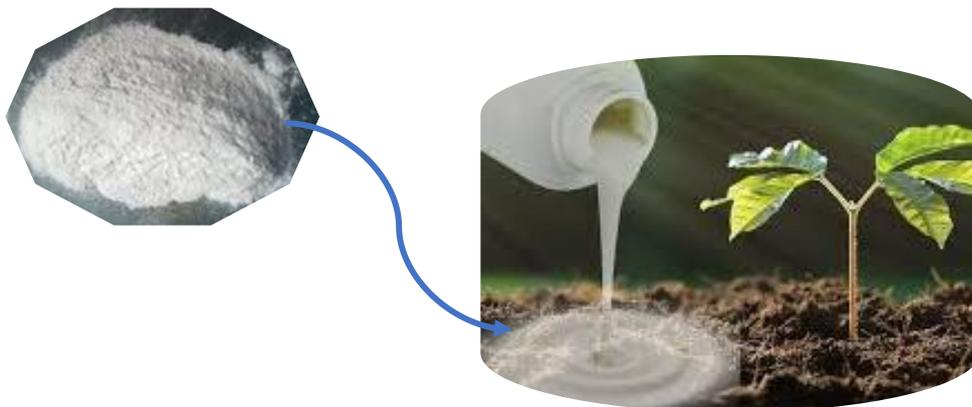
Figura 5. Curvas de adsorción de aceite para grafitos expandidos

7.2.2 Tratamiento de aguas de lavado ácido

Las referencias revisadas no tienen información relacionada con la disposición adecuada de las aguas de lavado. Este problema se soluciona en la presente propuesta mediante una solución sencilla y respetuosa con el medio ambiente: las aguas ácidas se neutralizan al mezclar el polvo de cal con una mitad del volumen de las aguas de lavado (para ahorrar agua fresca de proceso) y la otra mitad se le agrega cal hidratada en polvo con agitación continua hasta alcanzar un pH de 6-8, siguiendo la siguiente reacción de neutralización



Esta reacción forma sulfato de calcio sólido (CaSO_4) o yeso, que se separa por sedimentación y filtración, e idealmente se puede usar como fertilizante para cultivos o plantas para ayudar con los problemas del suelo o como un desecho doméstico normal sin ningún tipo de impacto ambiental o riesgo.



En la siguiente tabla se presentan algunos artículos consultados indicando las cantidades de precursores y agentes oxidantes que usan, así como la cantidad de residuos que general.

Reference	Oxidizing agents		Washed	Free acid in washing waters
	H ₂ SO ₄ (mL)	KMnO ₄ /NaNO ₃ (g)	H ₂ O ₂ / Acid washing / Deionized water (mL)	
1958 Preparation of Graphitic	42.0	3.0 / 0.5	(3%) ND, * / 574	6.82%
2012 Spongy Graphene	42.2	3.0 / 0.5	(30%) 3.0 / (HCl 5%) ND, ** / 536	7.30%
2017 Comparison on Graphite	220.3 + 25.1 (H ₃ PO ₄)	6.0	(30%) 2.7 / (HCl 5%) 400	41.12%
2017 Oxidation of graphite GrD	27.5	4.0 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	(3%) 60.0 // 100 + ***	< 14.69%
2017 Oxidation of graphite Gr HI	36.7	3.0 / 21.0 (HNO ₃)	(3%) 60.0 // 100 + ***	< 29.34%
2018 Fabrication of graphene	53.3	3 / 0.5	(3%) 10 / (10%) HCl / 53.3 + 58.3	
2018 Graphitization of graphene	23.3	3 / 0.5	(3%) 133.3 / 233.3 / 50	
2019 Graphene oxide	150	50	/ 250 /	
2019 A comparative	23	3 / 0.5	3 // 46 + 140	
2020 Effective removal	23	3	(30%) 10 // 23 + 135	
2020 Synthesis and characterization	25	3 / 1	10 / (10%) HCl / 50	
2021 Cryogenic mechanica	42.8	3 – 18	(30%) 6.6 / (HCl dil) ND / 33.3	56.24%
2021 Increasing reaction	44.1 + (10%) 21.3	3.0 / 0.5	(3%) 20.0 / (HCl 30%) 6.1 / 4500	1.21%
2021 Optimization of graphene	42.2	3.0 / 0.6	(3%) 3.0 / (HCl 5%) ND, ** / 60 + ***	41.31%
2021 Preparation and	220.3 + 25.1 (H ₃ PO ₄)	6.0	(30%) 4.0 / (HCl 5%) ND, ** / 160 + ***	60.53%
2021 Synthesis of graphene	45,902.5	3.0	(30%) 5000.0	< 20.32%
2022 OUR PROCESS	7.3		(30%) 1.4 // 180	0.00 % ****

En la Fig.6, se presenta un gráfico en el que resume como se ha ido generado el grafito exfoliado o y/o expandido, en el transcurso de la investigación a nivel mundial, observando que desde los inicios de este método (1958), pasaron 54 años, hasta el año 2012 se seguía usando el mismo procedimiento: el uso de precursores y agentes oxidantes sustancias altamente contaminantes al medio ambiente. Al pasar de los años hubo variaciones o modificaciones del método Hummers, sin embargo, se siguió con el uso de sustancias nocivas al medio ambiente. En el año 2021 se ve un valor muy alto en el uso de más ácido sulfúrico; siendo hasta el 2022, con desarrollo un método eco amigable (nuestro proceso) y usando solo 7.3 mL de ácido sulfúrico en 1 gramo de grafito natural, este material da un giro importante en la sustentabilidad de la ciencia.

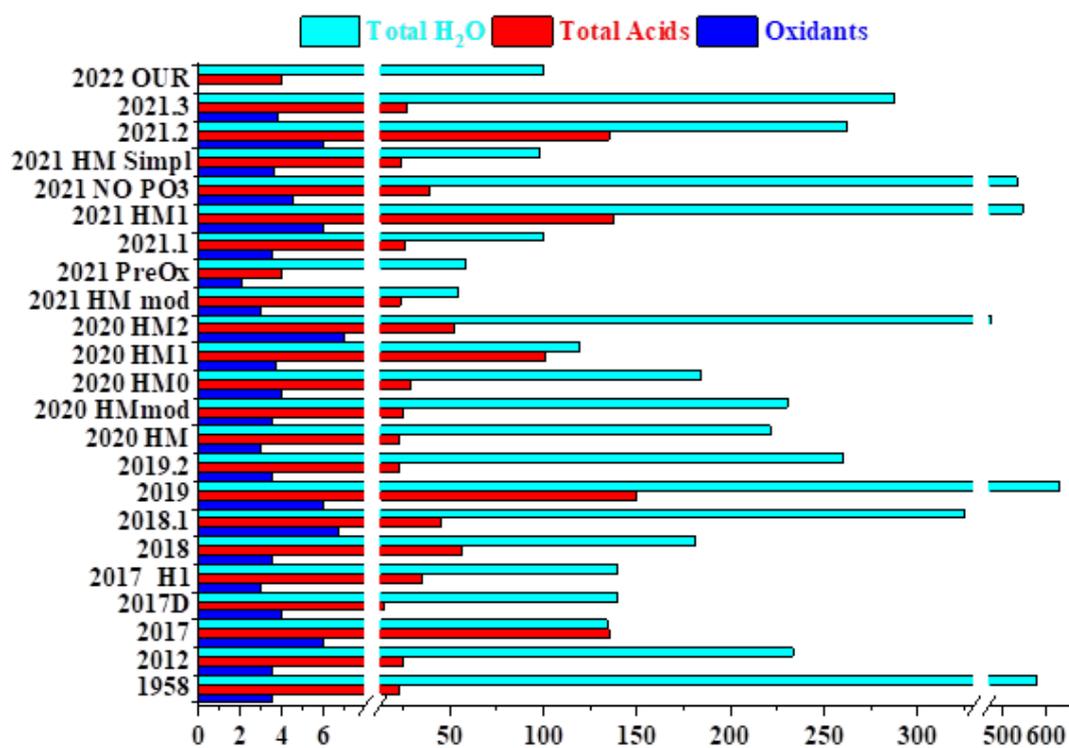


Figura 6. Gráfica resumen del proceso de obtención de grafitos exfoliados y expandidos por método Hummers.

8. Caracterización

8.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental. - En la Fig.

7, se presentan unas micrografías de análisis químico, en donde se observa que después de lixiviar la muestra de grafito exfoliado con CaCO_3 , se logra remover el calcio en un 98.4%, quedando el material listo para poder usarlo en las pruebas de remoción de AM:

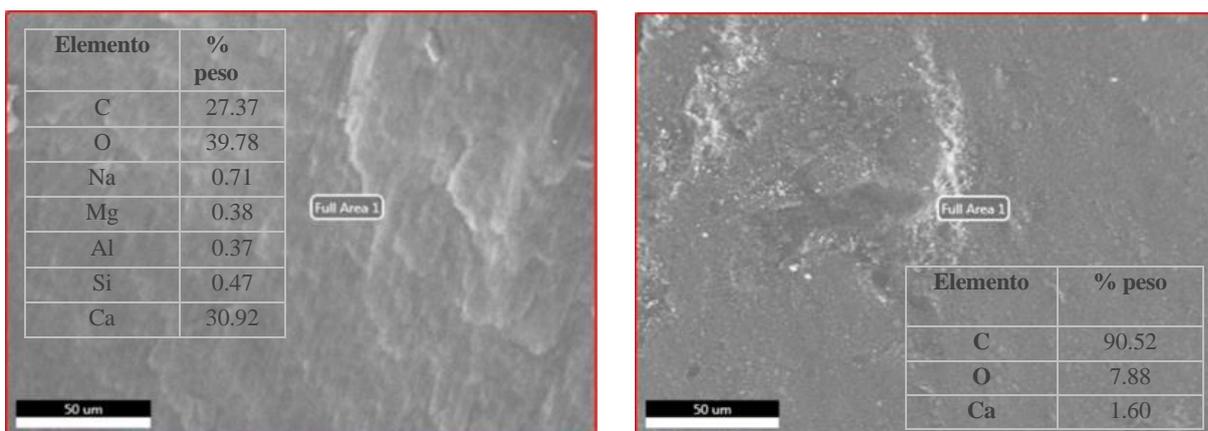


Figura 7. Micrografías de análisis químico, en donde se observa que después de lixiviar la muestra de grafito exfoliado con CaCO_3 , se logra remover el calcio.

La Fig. 8 muestra algunas micrografías SEM de grafito natural bruto (NGr), preparado (IG) y el grafito expansible comercial (CEG) tal como fue adquirido. NGr exhibe su morfología intrínseca y característica en forma de escamas compuesta por múltiples capas de carbono. Un análisis EDS indica que este material es un producto puro compuesto principalmente de carbono con trazas de oxígeno. Nuestra muestra (IG) exhibe una microestructura parcialmente exfoliada debido a la intercalación de ácido sulfúrico favorecida por la presencia de peróxido de hidrógeno, que actúa como agente oxidante. Se puede notar que el material contiene carbono y la presencia de elementos correspondientes a agentes de intercalación (azufre y oxígeno) sin presencia de impurezas provenientes de remanentes de químicos provenientes de oxidantes metálicos. El método de procesamiento elimina el uso de oxidantes metálicos,

simplificando el procedimiento de lavado, ahorrando agua y obteniendo un producto final más limpio. Por otro lado, los análisis elementales y químicos realizados a la muestra comercial, muestran la presencia de remanentes de manganeso y sodio originados por la reacción del permanganato – nitrato de sodio con el grafito. También se detectó oxígeno y azufre, cuya presencia está relacionada con la interacción química del grafito con el ácido sulfúrico. Los resultados químicos corroboran que el grafito expandible comercial se obtuvo mediante el método convencional de Hummers. La cuantificación química MEB-EDS se complementó con análisis químicos.

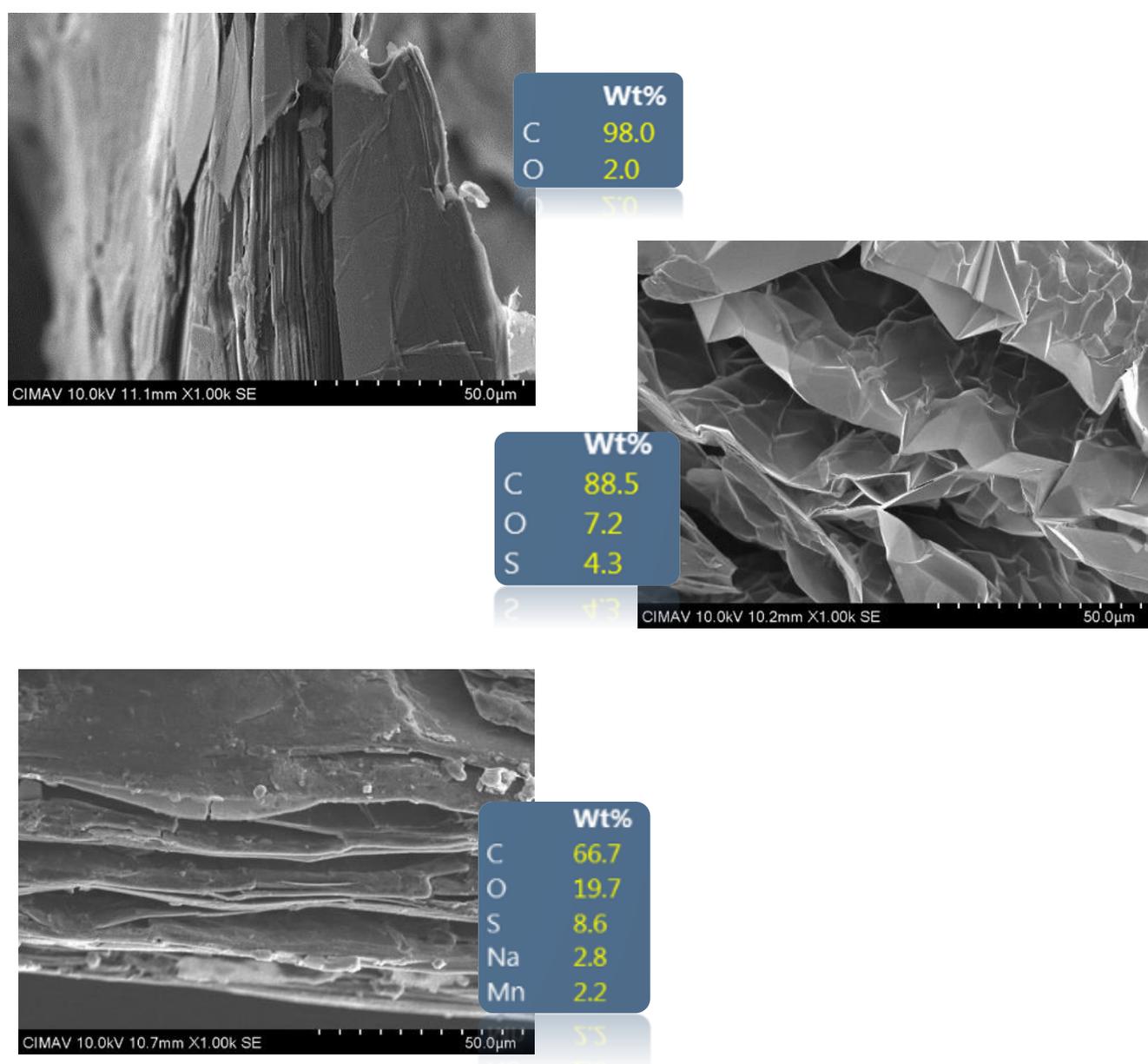


Figura 8. Morfologías y EDS de grafito natural (arriba), grafito intercalado (en medio) y grafito comercial (abajo).

8.2 Difracción de rayos X.- Esta técnica proporciona información valiosa sobre las fases cristalinas presentadas y los cambios estructurales de los materiales. La Fig. 9 muestra los patrones de difracción del grafito crudo, nuestro producto intercalado y la muestra comercial. Se observa en el patrón NGr una alta cristalinidad la cual está representada por la alta intensidad de dos picos de difracción característicos principales ubicados a 26.54° y 54.66° y relacionados con el grafito hexagonal (patrón de referencia 01-089-8487). El primer pico agudo confirmó la presencia de una estructura de capas bien organizada con $0,3358\text{ nm}$ de espacio d a lo largo del plano (002) [22], un FWHM de $0,12^\circ$ y $1,8 \times 10^6$ cuentas por segundo (CPS), aquí esta alta intensidad se correlaciona con un alto grado de orden atómico. Después del proceso de intercalación, hay una adsorción química de ácido sulfúrico por las escamas de grafito (como se puede ver en los análisis químicos de EDS), lo que resulta en la inserción de iones ácidos entre las capas de grafito. Así, en contraste con el pico agudo del grafito original, ambos grafitos intercalados (IG y CEG) exhiben un pico de difracción principal amplio y corto (FWHM = $1,23^\circ / 1,85 \times 10^3$ y $1,10^\circ / 3,0 \times 10^3$ CPS), esta vital reducción de la intensidad suele estar relacionado con la presencia de capas de grafeno ordenadas aleatoriamente y carbono amorfo [16], lo que aumenta el desorden estructural de la muestra. Además, podemos notar que el pico (002) de las muestras tratadas se desplaza hacia valores más bajos, lo que sugiere el aumento en el espacio interplanar del grafito debido al proceso de intercalación química debido a que la presencia de grupos que contienen oxígeno altera el orden de la estructura cristalina gráfitica.

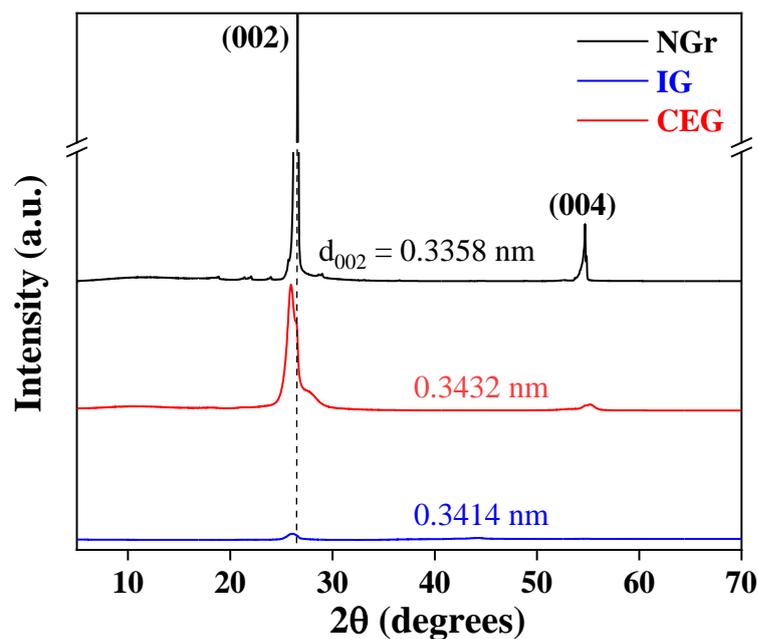


Figura 9. Patrones de difracción del grafito natural, intercalado y comercial.

8.3 Espectroscopia infrarroja. Esta técnica se utiliza para encontrar la presencia de grupos funcionales en muestras; la señal se obtiene a partir de la excitación vibratoria entre átomos moleculares derivados de grupos de hidrógeno con enlaces dobles o triples (Rubinson K.A., Rubinson J.F., “Análisis Instrumental”, Ed. Pearson Educación, 2000) por absorción de energía de luz infrarroja, generando un espectro entre la longitud de onda de 500 y 4000 cm^{-1} . En la Fig. 10 no hay presencia de picos significativos en la muestra de grafito natural, lo que indica su inercia química (2018, Síntesis simple en un solo recipiente). Después del procedimiento de intercalación, algunos grupos funcionales fueron detectados por espectros FTIR. Estas señales se derivan del aumento de grupos funcionales que contienen oxígeno después del procesamiento. Las muestras intercaladas (IG y CEG) muestran un pico intenso y ancho ubicado a 3434 cm^{-1} que confirma la vibración de estiramiento O-H del grupo hidroxilo OH y/o grupos funcionales COOH dentro de la estructura (2022 caracterización y termofísica). Dos bandas ubicadas a 2920 y 2850 cm^{-1} se debieron a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces -CH₂ y -CH respectivamente. Una banda de 1628

cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento en el plano C=C del dominio grafitico no oxidado (enlaces sp^2). Dos bandas situadas en 1400 y 802 cm^{-1} se atribuyen comúnmente al estiramiento -CH de los alquenos y un pico ubicado en 1124 cm^{-1} confirma la presencia de grupos funcionales sulfato (S-O) que están muy de acuerdo con nuestros resultados (2018).

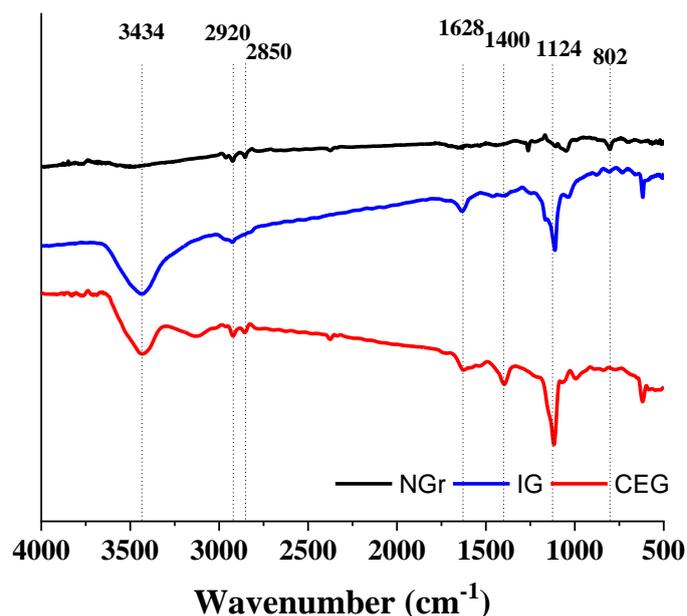
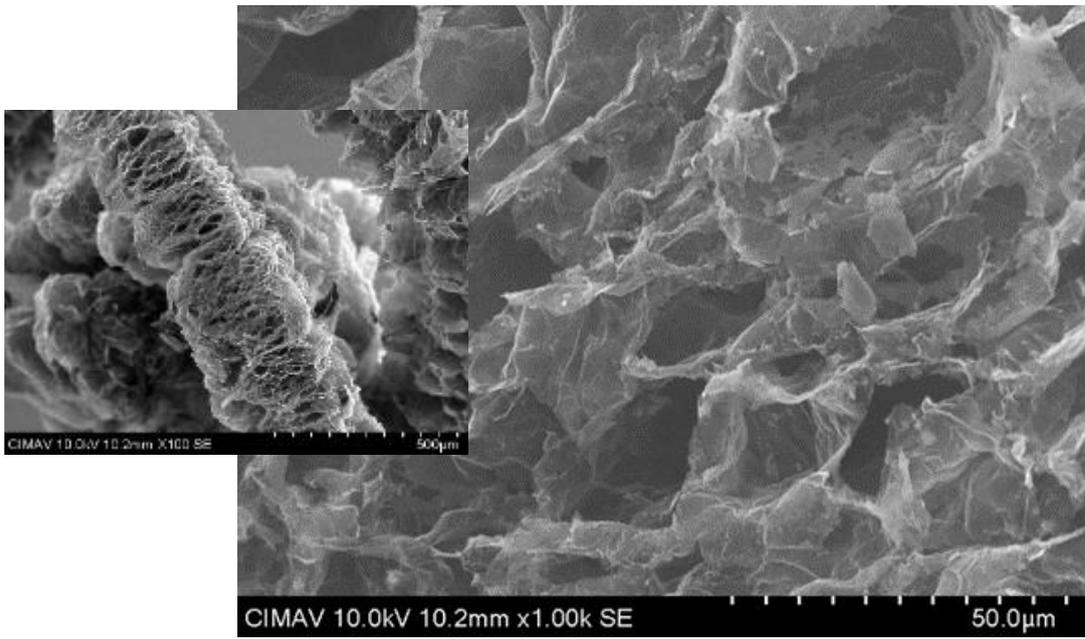
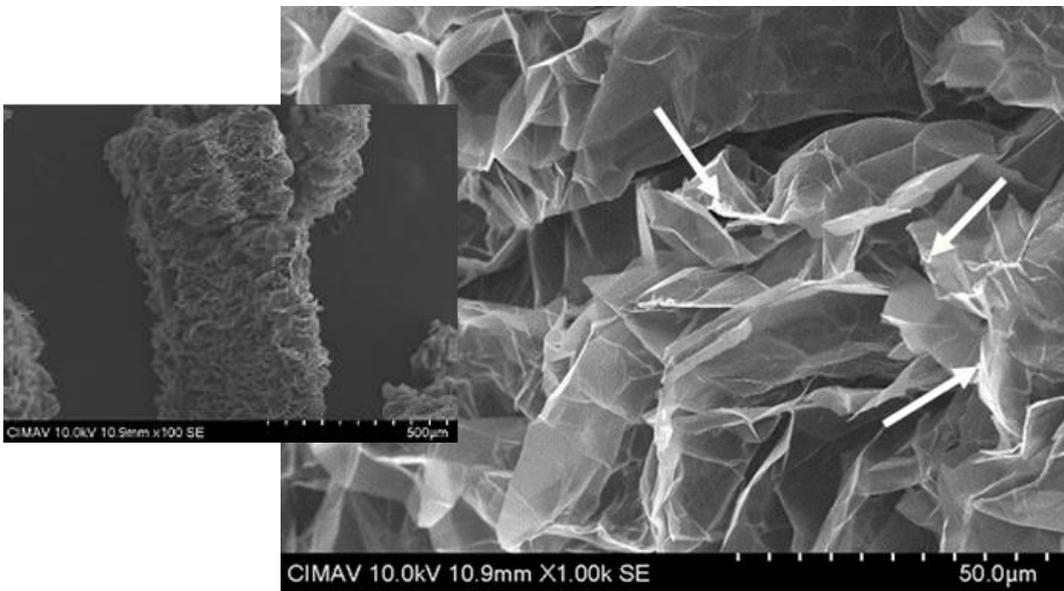


Figura 10. Espectro infrarrojo, indica la presencia de grupos sulfatos en las muestras IG y CEG

En las siguientes micrografías de las muestras expandidas, podemos notar que después del tratamiento con microondas, ambas muestras (IG^{ex} y CEG^{ex}) presentan una morfología diferente con una alta concentración de poros y generación de canales internos, esta expansión preferencial conduce a la formación de las características morfologías tipo gusano. La muestra CEG^{ex} presenta puntos brillantes correspondientes a zonas ricas en Mn según análisis EDS, como remanentes del proceso químico convencional (flechas blancas).



	Wt%
C	95.9
O	4.0
S	0.1
Z	0.1



	Wt%
C	91.2
O	5.9
S	2.3
Na	0.3
Mn	0.2
WU	0.5
WV	0.6

8.4 La prueba de reciclabilidad se realizó utilizando queroseno (rango de ebullición 150-300°C). Luego de la adsorción del aceite por EG, una muestra del material saturado (97 g g⁻¹) se calentó en un dispositivo TG-DTA simultáneo en atmósfera de aire. utilizando una pendiente de calentamiento de 10°C/min obteniendo el termograma de la Fig. 11, se puede notar la existencia de dos picos principales en la derivada del cambio de peso frente a la temperatura, uno a 75°C que está relacionado con la pérdida de humedad y el segundo ubicado a 134°C relacionado con la evaporación del queroseno, generando un doble pico característico como se puede observar en el termograma insertado de queroseno puro que se usa como referencia. A 167°C, el queroseno casi se separó dejando solo EG. El cambio de peso (98.98) corresponde a una carga de 98.98 g de material adsorbido en (100 - 98.98 = 1.12) g de EG, esto corresponde a una eficiencia adsorbida de 97 g g⁻¹, que fue el nivel de saturación de la muestra evaluada. Por lo tanto, el aceite se puede eliminar cuantitativamente usando condiciones por debajo de la temperatura de autoignición (210°C). La masa residual de EG se pesó y se agregó a un nuevo lote de mezcla de queroseno/agua para absorber el aceite, el proceso se repitió 6 veces para verificar la capacidad de reciclaje de nuestro EG, los resultados se muestran. La capacidad de adsorción fue calculada sobre la base del peso recuperado de EG. Para el primer ciclo, la capacidad de adsorción fue de 97,1 g g⁻¹, pero este valor disminuyó con el reciclaje, como se puede ver en la gráfica. Después de seis ciclos, EG mostró una estabilización en el rendimiento y no se observó una variación importante en la capacidad de adsorción. La recuperación del rendimiento de aceite siempre estuvo cerca del 100% durante el proceso, lo que demuestra que el aceite es por definición la adsorción es un fenómeno físico.

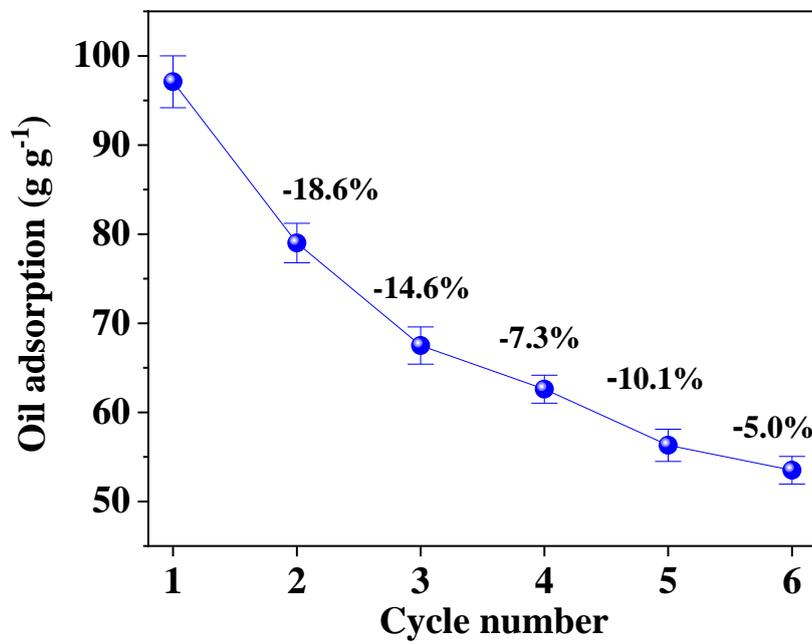
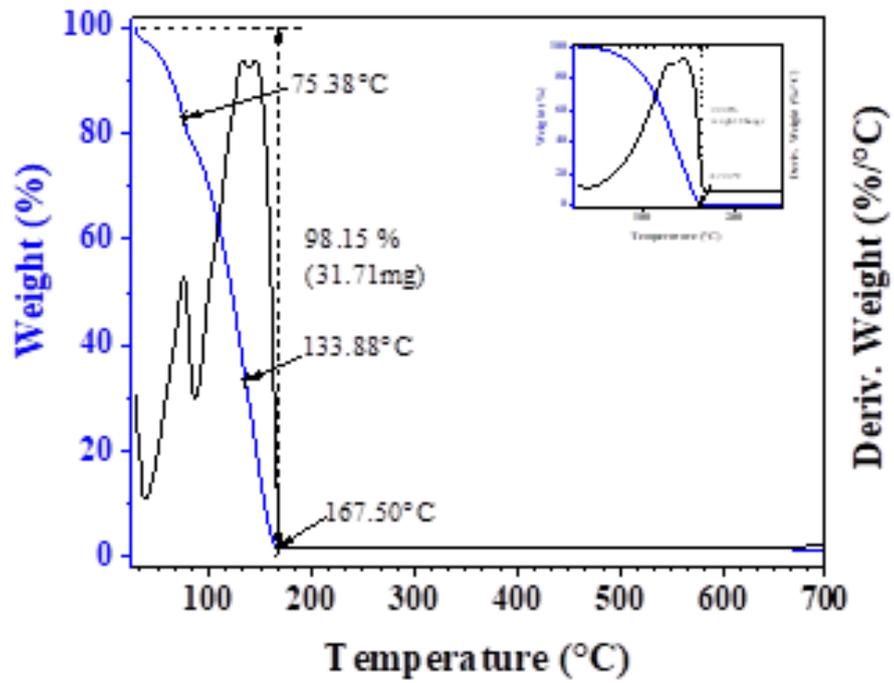


Figura 11. Termograma (izquierda) y relación de ciclos(derecha)

9. Conclusiones

- 1.- En base a los resultados obtenidos para la remoción de AM en agua, observamos que el material obtenido da buen resultado a 30mg/L de concentración del tinte.
- 2.-En base a la bibliografía revisada se observa que nuestro proceso es ecológico, primeramente, la generación del material expandido de forma eco amigable, este mismo material se rehúsa hasta 5 veces más y las aguas ácidas de las reacciones se neutralizan para ser reutilizadas generando un material no toxico (yeso).
- 3.- El grafito expandido, IG^{ex} alcanza un volumen máximo de 594.8 mL/g en un tiempo de 30 s; comparado con el grafito comercial que nos genera dos máximos en 20 y 50 s con un volumen de 541.2 y 499.0 mL/g respectivamente. Dando como ventaja más material en tiempos cortos.
- 4.- La capacidad de adsorción de aceite de nuestro grafito (IG^{ex}) es de 89.29 y 97.1 g/g a los 30 y 50 s tiempo de calentamiento respectivamente; y para el grafito comercial de 76.4 y 100.6 g/g para los mismos tiempos. Esto sugiere que IG^{ex}, producido de forma eco amigable y sustentable nos da una muy buena capacidad de adsorción comparada con la bibliografía consultada.
- 5.- En los EDS presentados del: IG y CEG (Fig. 4) versus IG^{ex} y CEG^{ex}, se observa una reducción de porcentaje de azufre desde un 4.3 a 0.1 % para nuestro grafito y desde 8.6 a 2.3 % en el comercial. Esto nos comprueba que las sustancias intercaladas en el material, al momento de ser calentado, son evaporadas dejando huecos en los grafitos expandidos, característica que para que se dé la forma de gusano y favorecer a la adsorción de aceites.
- 6.- En el espectro IR, se encuentra un pico de 1124 cm⁻¹, que confirma que tenemos grupos sulfato.

10. Referencias

[1] R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz, Oxidation of graphite by different modified Hummers methods, Volume 32, 50-344, NEW CARBON MATERIALS 2017

[2] Efecto de la contaminación por Fe sobre $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$, $\Delta x = 0.1$) obtenida mediante mecanoquímica I. A. Lira-Hernández, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús.

[3] K. T. Wong, N. Chin Eu, S. Ibrahim, et al., Recyclable magnetite-loaded palm Shell-waste based activated carbón for the effective of methylene blue from aqueous solution, Journal of Cleaner Production, 115, 337-342, 2016.

D. Codomiu Pujais, D. Rodríguez Garcés, O. Arias de Fuentes, L. Desdín García, XPS of carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge electrodes, Nucleus no. 64, 2018.

S. Jeng, D. Seong Yu, J. lee, C. kim, S. Yoon and S. Chun, Graphitic carbon growth on crystalline and amorphous oxide substrates using molecular beam epitaxy, Nanoscale Research letters 2011.

La exfoliación de grafito como Florida sustrato SERS flexible con capacidad de adsorción alta tinte para La exfoliación de grafito como Florida sustrato SERS flexible con capacidad de adsorción alta tinte para La exfoliación de grafito como Florida sustrato SERS flexible con capacidad de adsorción alta tinte para Rodamina 6G

Nagaraju SYKAM , Naidu Dhanpal Jayram, G. Mohan Rao.

Remoción del azul de metileno de agua residual industrial textil mediante oxidación a nivel de laboratorio - Huancayo, 2021, Carmen Rosa Flores Morales Olga Primavera Huari Huaman Johan Hugo Perez Capcha,

Navarrijo Sika, Naidu Chanal Jayro, G. Mohán Ra, Departamento de Instrumentación y Física Aplicada, Instituto Indio de Ciencias, Bangalore, 560012

Claramaría Rodríguez González. San Nicolás de los Garza, N. L. 2012

A. Ganguli, S. Sharma, et al., Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution in Situ X-ray-Based Spectroscopies, American Chemical Society, pp 17009-17019, 2011.

B. E. Neto, C. Lambert, et al., XPS and goniometric analysis to study removal of superficial oil on aluminum using cold plasma, Rev. Face. Ing. Univ. Antioquia No. 41, pp 108-119, 2007.

K. T. Wong, N. Chin Eu, S. Ibrahim, et al., Recyclable magnetite-loaded palm Shell-waste based activated carbon for the effective of methylene blue from aqueous solution, Journal of Cleaner Production, 115, 337-342, 2016.

D. Figueroa, a. Moreno, A. Hormazd, Equilibrium, thermodynamic and kinetic models for the adsorption of Cd onto corn cob, Revest incendiaries, Universidad de Medellin, Vol.14, 1692-3324, 2015.

D. C. Pujals, D. Rodríguez, et al., XPS of carbón nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes, Nucleus no. 64, 2018.

J.G. Carriazo, M.J. Saavedra, M. F. Molina, Propiedades Adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo, Universidad Nacional Autónoma de México. Educ. quim., 21(3) pp224-229, 2010.

A. Ganguly, S. Sharma, et al., Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, American Chemical Society, pp 17009-17019, 2011.

E. Neto, C. Lambert, et al., XPS and gravimetric analysis to study removal of superficial oil on aluminium using cold plasma, Rev. Faca. Ing. Univ. Antioquia No. 41, pp 108-119, 2007.

D. Figueroa, a. Moreno, A. Hormaza, Equilibrium, thermodynamic and kinetic models for the adsorption of Cd onto corn cob, Revista ingenierías, Universidad de Medellín, Vol.14, 1692-3324, 2015.

Effect of Process Parameters on the Graphite Expansion Produced by a Green Modification of the Hummers Method

Gabriela Tarango-Rivero 1, José M. Mendoza-Duarte 2,* , Audel Santos-Beltrán 3, Ivanovich Estrada-Guel 1,* , Carlos G. Garay-Reyes 1, Pedro Pizá-Ruiz 1, Cynthia D. Gómez-Esparza 4,5, Enrique Rocha-Rangel 6 and Roberto Martínez-Sánchez 1

1 Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV, Miguel de Cervantes 120,

Chihuahua 31136, Mexico

2 Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ), Eje 126 225, Industrial San Luis, San Luis 78395, Mexico

3 Departamento de Nanotecnología, Universidad Tecnológica de Chihuahua Sur,

Km. 3.5 Carr. Chihuahua-Aldama, Chihuahua 31313, Mexico

4 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua 31125, México

5 Subsecretaría de Inteligencia y Análisis Policial, Secretaría de Seguridad Pública del Estado,

Chihuahua 31313, México

6 Departamento de Investigación y Posgrado, Universidad Politécnica de Victoria,

Ciudad Victoria 87138, México

* Correspondence: jmanuel.mendoza@ciateq.mx (J.M.M.-D.); ivanovich.estrada@cimav.edu.mx (I.E.-G.);

Tel.: +52-614-439-4813 (I.E.-G.)

Citation: Tarango-Rivero, G.;

Mendoza-Duarte, J.M.;

Santos-Beltrán, A.; Estrada-Guel, I.;

Garay-Reyes, C.G.; Pizá-Ruiz, P.;

Gómez-Esparza, C.D.; Rocha-

Rangel, E.; Martínez-Sánchez, R.

Effect of Process Parameters on the

Graphite Expansion Produced by a

Green Modification of the Hummers

Method. *Molecules* 2022, 27, 7399.

<https://doi.org/10.3390/>

[molecules27217399](https://doi.org/10.3390/molecules27217399)

Academic Editor: Matej Baláž

Received: 10 August 2022

Accepted: 24 October 2022

Published: 31 October 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral

with regard to jurisdictional

claims in published maps and institutional affiliations.

Abstract: Adsorption stand out among other standard techniques used for water treatment because of its remarkable simplicity, easy operation, and high removal capability. Expanded graphite has been selected as a promising agent for oil spill adsorption, but its production involves the generation of corrosive remnants and massive amounts of contaminated washing waters. Although the advantageous use of the H₂O₂–H₂SO₄ mixture was described in 1978, reported works using this method are scarce. This work deals with the urgent necessity for the development of alternative chemical routes decreasing

their environmental impact (based on green chemistry concepts), presenting a process for expanded graphite production using only two intercalation chemicals, reducing the consumption of sulfuric acid to only 10% and avoiding the use of strong oxidant salts (both environmentally detrimental). Three process parameters were evaluated: milling effect, peroxide concentration, and microwave expansion. Some remarkable results were obtained following this route: high specific volumes elevated oil adsorption rate exhibiting a high oil–water selectivity and rapid

adsorption. Furthermore, the recycling capability was checked using up to six adsorption cycles. Results showed that milling time reduces the specimen's expansion rate and oil adsorption capacity due to poor intercalant insertion and generation of small particle sizes.

Keywords: milling; graphite; exfoliation; green chemistry; Hummers

Graphene oxide prepared by a room temperature oxidation using a green mechanochemical method.

G. Tarango-Rivero, G.M. Herrera-Perez, C. Carreño-Gallardo, C.G. Garay-Reyes, I. Estrada-Guel and R. Martínez-Sánchez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología Miguel de Cervantes No. 120, 31136, Chihuahua, Chih., México.
* Corresponding author: ivanovich.estrada@cimav.edu.mx

Introduction

Some carbon structures as graphene, nanotubes, nano-onions and nano-diamonds have been deeply studied for a wide variety of fields for potential applications [1]. Graphene (Gr) is in the focus of attention since it was first prepared from graphite (Gr) in 2004. The original procedure is simple and economical but is not suitable for its implementation for large-scale production, meanwhile other routes have high operative costs. On the other hand, the wet chemical method is cheap and scalable but not sustainable; due to the imperative consumption of dangerous chemicals for graphite oxidation (an intermediate step during G synthesis). There is an ongoing need for affordable production methods to obtain commercial quantities of G or GrO with green chemistry principles using non-toxic chemicals or environmentally friendly solvents. A practical route to fulfill these requirements can be achieved by dry solvent-free processing based on high-energy ball milling, which can easily modify the chemical reactivity of the milled solids, inducing chemical reactions during the milling [2].

Experimental

Natural Gr was processed in a planetary mill in an inert atmosphere (Ar) and GrO was obtained simply by putting the fresh milled powder in contact with air. This simple operation can introduce functional groups at the edges, surfaces, and basal planes in the highly activated milled material [3]. To observe the morphological characteristics and oxygen present in the samples, some SEM-EDS studies were performed through a JSM-7401F microscope. Supplemental information related to the structural changes in milled samples was obtained by X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS).



Results

Fig. 1 shows a SEM micrograph of the sample with its corresponding chemical analysis after milling. It can be noticed the formation of rounded particles with homogeneous sizes; this size reduction increases the powder chemical reactivity. The Gr reacts with the atmospheric oxygen at room temperature, increasing its oxygen content from 0 to 6 % without the use of harmful chemical. Fig. 2 shows a peak at 284.77 eV, corresponding to sp² carbon coupled with some characteristic peaks of hydroxyl (C-OH), ether/esters (C-O-C) and epoxy (O-C-O) compounds. The pure planar graphic structure is partially lost and some 3D tetrahedral structures appear in the milled sample. This evidence supports the oxidation supposition observed through SEM-EDS.

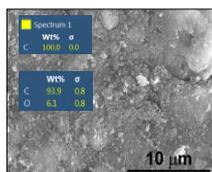


Figure 1. SEM image and chemical composition of 8 h milled and burnt sample.

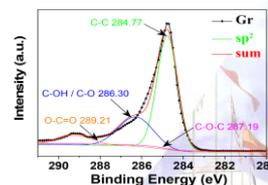


Figure 2. XPS spectra of 8h milled sample.

Conclusions

Mechanical milling increases the surface area and reduce the particle size of graphite. It can induce the spontaneous oxidation of exfoliated graphite (in air), forming oxides as GrO. High oxygen concentration was observed by EDX quantification and it was verified by XPS characterization, showing peaks commonly referred on the literature as a indication of GrO formation.

- [1] D. Codorniu Pujals et al. Nucleus 64 (2018).
- [2] <http://www.understandingnano.com/nanomaterial-synthesis-ball-milling.html>.
- [3] A. Mahmoud et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 6 (2018) 6358-6369.

www.cimav.edu.mx

Graphite Oxide Preparation Following a Mechanochemical Green Route and Spontaneous Air Oxidation

G. Tarango-Rivero, J.M. Mendoza-Duarte, C.G. Garay-Reyes, I. Estrada-Guel* and R. Martínez-Sánchez.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología Miguel de Cervantes No. 120, 31136, Chihuahua, Chih., México.
* Corresponding author: ivanovich.estrada@cimav.edu.mx

Abstract

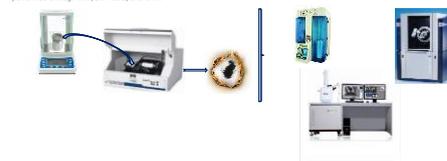
The scope of the materials science is the study of macro properties of substances as a function of their morphological, microstructural, and chemical array, which are dependent on the preparation method and its basic control parameters. Graphite oxide (GrO) is described as a high number of stacked layers of Gr decorated by oxygenated functional groups, which make it easier to exfoliate into Graphene monolayers [1].

Introduction

Usually, GrO is synthesized by chemical oxidation techniques, but there are some inherent critical cons, such as longer processing time, poor particle size control, and toxic gas generation [2]. Furthermore, reaction byproducts contain harmful concentrations of acids and oxidizing agents that are a real threat to the environment [3]. High-energy ball milling (HEBM) is a solid-state technique that is used to mix, reduce, and change the shape of powder particles, refining the grains into nanoscale sizes increasing their surface area (SA). Thus, HEBM can be used to modify the layered structure of graphite without the solvents and chemicals necessary. This study deals with the preparation of GrO based on an alternative green route Gr (chemical-free), based on HEBM and the spontaneous oxidation of the milled powders.

Experimental

10 hB g of natural Gr flakes were processed in a Spex 8000M device using a ball to powder mass ratio of 5:1 in a steel vial for 8 h. GrO was obtained simply by putting the fresh milled powder abruptly in contact with air (observing material incandescence). The characterization was performed through BET, SEM-EDS, and DSC.



Results

Fig. 1a shows the adsorption-desorption isotherms of Gr samples; there is a considerable increase of SA from 1 to 500 units. HEBM induces the generation of highly active regions on the material surface, which increases the Gr chemical activity to atmospheric oxygen. The XRD pattern of Fig. 1b exhibits two main peaks of Gr around 26.59 and 54.67°. The (002) line corresponds to a plane spacing of 3.349 Å, indicating the hexagonal Gr structure. After HEBM, there are significant changes in their crystallinity (peaks become broader and intensity decreases from 600 to 20 K counts); this is related to crystalline deformation, grain refinement, and lattice distortion that occurs in the AB stacking sequence of Gr lattice due to processing. Although two remnants peaks can be seen in the 8h sample, there is a formation of a broad peak located at a lower diffraction angle, which is usually related to GrO formation (observing an interlayer spacing of 0.67 nm). Although there is not a consensus about GrO d-spacing, some a thickness from 0.57 nm to 0.79 nm is reported. In the images of Fig. 2 it is evident that the Gr structure was effectively modified due to ball impacts during HEBM; there is a defoliation signal related to substantial comminution and layers sliding. The chemical analyses showed the presence of oxygen in the sample as a result of the partial combustion.

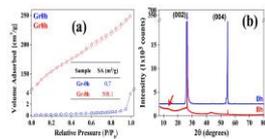


Figure 1. (a) Adsorption-desorption isotherms of Gr samples with surface area summary (Gr) and (b) XRD patterns of original Gr (Gr) and HEBM at 8h (8h) samples.

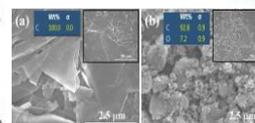


Figure 2. SEM micrographs of (a) Gr and (b) 8h sample after 8h HEBM. (a) shows a large, flat Gr flake obtained via EDC, before the presence of oxygen, comminution and the morphological changes of Gr after processing.

Conclusions

Based on the experimental evidence, HEBM proved that it is a convenient and practical method for Gr partial oxidation avoiding the use of solvents and harmful chemicals, giving a product profoundly disordered.

REFERENCES

- [1] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.-J. Kim, Carbon 53 (2012) 1-30.
- [2] G.K. Yogesh, E.P. Shualb, P. Roompani, M.B. Gumpu, U.M. Krishnappa, Sustainability, Diagnostics, 12(2020) 1-17.
- [3] B. Gurzędz, et al., App. Surf. Sci. 507 (2020), 145049.

www.cimav.edu.mx

Graphite Exfoliation by an Alternative Mechano-Chemical Process Using Sulfur as exfoliating Agent

G. Tarango-Rivero¹, I. Estrada-Guel¹ and R. Martínez-Sánchez¹.

1. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Laboratorio Nacional de Nanotecnología

Miguel de Cervantes No. 120, 31136, Chihuahua, Chih., México.

* Corresponding author: ivanovich.estrada@cimav.edu.mx

Exfoliated and expanded graphite (EG) are functional carbon-based materials with high porosity, flexibility and excellent thermal/chemical stability. They can be widely used in some fields such as: sewage treatment, gasket manufacturing, fire-resistant composite preparation, etc. [1]. Both are obtained through chemical oxidation or electrochemical method of graphite. However, the preparation involves too many steps and product washing consumes a lot of water and large amounts of energy during the thermal expansion step carried out at high temperature [2]. Due to the above, is important to develop a simple and ecological route to synthesize EGs to use them for ecologic issues such as promissory candidates for pollutants reduction [3], etc. It is well known that mechanical milling is a simple route to prepare a wide variety of material with increased properties which does not generate wastewater.

The present work describes an alternative route based on a solid-state exfoliation of natural graphite based on mechanical milling and a selective lixiviation process. Graphite exfoliation was carried out following a mechanochemical method using pure graphite (Gr) flakes and sulphur (S) powder used as exfoliating agent. 8 grams of an equiatomic mixture of Gr-S were processed in a Spex 8000M high energy mill using a ball to powder mass ratio of 5:1 for 4h. After milling, a lixiviation process was carried out using pure carbon disulphide (CS₂) as a selective solvent for sulphur (34.8 g of sulphur are dissolved in 100 g CS₂ at 25C, whereas graphite is practically insoluble). The milled powders were refluxed in a Soxhlet extractor device with CS₂ for 20h, after extraction the solids were dried at 70°C for 1 hour and SEM characterized. The Fig.1 shows some SEM mapping micrographs (100X) of milled Gr-S samples where bright zones correspond to high S concentration regions, after 4h of milling, S has been dispersed in graphite, obtaining a homogeneous mixture. Fig. 2 displays the composition of samples after the extraction process. It can be observed the evident concentration reduction of S after the lixiviation treatment. After processing, CS₂ was distilled and pure sulphur was isolated, both chemical can be recycled for future processing. The Fig. 3 exhibits some SEM micrographs of isolated graphite particles after processing (5 and 20 KX). It is evident the reduction of particle size and an increased level of defoliation reached with this process.

References:

- [1] L. Zhongping et al., *Ceramics International* **44** (2018), p. 16256.
- [2] T.L. Ruijun Zhang et al., *Carbon* **119** (2017), p. 544.
- [3] Z. Hu et al., *Journal of Cleaner Production* **209** (2019), p. 1216

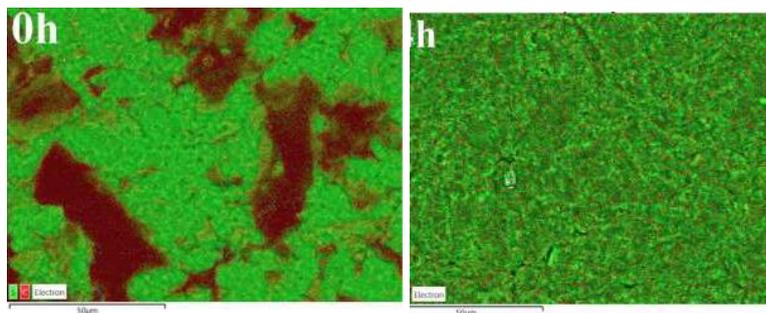


Figure 1. SEM mapping of un milled and 4h milled samples showing the components distribution.

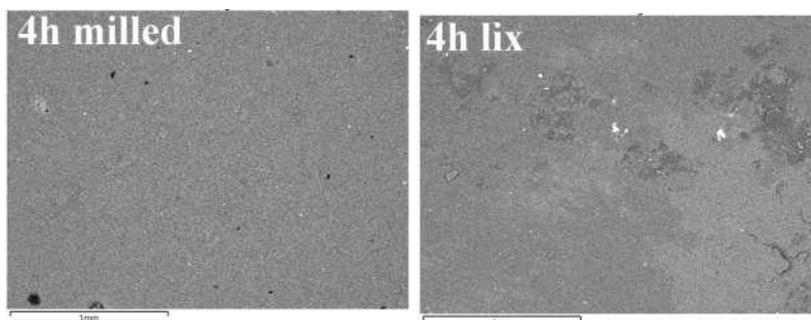


Figure 2. Low magnification SEM micrographs and EDS analyses of milled and extracted samples.

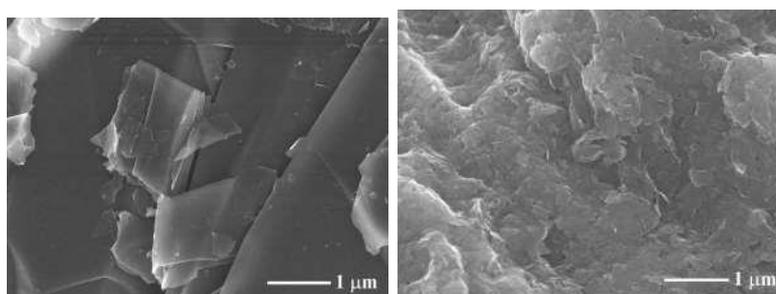


Figure 3. SEM micrographs of un milled (left) and 4h-extracted samples (right).

