INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA DE MATERIAIS

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA COM ÁCIDO CÍTRICO

DUBAN FERNEI BRAVO BARON

Foz do Iguaçu
2022

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA DE MATERIAIS

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA COM ÁCIDO CÍTRICO

DUBAN FERNEI BRAVO BARON

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Reimbrecht
Coorientador: Prof. Dr. Jose Ricardo Cezar Salgado

Foz do Iguaçu-PR
2022

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

DUBAN FERNEI BRAVO BARON

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA COM ÁCIDO CÍTRICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

_____
Orientador: Prof. (Dr.) (Eduardo Gonçalves Reimbrecht)
UNILA

_____
Coorientador: Prof. (Dr.) (Jose Ricardo Cezar Salgado)
UNILA

_____
Prof. (Pesquisador) (Adalberto Teógenes Tavares Júnior)
(PTI)

_____
Prof. (Dr.) (José Ferreira da Silva Júnior)
(UNILA)

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): DUBAN FERNEI BRAVO BARON

Curso: ENGENHARIA DE MATERIAIS

	Tipo de Documento
(X) graduação	(…..) artigo
(…..) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso
(…..) mestrado	(…..) monografia
(…..) doutorado	(…..) dissertação
	(…..) tese
	(…..) CD/DVD – obras audiovisuais
	(…..) _____

Título do trabalho acadêmico: PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO PELO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA COM ÁCIDO CÍTRICO

Nome do orientador(a): EDUARDO GONÇALVES REIMBRECHT

Data da Defesa: _____/_____/_____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons* **Licença 3.0 Unported.**

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____.

_____

Assinatura do Responsável

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por colocar pessoas maravilhosas no meu caminho e por permitir-me chegar até o final, sem desistir. Também agradeço por todas as experiencias e aprendizados adquiridos durante o curso e durante o dia a dia.

Agradeço à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pela oportunidade e pela assistência tanto financeira como estudantil.

Agradeço aos professores do curso de engenharia de materiais pelo conhecimento transmitido e por sua ajuda durante diversos momentos ao longo do curso. Do mesmo modo, agradeço aos professores com os quais tive aula de outros cursos e aos técnicos da UNILA que me colaboraram no meu trabalho de conclusão de curso.

Agradeço a minha família que me apoio durante meu tempo no curso, especialmente a minha mãe Lus Cenide Baron e, meus tios Olga Lúcia Bravo e Alex Bravo. Igualmente nestes tempos de pandemia agradeço a Belen sotopeña e Harvey Medina por estarem nos momentos mais difíceis.

Por último, porém não menos importante, agradeço a meu orientador e coorientador por auxiliar-me durante o desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante. ***Augusto Branco***

RESUMO

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

O objetivo deste trabalho foi estudar e fabricar óxido de grafeno por meio do processo de esfoliação eletroquímica utilizando ácido cítrico como uma alternativa sustentável e ecológica, visando sua aplicabilidade como suporte catalítico. Foram utilizadas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 mol·L^{-1}, com hastes de grafite extraídas de pilhas (AA) descartadas. Os principais resultados indicam que não foi possível obter óxido de grafeno. No entanto, foi possível caracterizar partículas de grafite parcialmente oxidadas, com superfícies rugosas, presença de grupos funcionais (O–H, C–O) e camadas grafíticas empilhadas. O ácido cítrico, por ser um ácido fraco — ou seja, com baixa concentração de íons ou espécies intercalantes —, não proporcionou uma expansão e intercalação eficientes entre as camadas do grafite, mesmo na concentração de 1,5 mol·L^{-1}.

Palavras-chave: Esfoliação eletroquímica. Grafeno. Haste de grafite. Ácido cítrico

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

ABSTRACT

The objective of this work was to study and synthesize graphene oxide through the electrochemical exfoliation process using citric acid as a sustainable and environmentally friendly alternative, aiming at its applicability as a catalytic support. Concentrations of 0.5, 1.0, and 1.5 $mol \cdot L^{-1}$ were used, employing graphite rods extracted from discarded AA batteries. The main results indicate that graphene oxide was not successfully obtained. However, it was possible to characterize partially oxidized graphite particles with rough surfaces, the presence of functional groups (O–H, C–O), and stacked graphitic layers. Citric acid, being a weak acid — that is, with a low concentration of ions or intercalating species — did not provide efficient expansion and intercalation between the graphite layers, even at a concentration of 1.5 $mol \cdot L^{-1}$.

.

Key words: Electrochemical exfoliation. Graphene. Graphite rod. Citric acid.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar y sintetizar óxido de grafeno mediante el proceso de exfoliación electroquímica utilizando ácido cítrico como una alternativa sostenible y ecológica, con el objetivo de aplicarlo como soporte catalítico. Se utilizaron concentraciones de 0,5; 1,0 y 1,5 mol·L^{-1}, empleando varillas de grafito extraídas de pilas AA desechadas. Los principales resultados indican que no fue posible obtener óxido de grafeno. Sin embargo, se logró caracterizar partículas de grafito parcialmente oxidadas, con superficies rugosas, presencia de grupos funcionales (O–H, C–O) y capas grafíticas apiladas. El ácido cítrico, al ser un ácido débil —es decir, con baja concentración de iones o especies intercalantes— no proporcionó una expansión ni una intercalación eficiente entre las capas del grafito, incluso a una concentración de 1,5 mol·L^{-1}.

Palabras clave: Exfoliación electroquímica. Grafeno. Varilla de grafito. Ácido cítrico

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Figura 1 – Estruturas esquemáticas de (a) camada de grafeno (2D), (b) molécula de fulereno (0D), (c) nanotubos de carbono (1D) e (d) grafite (3D) 14
Figura 2 – Estrutura de diversos tipos de grafeno, (a) grafeno puro, (b) óxido de grafeno (GO) e (c) óxido de grafeno reduzido (rGO). Em que os átomos, cinza, representam o carbono e os átomos vermelhos representam o oxigênio.....16
Figura 3 – Esquemas de defeitos pontuais no grafeno. (A) mono-vacância; (B) di-vacância; e (C) defeito Stone-Wale (SW); o limite dos defeitos é indicado pelas linhas de cor preto.....18
Figura 4 – Técnica de clivagem micromecânica ("método de fita adesiva") para a produção de grafeno..... 20
Figura 5 – Rota de esfoliação mecânica em fase líquida para obtenção de estruturas de grafeno..... 21
Figura 6 – Mecanismo de esfoliação do bastão de grafite na obtenção do grafeno..... 22
Figura 7 – Fluxo esquemático típico do processo de crescimento de grafeno por CVD. O processo consiste em uma etapa de aquecimento, recozimento, crescimento e resfriamento..... 23
Figura 8 – Crescimento de grafeno epitaxial em pastilha de carbeto de silício por sublimação de átomos de silício..... 24
Figura 9 – Representação dos componentes da pilha de Carbono e Zinco, formato cilíndrico, tipo AA..... 26
Figura 10 – Fluxograma para determinar o ambiente de desmontagem das pilhas ou baterias para análises posteriores..... 27
Figura 11 – Difração de raio-x por planos de átomos.....29
Figura 12 – Ilustração do volume de interação e localização dos sinais emitidos pela amostra. A forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra..... 30
Figura 13 – Esquema óptico de um espectrômetro FTIR..... 31
Figura 14 – Diagrama de um equipamento para análises termo gravimétrica (TGA).....32
Figura 15 – Fotografias do processo e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso no laboratório da UNILA.....34
Figura 16 – Formação de precipitados na superfície da solução após oito horas de esfoliação eletroquímica.....36
Figura 17 – Amostras de grafite esfoliadas com 0,5 mol de ácido cítrico, retirada da estufa, temperatura de 60 °C / 15 horas, A) material separado, B) solução retirada dos tubos Falcon.....36
Figura 18 – Amostras de grafite esfoliadas com 1,0 mol de ácido cítrico, retiradas da estufa, temperatura de 60 °C / 15 horas, A) e B) material separado, C) solução retirada dos tubos Falcon.....37
Figura 19 - Amostras de grafite esfoliadas com 1,5 mol de ácido cítrico, retiradas da

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

estufa, temperatura de 60 °C / 15 horas, A) e B) material separado, C) solução retirada dos tubos Falcon.....37
Figura 20 - Amostras de grafite esfoliadas, temperatura de secagem 145 °C / 15 horas, A) com 0,5 M de ácido cítrico, B) com 1,0 M de ácido cítrico e C) com 1,5 M de ácido cítrico.....38
Figura 21 – MEV da amostra GE/0,5 M-AC.....39
Figura 22 – MEV do grafite esfoliado com 1,0 M de AC.....40
Figura 23 – MEV da amostra esfoliada com 1,5 M de AC.....41
Figura 24 – Curvas experimentais de difração de raio-X, A) com 0,5 mol de ácido (ACA), B) com 1,0 mol de ácido (ACA), C) com 1,5 mol de ácido (ACA), com temperatura de secagem de 60 °C / 15 horas.....42
Figura 25 – Padrão de difração de raio X (DRX), A) Grafite, B) do óxido de grafeno e C) grafeno.....46
Figura 26 – Padrão de difração de raio X do cristal de ácido cítrico anidro (ACA).....47
Figura 27 – DRX das amostras com lavagem e secagem a 145 °C, A) GE com 0,5 mol L-1 de AC, B) GE com 1,0 mol L-1 de AC, C) GE com 1,5 mol L-1 de AC..... 47
Figura 28 – Espectros de refletância FTIR, (A) GE/0,5 mol L-1 de AC, (B) GE/1,0 mol L-1 de AC, (C) GE/1,5 mol L-1 de AC.....48
Figura 29 – Termogramas TG e DTG do grafite esfoliado com a) 0,5 mol L-1 de ácido cítrico, b) 1,0 mol L-1 de ácido cítrico e c) 1,5 mol L-1 de ácido cítrico.....52

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferença de desempenho entre a estrutura de grafeno sem defeitos e a estrutura de grafeno com defeitos.....19
Tabela 2 – bandas identificadas no espectro de FTIR para o óxido de grafeno, na região com número de onda maiores a 3100 cm^{-1}.....49

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
Ppm	Partes por milhão
Rpm	Rotação por minuto
GE	Grafite Esfoliado
OG	Óxido de Grafeno
OGr	Óxido de Grafite

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 12

2 OBJETIVOS..... 13
2.1 OBJETIVO GERAL..... 13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... 13

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 14

3.1 MATERIAL BIDIMENSIONAL A BASE DE CARBONO: GRAFENO..... 14
3.1.1 *Classificação do termo grafeno*.....15
3.1.1.1 Grafeno com base na composição química.....15
3.1.1.2 Grafeno com base na espessura das camadas.....16
3.1.2 Defeitos na estrutura do grafeno.....17
3.2 PROPRIEDADES DO GRAFENO.....18
3.3 SÍNTESES DO GRAFENO..... 19
3.3.1 Métodos *Top-down*..... 20
3.3.1.1 *Esfoliação Mecânica* *20*
3.3.1.2 *Esfoliação química*.....21
3.3.1.3 *Esfoliação eletroquímica*.....*22*
3.3.2. Métodos Bottom-up.....23
3.3.2.1 *Deposição química a vapor*.....*23*
3.3.2.2 *Crescimento epitaxial*..... 24
3.4 SUPORTES CATALÍTICOS A BASE DE ESTRUTURAS DE GRAFENO.....24
3.5 PILHAS E REAPROVEITAMENTO.....25
3.5.1 Processo de abertura das baterias, Riscos e Cuidados.....26
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....28
3.6.1 Difração de Raios X (DRX).....28
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....30
3.6.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR).....31
3.6.4 Analises termo gravimétrica (TG).....32
4 METODOLOGIA 33

4.1 ETAPA 1. OBTENÇÃO DOS BASTÕES DE GRAFITE.....33
4.2 ETAPA 2. ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA.....33
4.3 METODOLOGIA DO PROCESSO DE CARACTERIZAÇÃO.....34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....35

5.1 5.1 CARACTERIZAÇÃO FISICA DAS AMOSTRAS DURANTE O PROCESSO DE SÍNTESES.....35
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS.....38

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....48

7. REFERÊNCIAS.....49

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

1. INTRODUÇÃO

O processo de esfoliação eletroquímica é uma rota simples e de baixo custo para a produção de materiais bidimensionais. Contudo, sua principal desvantagem reside no uso de agentes oxidantes fortes, como ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, entre outros (BAKUNIN, OBRAZTSOVA, RUKHOV, 2019), cujos resíduos ácidos e seu tratamento são apontados como problemáticos. Entretanto, é possível aliar sustentabilidade ao processo por meio do uso de reagentes ecológicos e não tóxicos, evitando a utilização de compostos químicos corrosivos e perigosos. O emprego de ácido cítrico como reagente abriu uma possibilidade para tornar o processo de esfoliação eletroquímica menos contaminante (ESTRADA-GUEL; ROBLES-HERNÁNDEZ; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, 2015).

O termo grafeno refere-se, comumente, a uma família de estruturas hexagonais formadas por átomos de carbono, classificadas com base na composição química — como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido — ou pela espessura das camadas, como grafeno de camada única, dupla, tripla ou multicamada (ALBERTO et al., 2013). As propriedades do grafeno e seus derivados despertaram interesse para aplicações como suportes catalíticos na produção de hidrogênio por eletrólise da água, visto que o principal desafio nesse método está no alto potencial da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), bem como na baixa taxa de produção de hidrogênio (HUANG et al., 2019).

A maioria dos eletrocatalisadores 2D puros apresenta baixa densidade de sítios ativos e/ou baixa condutividade elétrica. Estratégias recentes de otimização, como dopagem com heteroátomos, engenharia de superfície/interfaces e introdução de defeitos, vêm sendo propostas para melhorar a atividade catalítica desses materiais (CHEN; ZHAO; SUN, 2020).

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo estudar e produzir estruturas bidimensionais por meio da esfoliação eletroquímica, utilizando ácido cítrico como eletrólito não tóxico. Buscou-se analisar o efeito da variação da concentração do ácido cítrico no processo de esfoliação e na obtenção de estruturas bidimensionais à base de carbono. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, com o intuito de avaliar suas propriedades para aplicações como suportes catalíticos.

2 OBJETIVOS

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo estudar e produzir óxido de grafeno por meio do processo de esfoliação eletroquímica, utilizando ácido cítrico como uma alternativa sustentável e ecológica. Buscou-se, ainda, investigar a aplicabilidade do material como suporte para catalisadores

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO

- Esfoliar eletroquimicamente as hastes de grafite obtida das pilhas de zinco - carbono do tipo (AA).
- Estudar a eficiência do reagente ácido cítrico (não tóxico) na produção de óxido de grafeno.
- Caracterização das amostras esfoliadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

3.1 MATERIAL BIDIMENSIONAL A BASE DE CARBONO: GRAFENO

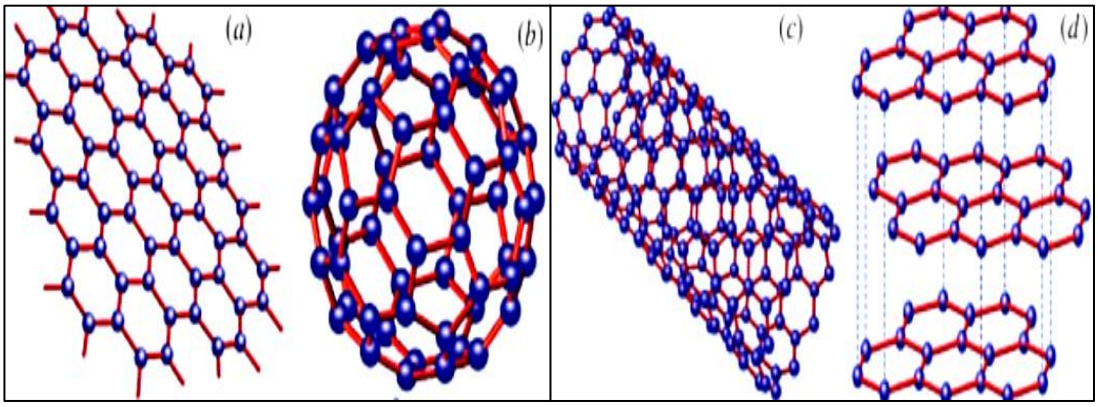
Uma das razões da natureza química fértil dos materiais de carbono está relacionada ao seu estado de hibridização, o qual também determina, basicamente, as características da variedade de compostos orgânicos (TANAKA, 2014). O carbono é um elemento que existe em várias formas polimórficas, assim como no estado amorfo.

Em 2010, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, receberam o Prêmio Nobel de Física por suas pesquisas pioneiras e experimentos inovadores com o grafeno, um material “bidimensional” (HANCOCK, 2011), que representa uma forma polimórfica do carbono.

Este material é considerado o mais fino do mundo, com espessura equivalente ao diâmetro de um átomo de carbono. Sua microestrutura é formada por uma rede hexagonal (anel benzênico) em forma de favo de mel à base de carbono, como mostrado na Figura 1a (CHOI; YOO; HONG, 2020).

O grafeno apresenta hibridização sp^2 completa em cada átomo de carbono, e os átomos de hidrogênio, idealmente, não estão envolvidos no esqueleto (em outras palavras, a razão atômica [H]/[C] do material é igual a zero), o que também ocorre no grafite, ao se desconsiderar a pequena interação entre as camadas (TANAKA, 2014).

Figura 1 - Estruturas esquemáticas de (a) camada de grafeno (2D), (b) molécula de fulereno (0D), (c) nanotubo de carbono (1D) e (d) grafite (3D).



Fonte: adaptado do BANERJEE, 2018.

Uma segunda forma polimórfica do carbono são os fulerenos (Figura 1b), que consistem em aglomerados esféricos ocos contendo 60 átomos de carbono. Cada

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

molécula é composta por grupos de átomos de carbono ligados entre si, formando configurações geométricas hexagonais e pentagonais (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Outra forma molecular do carbono descoberta é o nanotubo de carbono. A Figura 1c apresenta sua estrutura, que consiste em uma única lâmina de grafite enrolada na forma de tubo. Por fim, tem-se a estrutura cristalina do grafite tridimensional (3D), mostrada na Figura 1d, composta por camadas de átomos de carbono organizadas em arranjo hexagonal (BANERJEE, 2018).

3.1.1 *Classificação do termo grafeno*

Comumente o termo “grafeno” é referido para uma família de estrutura de redes hexagonais formadas por carbono. Duas formas de classificar a categoria de grafeno é com base na composição química da estrutura molecular e pela espessura das camadas do material (ALBERTO e col., 2013).

3.1.1.1 Grafeno com base na composição química

Os termos utilizados para diferenciar as categorias de grafeno com base na estrutura molecular são: grafeno puro (G), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). O grafeno puro apresenta as melhores propriedades, mais próximas do "grafeno ideal", sendo caracterizado por uma estrutura molecular sem defeitos (ausência de átomos de oxigênio) e de camada única, conforme ilustrado na Figura 2a (SHEN; OYADIJI, 2020).

O óxido de grafeno, por sua vez, é conhecido como grafeno quimicamente modificado, obtido por meio de processos de oxidação e esfoliação, acompanhados por uma modificação oxidativa extensiva do plano basal. Esse material possui alto teor de oxigênio, devido à formação de grupos funcionais laterais como hidroxila, epóxi e carboxila ligados à estrutura grafítica, sendo caracterizado por razões atômicas [C]/[O] entre 2,0 e 3,0. Além disso, o óxido de grafeno geralmente apresenta defeitos na rede cristalina, decorrentes do processo de produção (Figura 2b) (ALBERTO et al., 2013).

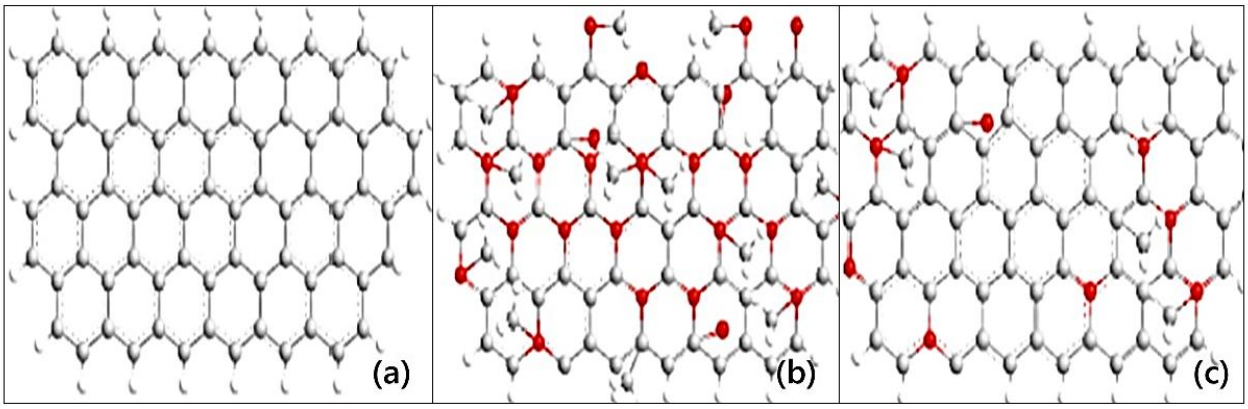
Normalmente, as folhas de óxido de grafeno possuem diâmetro de várias centenas de nanômetros, apresentam rugas lineares e maior rugosidade superficial em comparação ao grafeno puro (MARK, 2013).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Na sequência, o óxido de grafeno é submetido a processos redutivos — químicos, térmicos, entre outros — com o objetivo de remover a maior parte dos grupos funcionais contendo oxigênio, resultando na obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO) (ALBERTO et al., 2013).

Sua microestrutura (Figura 2c) contém uma quantidade residual de oxigênio, mas suas propriedades se aproximam das do grafeno puro. O rGO é, atualmente, um dos materiais da família do grafeno mais utilizados em pesquisas e aplicações (SHEN; OYADIJI, 2020).

Figura 2 - Estrutura das diversas categorias de grafeno, (a) grafeno puro, (b) óxido de grafeno (GO) e (c) óxido de grafeno reduzido (rGO), os átomos cinza representam o carbono e os átomos vermelhos representam o oxigênio.



Fonte: SHEN; OYADIJI, 2020.

3.1.1.2 Grafeno com base na espessura das camadas

É de importância ter conhecimento das dimensões laterais ou larguras dos materiais de grafeno, essas dimensões variam de dezenas de nanômetros a micrômetros, devido a que essas dimensões laterais podem afetar os limites de percolação, intervalos de banda, interações celulares e muitas outras propriedades e comportamentos do material (SCHÄFFEL, 2013).

A espessura de camada única, é definida como uma folha de átomos de carbono dispostos hexagonalmente com ligações sp^2 que ocorrem dentro de uma estrutura de material de carbono, de igual maneira, o grafeno de camada dupla ou tripla é definido como películas ou flocos consistindo de 2 – 3 camadas de grafeno empilhadas, contáveis e bem definidas de dimensão lateral estendida (SCHÄFFEL, 2013,).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

O termo de grafeno multicamada, é definido como um floco, consistindo em um pequeno número de camadas, entre duas e dez camadas bem definidas, contáveis, com camadas de grafeno empilhadas de dimensão lateral estendida, do mesmo modo o termo grafeno de poucas camadas é referido ao subconjunto de grafeno de várias camadas entorno de duas a cinco camadas (SCHÄFFEL, 2013).

3.1.2 Defeitos na estrutura do grafeno

Durante o processo da síntese do grafeno pode aparecer várias categorias de defeitos estruturais na rede hexagonal ideal, de maneira que os átomos de carbono podem se reorganizar em vários polígonos e formar estruturas diferentes, ocorrendo a formação de anéis não hexagonais (pentágonos e heptágonos) (PENKOV, 2020).

Dependendo da configuração do defeito, pode ocorrer a curvatura (estrutura 2D) da folha de grafeno. O conceito de defeitos pontuais de dimensão zero (0D) normalmente inclui vacâncias, adsorção de átomos e substituições (XU; SUN, 2018; MARK, 2013).

Os defeitos de vacância no grafeno podem ser simplesmente divididos em vacância única (VU), vacância dupla (VD) e vacância múltipla (VM) conforme o número de átomos ausentes da rede do grafeno (EL-BARBARY e col., 2003).

A formação de (VU), deixa três átomos de carbono de borda com ligações pendentes, duas das três ligações pendentes são saturadas por uma ligação reconstruída entre os átomos da borda correspondentes e a ligação pendente restante permanece devido a razões geométricas, levando à formação de um pentágono fechado e um eneágono com uma ligação pendente. Figura 3a (EL-BARBARY e col., 2003; XU; SUN, 2018).

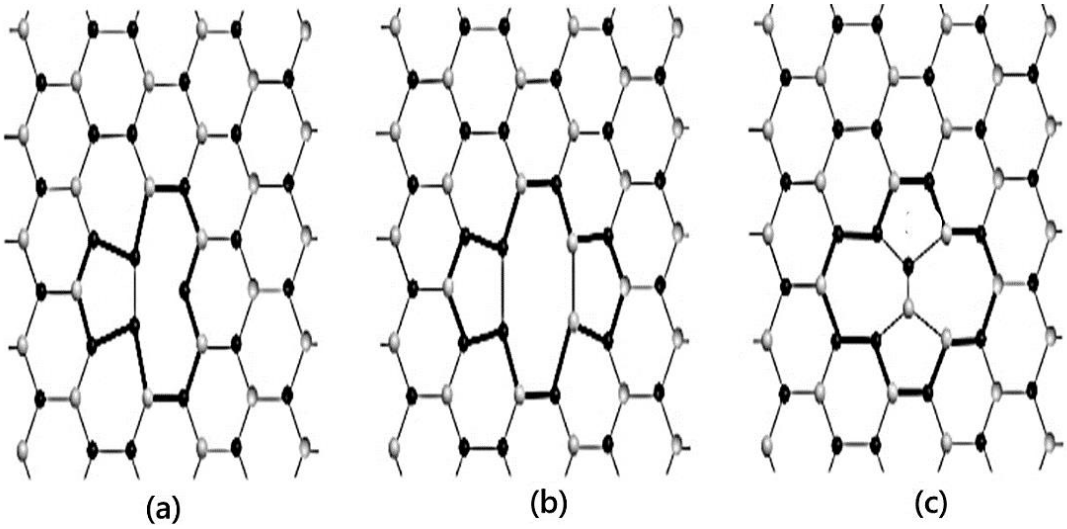
As (VD), podem ser formadas pela coalescência de duas (VU) ou pela remoção de dois átomos vizinhos, esta categoria de defeito é termodinamicamente favorável de acontecer em comparação com as vacâncias únicas devido à ausência de ligações pendentes após a reconstrução. O defeito na Figura 3b é a configuração mais simples onde aparecem dois pentágonos opostos e um octógono compartilhado em vez de quatro hexágonos (EL-BARBARY e col., 2003; XU; SUN, 2018).

O grafeno apresenta excelentes capacidades de reordenar os anéis não hexagonais sem perder átomos através da formação do defeito *Stone-Wale*, formado por

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

uma rotação de 90° no plano de uma ligação $C = C$ em relação ao seu ponto médio, resultando em uma transformação de quatro hexágonos adjacentes em dois pentágonos separados e dois heptágonos compartilhando a ligação girada. Figura 3c (PENKOV, 2020).

Figura 3 - Esquemas de defeitos pontuais no grafeno. (A) vacância única; (B) vacância dupla; e (C) defeito *Stone-Wale* (SW); o limite dos defeitos é indicado pelas linhas de color preto.



Fonte: PENKOV, 2020.

3.3 PROPRIEDADES DO GRAFENO

Conforme é analisado do grafite em massa (*bulk*) para o grafeno de poucas camadas, começam-se a observar novas propriedades. Os átomos de carbono ligados covalentemente no plano, formam ligações σ com três átomos de carbono vizinhos e uma ligação π fora do plano, esta rede de átomos de carbono sp^2 dá ao grafeno suas propriedades únicas, consideradas de grande interesse para aplicações tecnológicas (TRIVEDI; LOBO; H.S.S., 2019).

As propriedades eletrônicas do grafeno chamaram a atenção na substituição do silício em dispositivos eletrônicos, considerando o aumento do uso do dispositivo e o fato de estar chegando ao limite de uso do silício (CEBALLOS, 2014).

A qualidade eletrônica dos materiais é geralmente caracterizada pela mobilidade de seus portadores de carga, no grafeno, a mobilidade eletrônica excede 20.000 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ à temperatura ambiente, cada átomo de carbono está conectado a apenas três átomos de carbono adjacentes no modo sp^2, deixando um elétron livre, responsável pela condução (CEBALLOS, 2014; LOKHAT, 2019).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

O grafeno apresenta grande área de superfície, próxima de 2630 $m^2 g^{-1}$ (MA, SHEN; 2020), geralmente esta propriedade é determinada pelo modelo *Brunauer Emmett Teller* (BET), que analisa a capacidade de adsorção de nitrogênio do material. No entanto, as propriedades da superfície do grafeno variam e dependem do método de síntese e do número de camadas analisadas (TRIVEDI; LOBO; H.S.S., 2019).

Conforme as informações de Mark, (2013), o grafeno mostra uma elevada resistência mecânica, se calcula uma força intrínseca de cerca de 130 GPa, com particularidades de flexibilidade, módulo de Young próximo de 1,0 TPa e alta dureza quando comparadas com as propriedades do diamante. A resistência à tração intrínseca é atribuída à resistência da ligação $C - C$ do carbono hibridizado com sp^2.

A alta condutividade térmica para uma monofolha de grafeno suspensa pura e sem defeitos é cerca de 5000 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ (LOKHAT, 2019), neste material a condução térmica é dominada pelo transporte de fônons, ou seja, ocorre por condução difusiva em altas temperatura e por condução balística em temperaturas relativamente baixas, no entanto, em qualquer suporte a condutividade térmica do grafeno diminui até 600 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ (CEBALLOS, 2014).

Comparando a influência das impurezas e defeitos na estrutura do grafeno foram listadas algumas propriedades, na Tabela 1 observa-se que apesar do grafeno perfeito apresentar propriedades extraordinárias, essas mesmas propriedades são significativamente degradadas após a introdução de defeitos na estrutura. Do ponto de vista das propriedades mecânicas, os defeitos alteram a maneira pela qual a tensão é transportada pelo material (MARK, 2013).

Tabela 1 - Diferença de desempenho entre a estrutura de grafeno sem defeitos e a estrutura de grafeno com defeitos.

Propriedades	Grafeno perfeito (sem defeitos)	Grafeno com defeitos
Modulo de Young ($\boldsymbol{TPa}$)	~ 1	$0.15 - 0.95$
Resistência à fratura ($\boldsymbol{GPa}$)	$90 - 130$	$47 - 117$
Condutividade elétrica ($\boldsymbol{S/m}$)	$10\hat{}8$	$1 - 10\hat{}5$
Mobilidade eletrônica ($\boldsymbol{cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}}$)	$10\hat{}5 - 10\hat{}6$	$1 - 10\hat{}4$
Condutividade térmica ($\boldsymbol{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$)	$10\hat{}3 - 10\hat{}4$	$10 - 10\hat{}3$

Fonte. XU; SUN, 2018.

Conforme Xu, Sun (2018), o módulo de Young diminui suavemente com o aumento da concentração do defeito, enquanto a condutividade térmica diminui

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

rapidamente para 25% daquela do grafeno perfeito à medida que a concentração de vacância única aumenta para 0,5% ou como SW defeitos aumentam para 1%.

3.4 PROCESSOS DE SÍNTESES DO GRAFENO

Os principais caminhos para a síntese do grafeno podem ser classificados em duas categorias principais: métodos *Bottom-up* (abordagem ascendente) e *Top-down* (abordagem descendente).

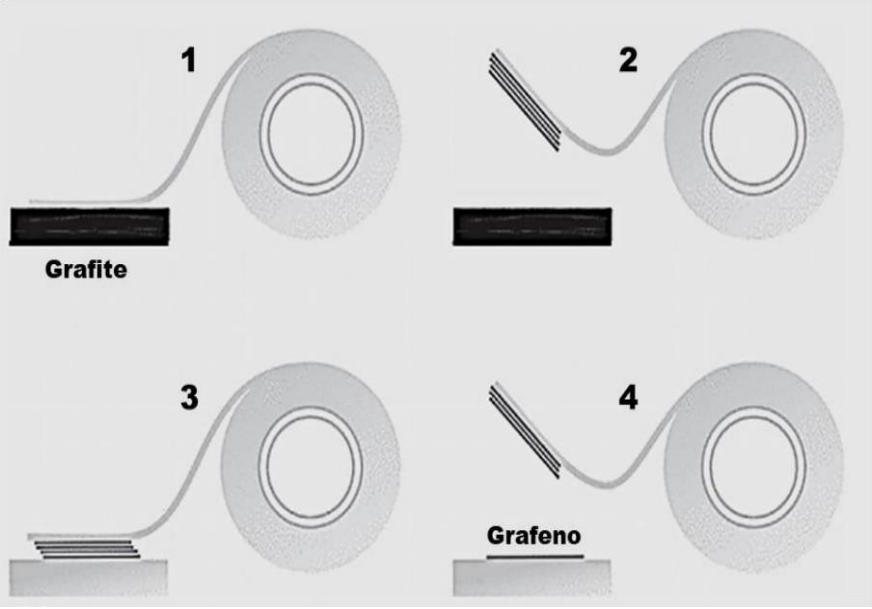
3.3.1 Métodos *Top-down*

Nos métodos top-down, efetua-se a separação e/ou esfoliação das camadas do material de tamanho bruto (*Bulk, 3D*) obtendo-se componentes de menores tamanhos, camadas 2D (IBRAHIM; RUMMELI, 2013).

3.3.1.1 *Esfoliação Mecânica*

O primeiro método descoberto para a preparação de espécimes isolados de grafeno foi a esfoliação mecânica, método onde a força mecânica é usada para separar as camadas de grafeno do grafite a granel. Este método permitiu a preparação de grafeno multicamada ou de camada única, este método também é conhecido como “método da fita adesiva” ou micro clivagem. Permite a preparação de filmes de até 20 μm de tamanho (PENKOV, 2020).

Figura 4 - Técnica de clivagem micromecânica (“método de fita adesiva”) para a produção de grafeno.



Fonte: PENKOV, 2020.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Conforme Ibrahim & Rummeli (2013), conseguiram-se obter flocos de grafeno esfoliando mecanicamente a grafite pirolítica altamente orientada, utilizando a fita adesiva para clivar as camadas superiores de grafite de um cristal a granel, porém, alguns flocos permanecem no substrato após a remoção da fita e processo é repetido inúmeras vezes no substrato (silício), Figura 4. A pesar de produzir camadas de grafeno de alta qualidade, a escala de produção é restrita apenas à escala laboratorial, faixa de micrômetros (PENKOV, 2020).

3.3.1.2 *Esfoliação química*

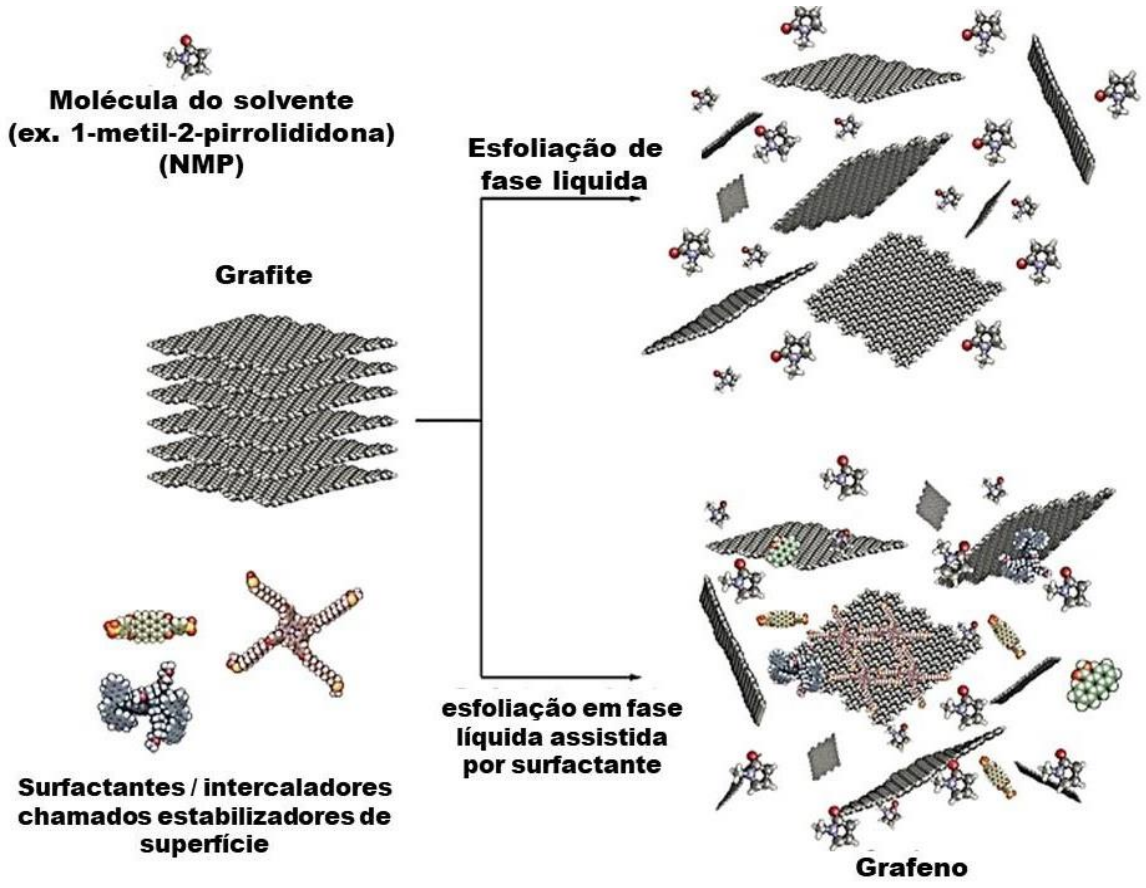
A esfoliação química por intercalação ocorre pela adição de agente expansores, que conseguem romper as forças de *van der Waals* e separar as camadas, conjuntamente se adicionam oxidantes com a intenção de gerar sítios ativos que reagem com moléculas maiores (IBRAHIM; RUMMELI, 2013; TRIVEDI; LOBO; H.S.S., 2019).

A esfoliação química do grafite em um solvente orgânico ou surfactante, utilizada a técnica sono química (ultrassom) para a separação das camadas do material imersos (GU, e col., 2019). Esta estratégia produz dispersões coloidais estáveis de camadas de grafeno. Exemplo de solventes, são os solventes orgânicos, como 1-metil-2-pirrolididona e N, N-dimetilformamida, são considerados meios líquidos indicados de esfoliação, pois suas energias de superfície coincidem com a do grafeno, Figura 5 (MA, SHEN; 2020).

Contudo os produtos químicos utilizados na dessorção do oxigênio são altamente tóxicos e prejudiciais aos seres humanos e ao meio ambiente, quando descartados, em consequência estão sendo experimentados novos processos de redução sem complicações, simples, ecológico e econômico (KUMARI, e col., 2018).

Figura 5 – Rota de esfoliação mecânica em fase líquida para obtenção de estruturas de grafeno.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: TRIVEDI; LOBO; H.S.S., 2019

3.3.1.3 *Esfoliação eletroquímica*

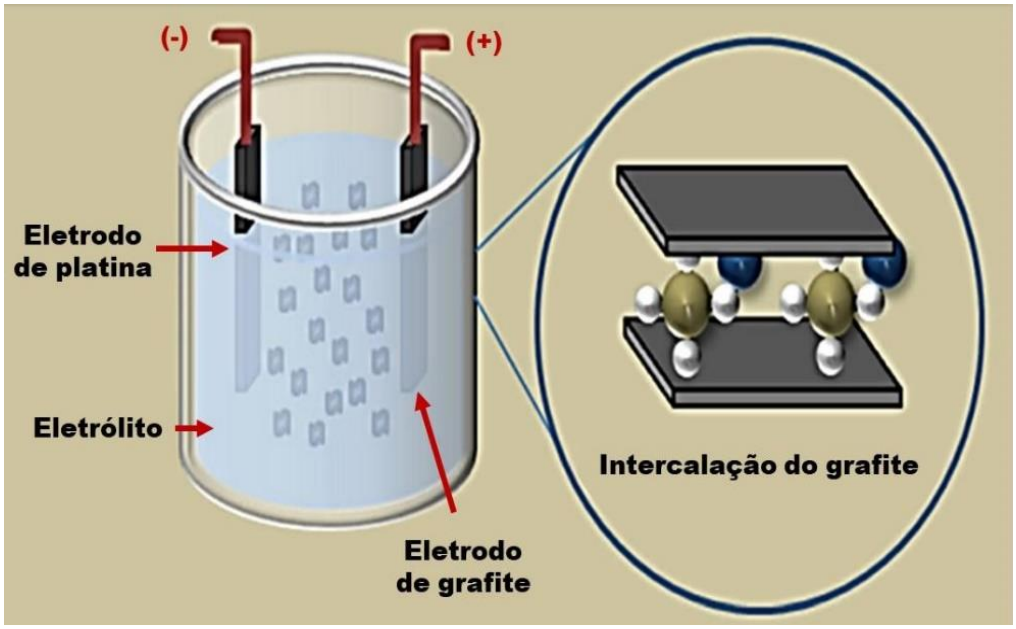
A técnica de esfoliação eletroquímica de grafite demostrou-se importante para a produção de grafeno de alta qualidade usando o grafite, devido à criação de grafeno com baixo conteúdo de oxigênio, com baixa densidade de defeitos e uma baixa resistência elétrica (WYPYCH, 2019).

A síntese do grafeno pelo método de esfoliação eletroquímica a partir de hastes de grafite é uma forma de produção do oxido de grafeno. O eletrodo de grafite atua como um eletrodo de trabalho (ânodo) ou também como um contra elétrodo (cátodo), dependendo da carga de íons intercalados, representando reações de oxidação ou redução, mutuamente (AAWANI, REZAGHOLIPOUR DIZAJI, MEMARIAN; 2018).

Os eletrodos são imersos em soluções eletrolíticas, tais como, mistura de ácido sulfúrico e nítrico, ácido fluorídrico, etc. Posteriormente, aplica-se uma tensão constante ao eletrodo de trabalho e contra eletrodo para esfoliação da haste de grafite, Figura 6 (BAKUNIN, OBRAZTSOVA, RUKHOV; 2019).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Figura 6 - mecanismo da esfoliação eletroquímica do bastão de grafite na obtenção do grafeno.



Fonte: (WYPYCH, 2019).

A teoria por trás do processo de esfoliação eletroquímica para produzir grafeno consiste na seguinte metodologia. Primeiro a eletrólise da água no eletrodo produz hidroxila e oxigênio radicais; os radicais de oxigênio iniciam a corrosão no ânodo de grafite nas bordas, resultando na abertura das folhas das bordas. O líquido com grande janela eletroquímica é então intercalado nas lâminas de borda fazendo com que o eletrodo se expanda. Finalmente, a precipitação das folhas resulta na formação de folhas de grafeno em solução (BOSE, e col., 2014).

3.3.2 Métodos *Bottom-up*

A abordagem ascendente (método *bottom-up*), permite a partir de precursores contendo gases carbonáceos, formar estruturas de grafeno, em outras palavras, utiliza moléculas de carbono como blocos para construir a estrutura do material em 2D, conforme Penkov, (2020).

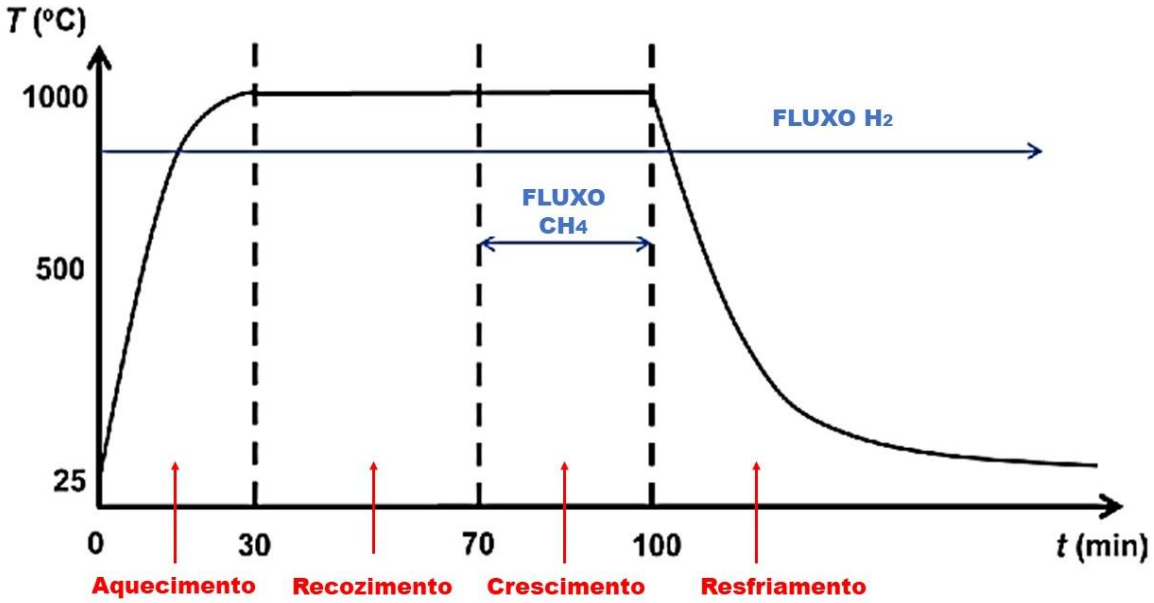
3.3.2.1 Deposição química a vapor (CVD)

A técnica de deposição química a vapor forma filmes finos de vários matérias em diferentes substratos, a partir de moléculas de gás combinadas em uma superfície de substrato dentro de uma câmara de reação, como resultado de várias reações químicas (WYPYCH, 2019).

Figura 7 - Fluxo esquemático típico do processo de crescimento de grafeno por CVD. O processo consiste

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

em uma etapa de aquecimento, recozimento, crescimento e resfriamento.



Fonte: SHIN; DRESSELHAUS; KONG, 2014.

A obtenção de grafeno por este método começa com o aquecimento do substrato, Figura 7, conforme Takai e colaboradores (2020) diversos substratos podem ser utilizados, por exemplo, substratos de cobre (Cu), níquel (Ni), rutênio (Ru), entre outros., colocados em uma câmara com fluxo constante de gás nobre em alta temperatura. Seguido da etapa de recozimento visando remover o oxido presente na superfície, aumentar o tamanho dos grãos e para remover resíduos do ar, sucessivamente os gases metano e hidrogênio são bombeados e aquecido a temperaturas (~1000 °C) ao interior da câmara de deposição atingindo o substrato por um determinado tempo.

Inicialmente acontece as reações de difusão das moléculas gasosas, seguido da adsorção do precursor em fase de vapor sobre um substrato, continuando com a difusão do precursor no substrato, logo acontece as reações (nucleação e crescimento) na superfície do substrato, obtendo-se a formação do filme de grafeno (SHIN; DRESSELHAUS; KONG, 2014; SEEKAEW et al., 2019), finalmente, o fornecimento de gás hidrocarboneto é interrompido e a câmara é resfriada até a temperatura ambiente.

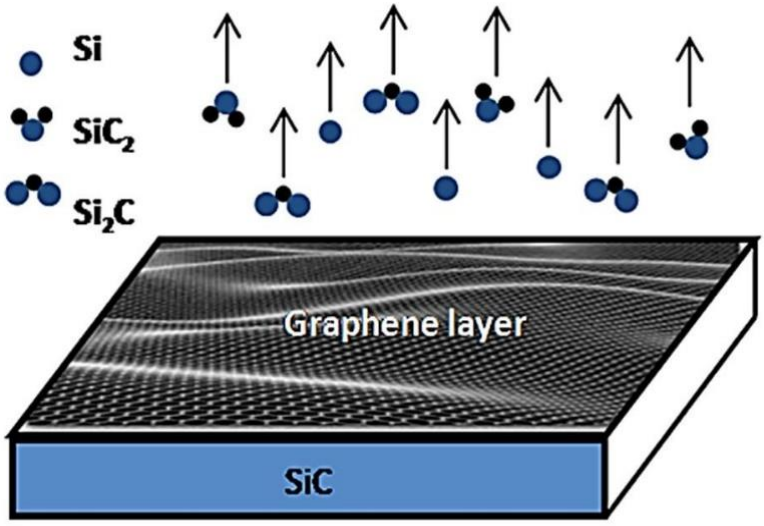
3.3.2.2 *Crescimento epitaxial*

O processo que consiste em submeter um cristal de carbeto de silício (SiC) a temperaturas elevadas de modo que os átomos de silício localizados na superfície do cristal sejam retirados e átomos de carbono organizem-se formando estruturas grafíticas, o crescimento é alcançado aquecendo (SiC) a altas temperaturas 1300 a 1800 °C em um ultra

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

alto vácuo ou sob uma atmosfera inerte, normalmente em um forno de indução de radiofrequência (IBRAHIM; RUMMELI, 2013; WYPYCH, 2019). À medida que o silício sublima (temperatura de 1500 °C), novas camadas de grafeno são obtidas e vão se sobrepondo, de forma que a quantidade de camadas empilhadas e o tamanho de rede depende da estrutura do mineral e das condições do processo (PENKOV, 2020).

Figura 8 - Crescimento de grafeno epitaxial em pastilha de carbeto de silício por sublimação de átomos de silício.



Fonte: MISHRA *et al*., 2016.

3.4 SUPORTES CATALÍTICOS A BASE DE ESTRUTURAS DE GRAFENO

As abordagens eletroquímicas através da eletrólise da água (separação do hidrogênio e oxigênio) conseguem oferecer alta aplicabilidade e flexibilidade na produção de hidrogênio como combustível. O principal desafio na produção de hidrogênio através deste método baseia-se no alto potencial da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), bem como pela baixa taxa de produção de hidrogênio, no entanto, recentes estudos no desenvolvimento de materiais a base de grafeno mostram perspectivas interessantes para este campo (HUANG, e col., 2019).

Considera-se o grafeno 2D é um suporte ideal para dispersar outros materiais ativos na RDH, devido às suas grandes áreas superficiais específicas e robustez para o desenvolvimento de eletrocatalisadores híbridos. O grafeno pode não apenas controlar a morfologia e a microestrutura do material ativo para expor mais sítios eletroativos, mas também gerar fortes efeitos de acoplamento sinérgico que promovem a cinética de RDH (HUANG, e col., 2019, CHEN; ZHAO; SUN, 2020).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Em geral, os catalisadores HER à base de grafeno têm três méritos estruturais distintos, incluindo (HUANG, e col., 2019):

1. Grande área de superfície para transporte rápido de eletrólitos para os centros ativos,
2. alta condutividade elétrica para garantir uma cinética de reação catalítica rápida e.,
3. boa estabilidade química para manter a estrutura do catalisador sob condições eletrocatalíticas severas.

Além disso, estudos teóricos e experimentais mostraram que tanto a atividade quanto a vida útil dos catalisadores RDH são fortemente dependentes de sua composição, morfologia e estrutura. De outro ponto de vista, a maioria dos eletrocatalisadores 2D puros apresentam baixa densidade de sítios ativos e/ou baixa condutividade elétrica, e recentes estratégias de otimização eficientes como a dopagem de heteroátomos, já são propostas para eletrocatalisadores 2D para alcançar atividades catalíticas mais altas (CHEN; ZHAO; SUN, 2020).

3.5 PILHAS E REAPROVEITAMENTO

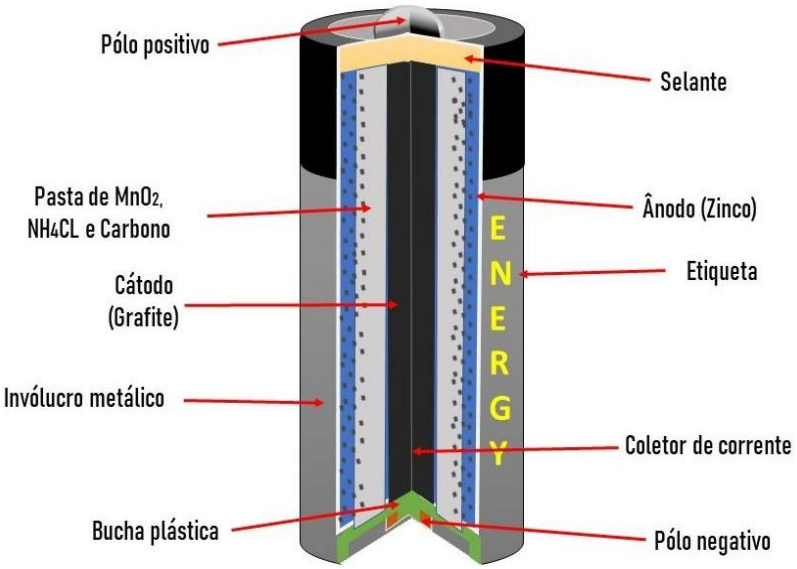
Células eletroquímicas como as pilhas conseguem converter energia química diretamente em energia elétrica, por reações de oxidação-redução as quais envolvem a transferência de elétrons dos materiais que se oxidam para os materiais que se reduzem através do circuito elétrico. A célula da pilha cilíndrica é conformada pelo ânodo onde ocorre o processo de oxidação, o cátodo é reduzido no processo químico e o eletrólito (condutor iônico) (MICHELINI, 2017; BEARD, 2019).

A bateria primária cilíndrica é uma fonte leve, conveniente e geralmente barata de energia embalada para dispositivos eletrônicos e elétricos. Apresenta vantagens tais como, boa vida útil, alta densidade de energia a taxas de descarga baixas a moderadas, pouca ou nenhuma manutenção e facilidade de uso (BEARD, 2019).

A pilha é constituída por um cátodo de carbono (C) em contato com uma pasta de dióxido de manganês com um eletrólito ácido, encerrado em um estojo de zinco (Zn) que serve como ânodo, e por outros constituintes apresentados na Figura 9 (DEHGHANI-SANIJ, e col., 2019).

Figura 9 – Representação dos componentes da pilha de Carbono e Zinco, formato cilíndrico, tipo AA.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: Autor.

3.5.1 Processo de Abertura da Pilha, Riscos e Cuidados.

Os protocolos de abertura e desmontagem das baterias devem ser cuidadosamente projetados para evitar danos e contaminação da célula que possam influenciar a interpretação dos dados durante as análises experimentais. Em contrapartida, podem contribuir para preservar a qualidade do material recuperado e também possam promover processos de reciclagem mais seguros (CERDAS, FELIPE, e col., 2017).

Antes do processo de abertura, são considerados principalmente três fatores (WILLIARD, e col., 2011).

1. Determinar as condições atmosféricas onde a célula será aberta, sendo necessário escolher o ambiente de desmontagem correto não apenas para garantir a segurança, mas também para preservar o estado de falha da célula;

2. Considerar a composição química da bateria, a qual devem ser conhecidas para evitar risco de saúde e facilitar a eficiente resposta em caso de acidentes e

3. por último, o nível de carga residual da bateria, para evitar curto circuito na pilha

O ambiente de desmontagem para a maioria das baterias comerciais pode ser avaliado através do fluxograma, Figura 10, esta metodologia começa analisando se os eletrodos das baterias ou pilhas apresentam oxido de metal de lítio na composição

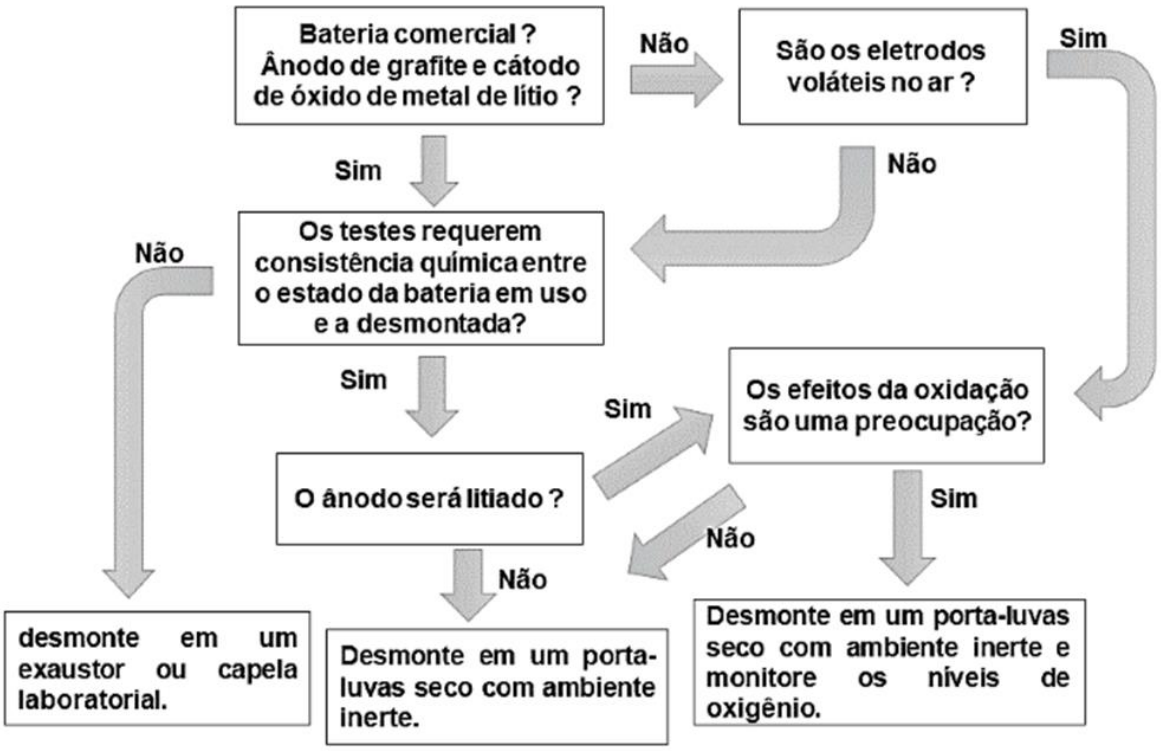
Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

(reatividade ou volatilidade nas condições normais) (WILLIARD, e col., 2011).

Em um primeiro cenário, se os eletrodos não apresentam oxido de metal de lítio, mas foram voláteis no ar e, os efeitos de oxidação foram uma preocupação, o ambiente adequado para a desmontagem da bateria seria numa porta-luvas (*glove-boxe*) seca com ambiente inerte e com monitoramento dos níveis de oxigênio.

Em um segundo cenário, se a composição dos eletrodos não tiver oxido de metal de lítio e, os eletrodos não foram voláteis no ar e, simultaneamente, os testes não requerem um alto grau de consistência química o processo de abertura pode ser realizado em um exaustor ou capela do laboratório em atmosfera normal.

Figura 10 - Fluxograma para determinar o ambiente de desmontagem das pilhas ou baterias para análises posteriores.



Fonte: WILLIARD, e col., 2011.

A desmontagem para baterias voláteis e de íon-lítio, são realizadas em um porta-luvas (*Glove-boxe*) em um ambiente contendo uma atmosfera de gás inerte com conteúdo de oxigênio e água mantido abaixo de $5\ ppm$, adequado para a maioria dos processos de abertura das baterias. O gás Argônio (Ar) de alta pureza, é utilizado normalmente, pois os materiais dos eletrodos podem ser excessivamente reativos (WILLIARD, e col., 2011).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

As baterias podem ser simplesmente descarregadas em escala de laboratório de diversas formas, por exemplo, com um circuito elétrico, submersas em solução salina ou colocadas em um recipiente de aço inoxidável com aparas de aço inoxidável, etc., impedindo o risco de segurança relacionado ao curto-circuito e aquecimento térmico da bateria (SOMMERVILLE, e col., 2020).

As baterias de $(Zn - C)$ não contêm elementos químicos a base de lítio, nem eletrodos voláteis no ar. Entretanto, o manuseio das pilhas durante a abertura mecânica das mesmas é realizado utilizando-se todos os EPIs necessários.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

A caracterização do material é de grande importância para fornecer informações do tipo, cristalográfica, composição química, forma e distribuição das fases do material, entre outras informações.

3.6.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raio X (DRX) consegue identificar fases cristalinas que integram o material analisado, devido a que cada solido cristalino apresenta um padrão de difração característico, também é possível através da técnica medir as propriedades estruturais das fases cristalinas, por exemplo, o estado de deformação, a composição da fase, orientação, tamanho de grão e a medida de defeitos na estrutura (DAMINELLI, 2019).

O fenômeno da difração acontece quando uma onda encontra uma série de obstáculos separados de forma regular que inicialmente conseguem dispersar a onda e, ao mesmo tempo, possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. A difração é uma consequência de relações de fase especifica estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos (DAMINELLI, 2019).

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com pequenos comprimentos de onda e altas energias. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

O DRX é um método de análise não destrutivo e considerado uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. O princípio

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

físico envolvido é a combinação de dois fenômenos: o espalhamento do feixe de Raios X incidente e a interferência entre as ondas espalhadas pelos planos cristalinos (Figura 11).

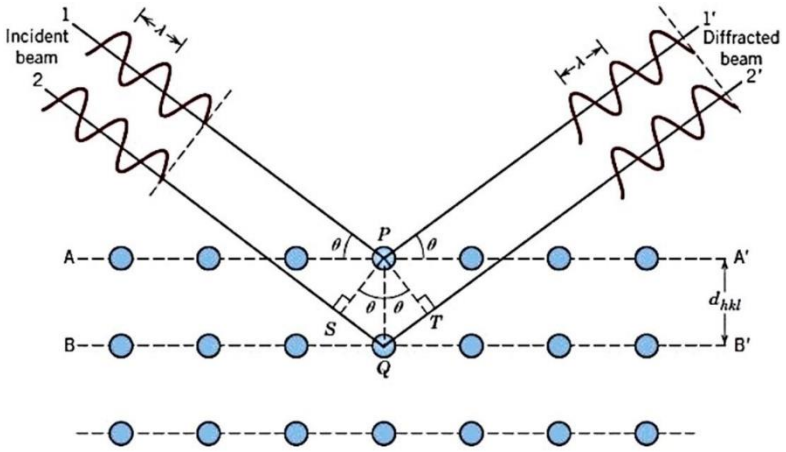
A condição necessária para obter um máximo de difração é dada pela Lei de Bragg que estabelece (DAMINELLI, 2019):

$$2d_{(hkl)} \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$

Sendo “n” a ordem da reflexão, $d_{(hkl)}$ o espaçamento interplanar, λ o comprimento de onda, θ o ângulo de incidência do feixe de raios X e (h,k,l) representam os índices de Miller.

A lei de Bragg é uma condição necessária para a difração por cristais reais, mas não é uma condição suficiente, pois especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados apenas nos vértices da célula. Caso a Lei de Bragg não seja satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva e será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2013)

Figura 11 – Difração de raio-X por planos de átomos



Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

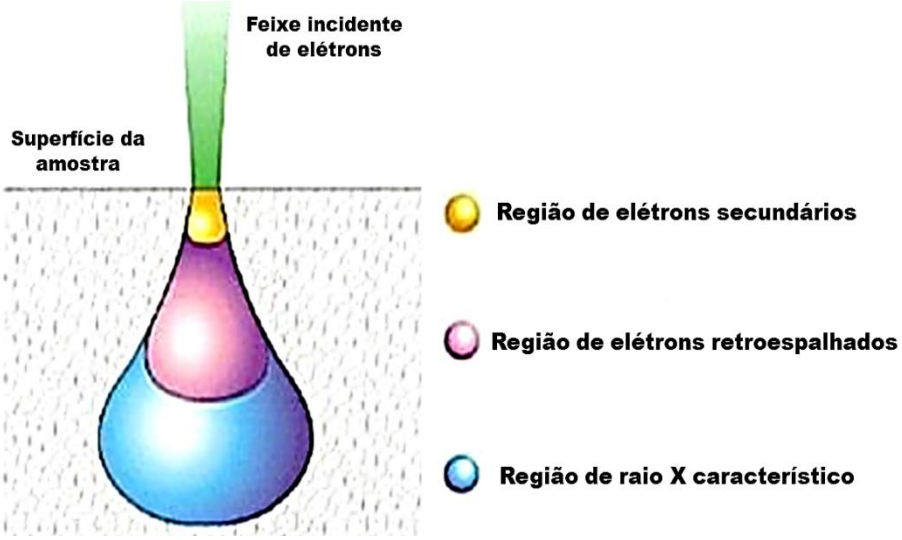
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O objetivo da técnica é conhecer a morfologia do material analisado. Esta técnica consiste na análise dos elétrons retro espalhados os quais colidem de forma elástica com os átomos superficiais da amostra (Figura 12) e em sequência com os elétrons secundários emitidos por colisões inelásticas entre os elétrons primários e os átomos da amostra. Através dos elétrons secundários se consegue imagens da morfologia da amostra, por meio dos elétrons retro espalhados se atinge informação qualitativa da composição do material e por entre, os fótons de raios X emitidos tem-se a composição química do material

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

(DAMINELLI, 2019).

Figura 12 – Ilustração do volume de interação e localização dos sinais emitidos pela amostra. A forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra.



Fonte: (DAMINELLI, 2019).

3.6.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR)

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, a radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman, as moléculas apresentam vibrações normais e estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção (CANEVAROLO, 2004).

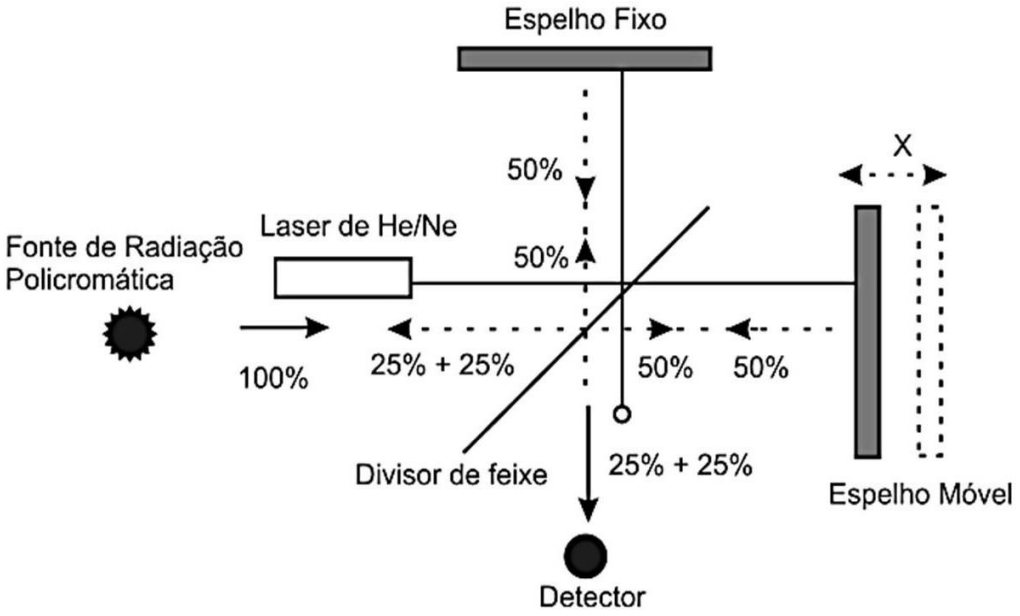
A absorbância infravermelha de uma vibração molecular obedece à lei de *Beer-Lambert*. Isso significa que a espectroscopia FTIR, se devidamente calibrada, é uma técnica quantitativa. Conforme a seguinte relação (PEAK, 2005):

$$\mathrm{A} = \varepsilon \mathrm{bC}$$

Onde A é a absorbância, ϵ é o coeficiente de absorção molar, b é a espessura da amostra (ou caminho) e C é a concentração da molécula na amostra. Observe que ϵ é específico para uma determinada vibração e que A é normalmente relatado como altura do pico ou absorbância integrada de um pico ajustado (PEAK, 2005).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Figura 13 - Esquema óptico de um espectrômetro FTIR



Fonte: (CANEVAROLO, 2004)

O espectrômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. O princípio de funcionamento do equipamento é representado na Figura 13.

O feixe IR (cônico) que incide em um espelho côncavo é convertido em raios paralelos cilíndricos e dirigido a um divisor de feixe, de área circular, posicionado a um ângulo de incidência especifico, que divide o feixe paralelo em duas partes similares, a primeira metade refletindo na direção perpendicular à incidência em direção a um espelho plano fixo, e a outra metade transmitindo na direção de incidência a um espelho plano móvel (CANEVAROLO, 2004).

A espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) permite identificar a categoria de funcionalidade do oxigênio e as configurações das ligações no óxido de grafeno e seus derivados (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

3.6.4 Analises termo gravimétrica (TGA)

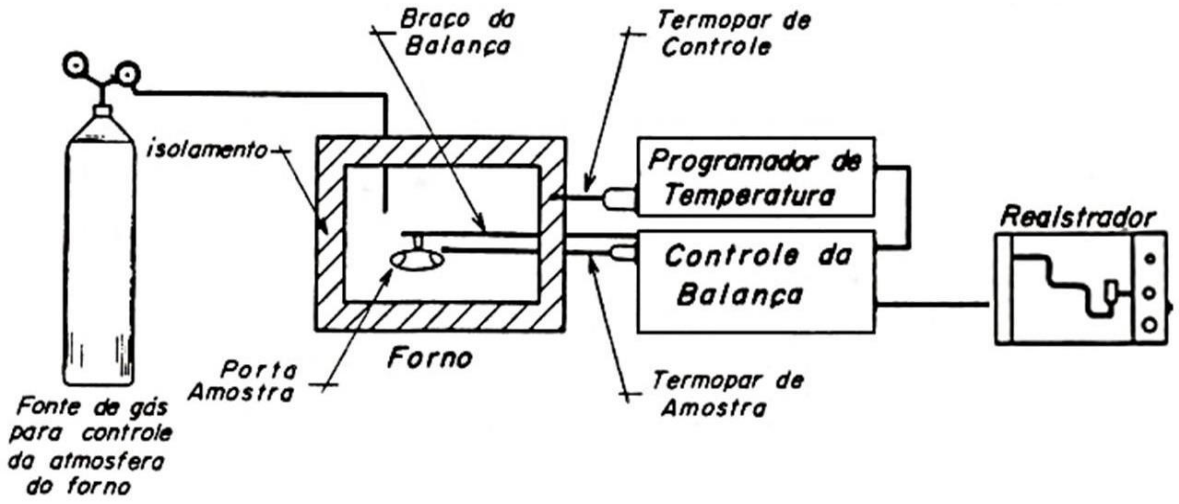
A análise termo gravimétrica (TG), é a técnica termoanalitica que acompanha a variação (perda ou ganho) da massa da amostra em função do tempo ou da temperatura. Consegue-se obter da técnica a temperatura em que inicia a decomposição da massa das amostras, a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa e constante, o acompanhamento de reações de desidratação, decomposição, oxidação,

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

combustão, etc.

O equipamento de análises termo gravimétrica está conformado basicamente pela balança. A termo balança é um instrumento que permite a pesagem continua de uma amostra em função da temperatura. Os principais componentes da termobalança são: a balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle de atmosfera do forno. Figura 14, (DENARI, CAVALHEIRO, 2012).

Figura 14 – Diagrama de um equipamento para análises termo gravimétrica (TGA)



Fonte: (DENARI, CAVALHEIRO, 2012).

4 METODOLOGIA

O presente método se baseou na preparação de óxido de grafeno a partir de hastes de grafite de pilhas descartadas pela rota verde de esfoliação eletroquímica, utilizando o ácido cítrico como reagente não tóxico para a saúde humana e o meio ambiente. As amostras obtidas são caracterizadas por diferentes técnicas, com a finalidade de verificar as propriedades para aplicações em suportes catalíticos.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

4.1 ETAPA 1. OBTENÇÃO DOS BASTÕES DE GRAFITE

No início foi verificado o estado de carga das pilhas sendo descarregadas primeiramente para evitar possíveis fugas térmicas ou curto circuito na pilha.

Na abertura manual da pilha, o processo foi realizado na capela onde se retirou a capa metálica externa, os lacres dos polos positivo e negativo, o invólucro metálico interno e a camada de papelão com auxílio de um alicate de bico fino. Foi retirado o bastão de grafite fazendo um movimento parafuso, em seguida se realizou o tratamento de limpeza com uma bucha e por último, os eletrodos de grafite foram deixados numa solução de ácido cítrico por 24 horas continuas. Figura 15a.

4.2 ETAPA 2. ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA

Foram utilizados dos eletrodos de grafite como cátodo e ânodo em uma célula eletrolítica, separados a dois centímetros de distância respectivamente, submersos em soluções com concentração de 0,5; 1,0 e 1,5 mol L^{-1} de ácido cítrico e água ultra pura, tipo I (Milli-Q®, temperatura ambiente), usado como eletrólito nas diversas amostras, o volume de solução utilizada foi de 60 ml por esfoliação.

Se utilizou uma alimentação de tensão continua, modelo MCP M10-AD370. Figura 15b, como fonte elétrica, o potencial elétrico durante o processo foi 10 V, a tensão aplicada foi mantida constante durante todos os processos de esfoliação com as diferentes concentrações do ácido.

Posteriormente o material esfoliado, passou por um processo de sonicação no sonicador de ponteira ultrassônico por um tempo de 40 minutos, ajustada ao (90%) da potência do equipamento, Figura 15c. Em seguida a suspensão resultante foi colocada em tubos para centrífuga, tipo Falcon de 15 ml e, se realizou o processo de centrifugação (na centrifuga clínica centribio 80-2B Digital), Figura 15.d, por um tempo de 60 minutos com velocidade de 3800 rpm.

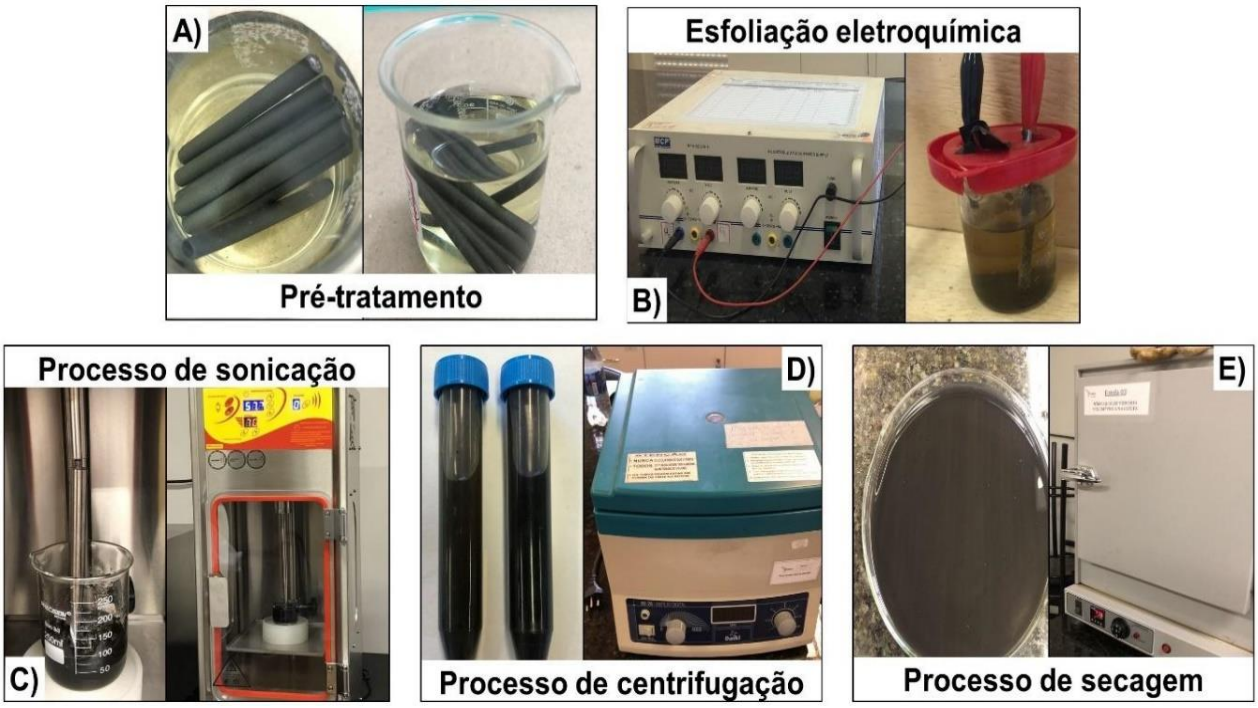
Após o término do processo o material depositado no fundo, foi separado da solução, e seguidamente foi realizado o processo de lavagem do material, o tubo com o material foi preenchido com água ultra pura e colocado na centrífuga por 30 minutos a velocidade de 3800 rpm, o processo de lavagem foi realizado de três a cinco vezes nas mesmas condições e parâmetros.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

A secagem da amostra foi realizada na estufa, Figura 15e, o material da centrífuga foi colocado em diversas placas de Petri de vidro e logo introduzidas à estufa, no começo foi configurado o processo para 15 horas na temperatura de 60 °C, no entanto, no final foram deixadas as amostras na temperatura de 145 °C com o fim de retirar o ácido restante da amostra.

Por último o material foi retirado das placas e guardado em diversos micro tubos de laboratório.

Figura 15 – Fotografias do processo e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso no laboratório da UNILA.



Fonte: Autor.

4.4 METODOLOGIA DO PROCESSO

O material foi caracterizado utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e analises termogravimétrica (TGA).

Através do difratômetro (*PANanalytical empyrean)*, Laboratório da UNILA, foi possível realizar o ensaio de difração de raio-X (DRX). O equipamento foi operado com fonte de radiação CuKα (λ = 1,54,060 Å), a tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, no

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

intervalo de 2θ entre 5 e 110 graus com passo angular de 0,026°e tempo de contagem por passo de 36,46s.

A morfologia dos grafites esfoliados no presente trabalho foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio modelo Zeiss EVO-MA10 operando a 20.00 kV com corrente de feixe a 30 μA.

Através do espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e matriz de diodos, *(empresa PerkinElmer*), realizou-se uma varredura na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução da varredura de 4 cm^{-1}.

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) foram executadas em um Analisador Térmico Simultâneo da empresa *PerkinElmer*, modelo STA-8000, no intervalo de temperatura entre 25 - 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 30 °C cm^{-1} e fluxo de 50 ml min^{-1} de nitrogênio, utilizou-se de 8 a 10 mg de massa do grafite esfoliado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção será discutido as análises físicas observadas durante o

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

processo de esfoliação eletroquímica e as análises químicas obtidas pelas diversas técnicas de caracterização utilizadas ao longo do trabalho de conclusão de curso.

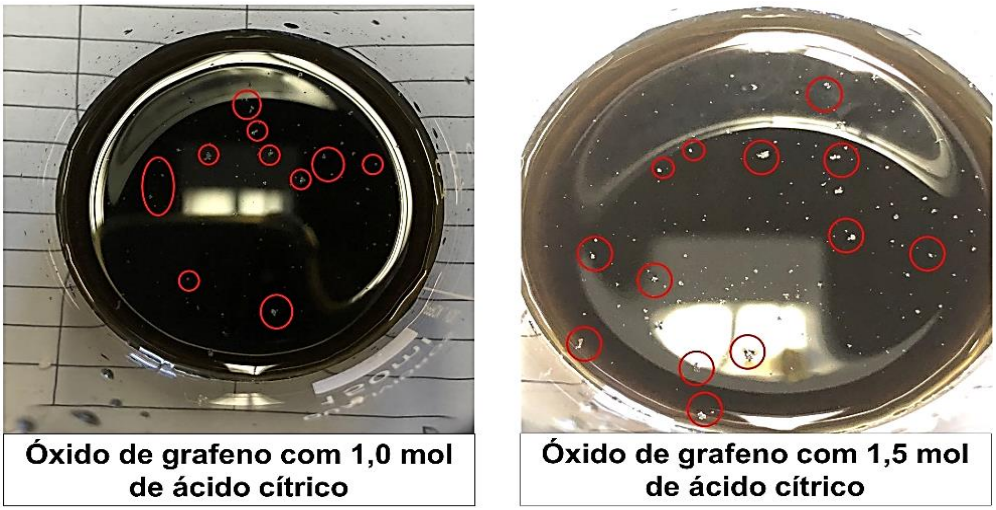
5.1 CARACTERIZAÇÃO FISICA DAS AMOSTRAS DURANTE O PROCESSO DE SÍNTESES

Durante o início do processo de esfoliação observa-se a formação de bolhas ao redor dos eletrodos e a explosão das mesmas em contando com a solução eletrolítica, referente ao processo de oxidação do eletrodo.

A solução é inicialmente incolor, porém acontece escurecimento com o tempo de esfoliação devido à delaminação de pequenas partículas do material do eletrodo de trabalho para o eletrólito. Além disso, durante o processo de esfoliação com ácido cítrico foi possível observar que após 8 horas da esfoliação, a solução estava a temperaturas próximas de 45°C.

O processo de esfoliação com 1,0 e 1,5 mol L^{-1} de ácido cítrico mostraram formação de precipitados na superfície da solução após oito horas de esfoliação, Figura 16. Acredita-se que este fenômeno aconteça pela evaporação lenta do solvente ocasionando a supersaturação do ácido cítrico formando núcleos e crescimento dos mesmos (KALAIMANI, *e* col., 2019, NEMDILI, *e* col., 2016), este resultado é coerente com a diminuição do volume da solução sendo principalmente 60 ml e no final de cerca de 55 ml.

Figura 16 – Formação de precipitados na superfície da solução após oito horas de esfoliação eletroquímica.



Fonte: Autor.

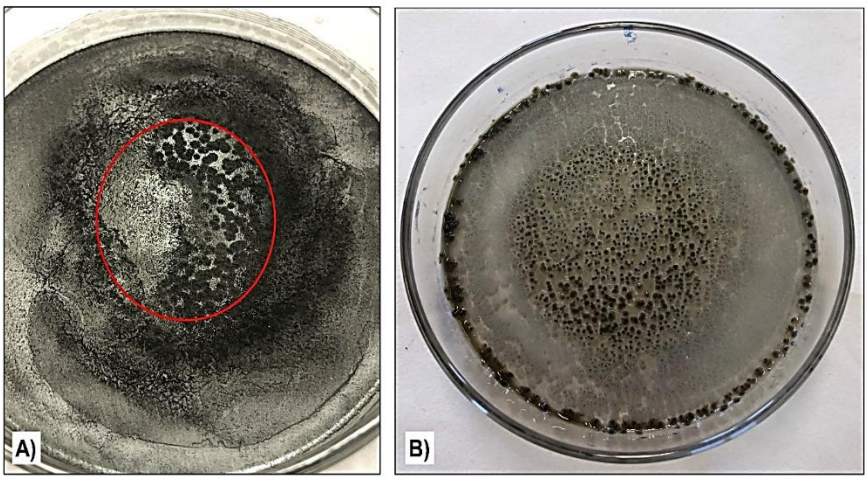
Após a centrifugação e a primeira separação do material com relação à solução, o material foi colocado em vidrarias de Petri e levado à estufa por 15 horas numa

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

temperatura de 60 °C, do mesmo modo a solução separada passou por um processo de secagem.

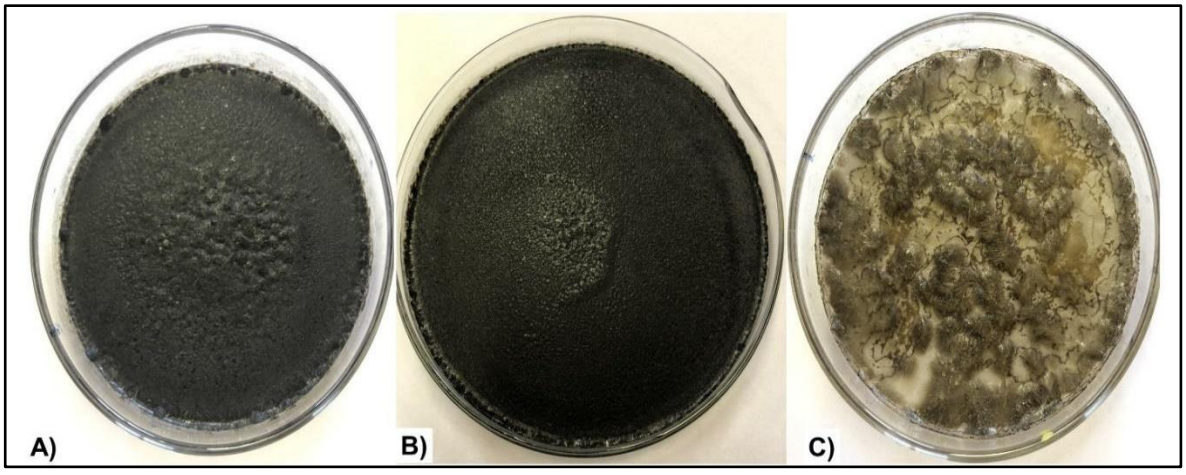
Percebe-se na Figura 17, 18 e 19 a nucleação e formação de estruturas que se espalham radicalmente a partir do núcleo (microestrutura tipo esferulito) para as concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 mol L^{-1}. Isto indica visualmente a existência de ácido cítrico residual nas amostras de grafite esfoliado com diferentes concentrações do ácido, para verificar se as estruturas formadas são do ácido cítrico residual foi realizado a técnica de difração de raio-X nessas amostras.

Figura 17 – Amostras de grafite esfoliadas com 0,5 mol L^{-1} de ácido cítrico, retirada da estufa, temperatura de 60 °C / 15 horas, A) material separado, B) solução retirada dos tubos Falcon.



Fonte: Autor.

Figura 18 – Amostras de grafite esfoliadas com 1,0 mol L^{-1} de ácido cítrico, retiradas da estufa, temperatura de 60 °C / 15 horas, A) e B) material separado, C) solução retirada dos tubos Falcon

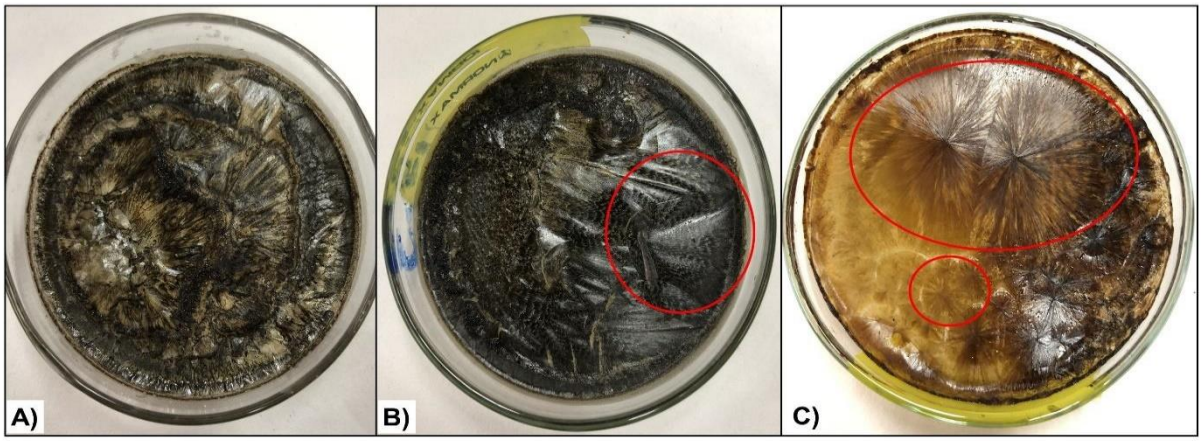


Fonte: Autor.

Figura 19 - Amostras de grafite esfoliadas com 1,5 mol L^{-1} de ácido cítrico, retiradas da estufa, temperatura

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

de 60 °C / 15 horas, A) e B) material separado, C) solução retirada dos tubos Falcon



Fonte: Autor.

Visualmente consegue observar um aumento no crescimento dos núcleos formados durante a secagem das amostras, esta relação de crescimento está em concordância com o aumento na concentração do ácido cítrico, ou seja, em concentrações maiores do ácido podem permanecer abundantes de restos de vestígios de íons que não reagiram facilitando a formação do cristal no processo se secagem (SINGH*, et al.*; 2020).

Para eliminar íons residuais foi necessário realizar várias lavagem do material com água Milli-Q e conjuntamente centrifugar o material com água ultra pura na centrífuga a velocidades próximas dos 3800 rpm por tempos de 30 minutos, este processo foi realizado 3 vezes para as concentrações de 0,5 e 1,0 mol L^{-1} de ácido, no caso da amostra com concentração de 1,5 mol L^{-1} de ácido foi necessário realizar cinco lavagem e centrifugas nos mesmos parâmetros já mencionados.

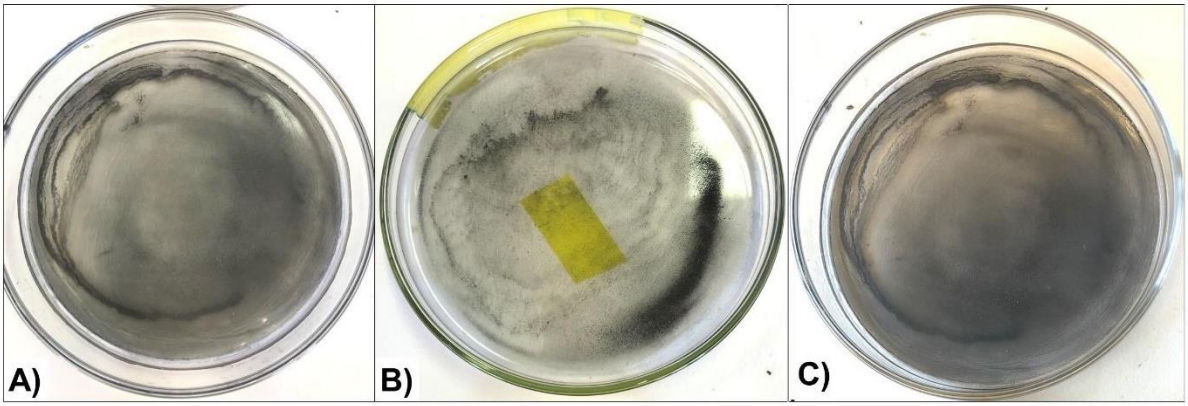
Por último foram colocadas as amostras a temperaturas de 145 °C e deixadas por 15 horas na estufa para a secagem das amostras, este processo foi realizada com o intuito de sublimar e decompor qualquer material restante do ácido cítrico e assim conseguir separar o material esfoliado do ácido.

É importante ressaltar que nas Figuras 17,18 e 19 todo material esfoliado foi colocado junto para a secagem, evidenciando na secagem a aglomeração das camadas de grafeno esfoliadas, o que pode influenciar ou modificar os resultados do processo de esfoliação, devido a que nos resultados das técnicas de caracterização pode aparecer o grafite como o único material obtido.

Partindo dessa hipótese foi realizado o processo de secagem em pequenas quantidades e em grande dispersão da placa de Petri. Figura 20.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Figura 20 - Amostras de grafite esfoliadas, temperatura de secagem 145 °C / 15 horas, A) com 0,5 mol L^{-1} de ácido cítrico, B) com 1,0 mol L^{-1} de ácido cítrico e C) com 1,5 mol L^{-1} de ácido cítrico.



Fonte: Autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

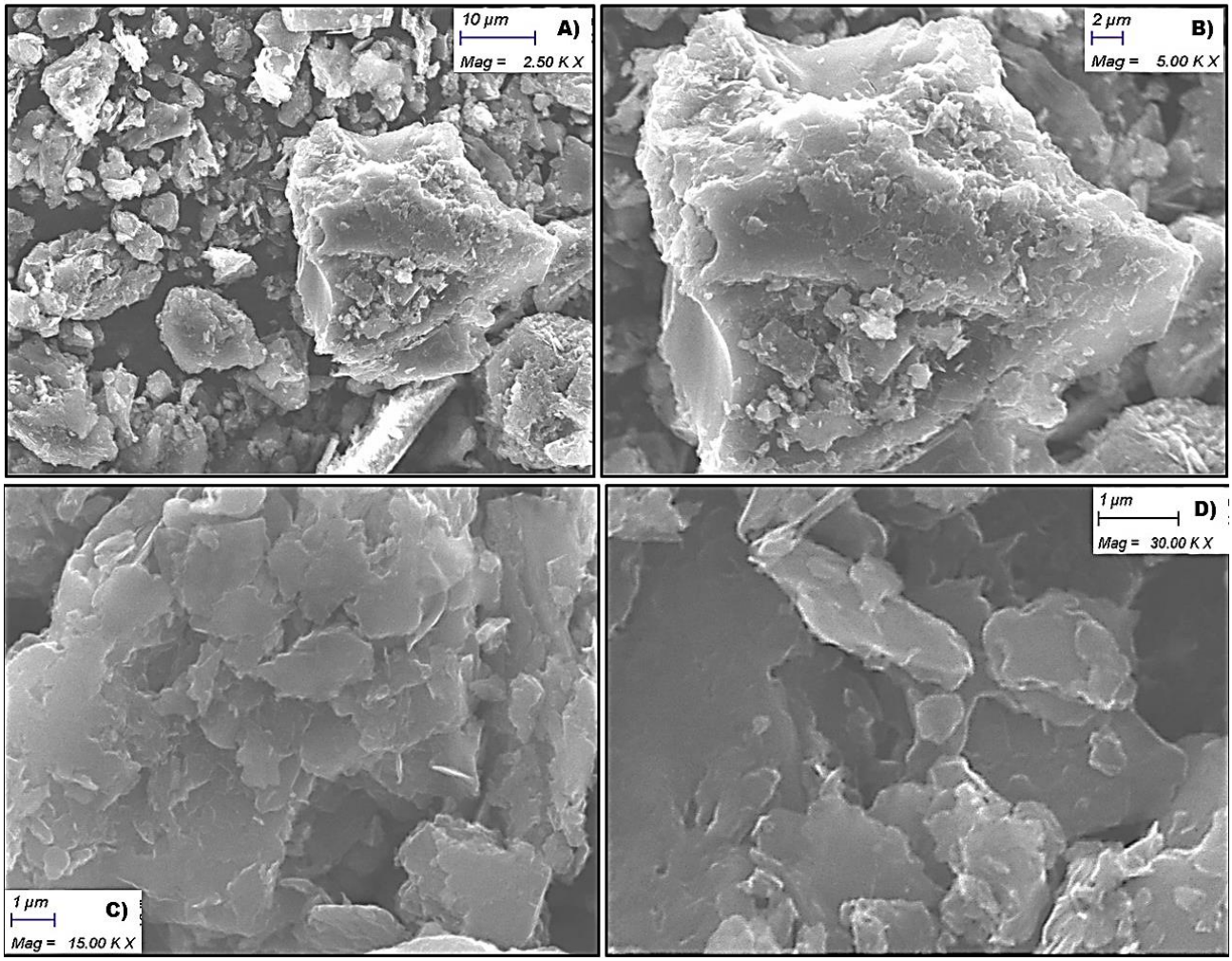
Através da caracterização das amostras procurou-se analisar o efeito da variação da concentração do ácido cítrico no processo de esfoliação e na produção de estruturas bidimensionais a base carbono, a partir deste momento, as amostras esfoliadas são nomeadas conforme a seguinte nomenclatura: GE/0,5 M-AC, fazendo referência ao grafite esfoliado com 0,5 mol L^{-1} de ácido cítrico; GE/1,0 M-AC, faz alusão ao grafite esfoliado com 1,0 mol L^{-1} de ácido cítrico e GE/1,5 M-AC, se refere ao grafite esfoliado com 1,5 mol L^{-1} de ácido cítrico.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação da morfologia do material esfoliado foi realizada por imagens obtidas através do (MEV). Figura 21, representação da micrografia da amostra GE/0,5 M-AC.

Figura 21 – MEV da amostra GE/0,5 M-AC

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: Autor.

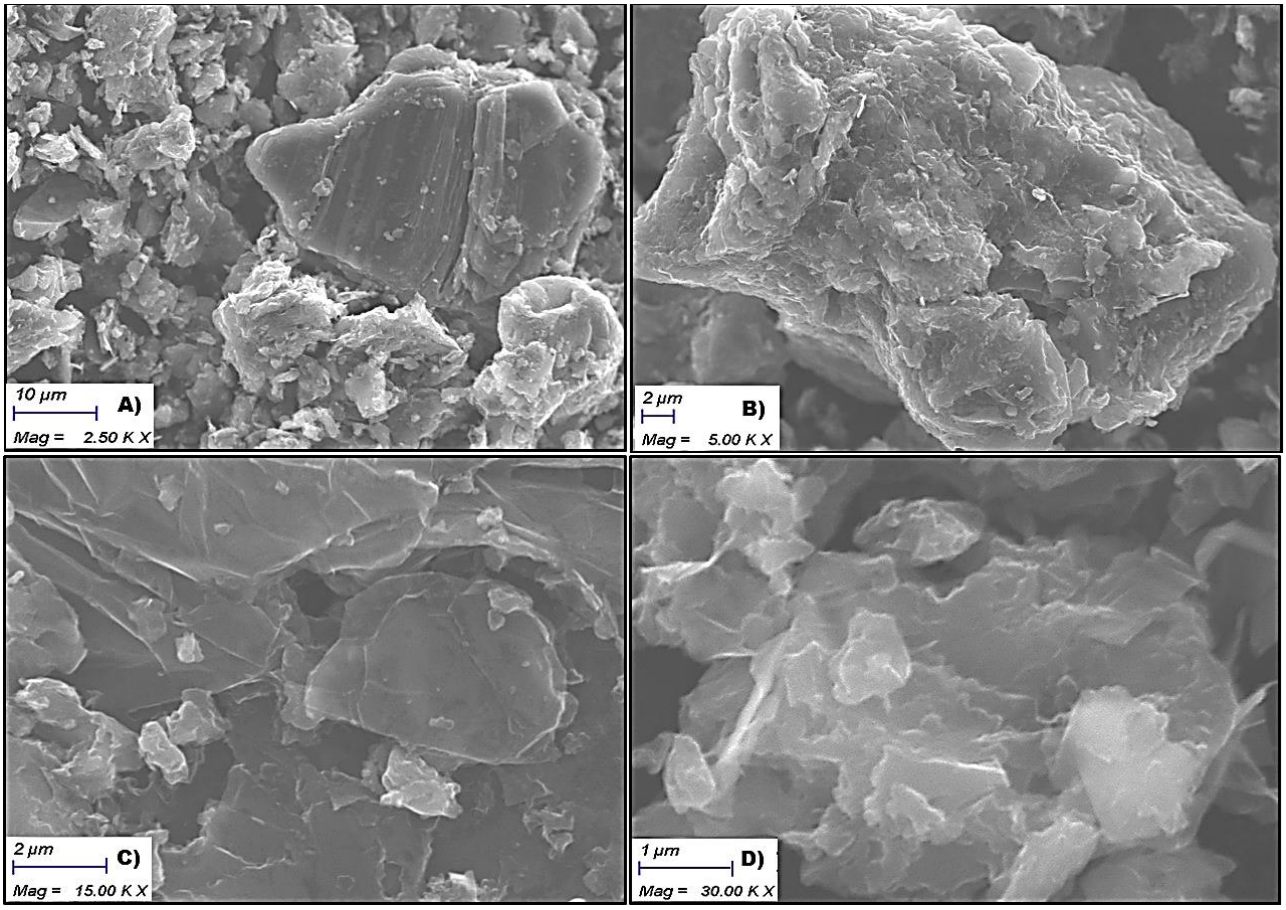
Inicialmente consegue identificar uma morfologia irregular e heterogênea, com tamanhos de partículas diferentes e pequenos agregados na imagem (A) com ampliação de 2.50 KX.

Do mesmo modo, ampliando a 5.00 KX a imagem (B), consegue-se observa o processo de oxidação incompleto na superfície da partícula, também é possível observar do lado esquerdo da partícula uma região côncava indicando que aconteceu a fragmentação da partícula do eletrodo de grafite antes de terminar o processo de esfoliação.

A Figura 21c com ampliação de 15.00 KX mostra regiões com decapeamento do material e irregularidades na superfície contribuídas ao processo de esfoliação incompleto, e com uma ampliação de 30.00 KX consegue-se visualizar partículas aglomeradas e camadas empilhadas incompletas do material esfoliado.

Figura 22 – MEV do grafite esfoliado com 1,0 mol L-1 de AC

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



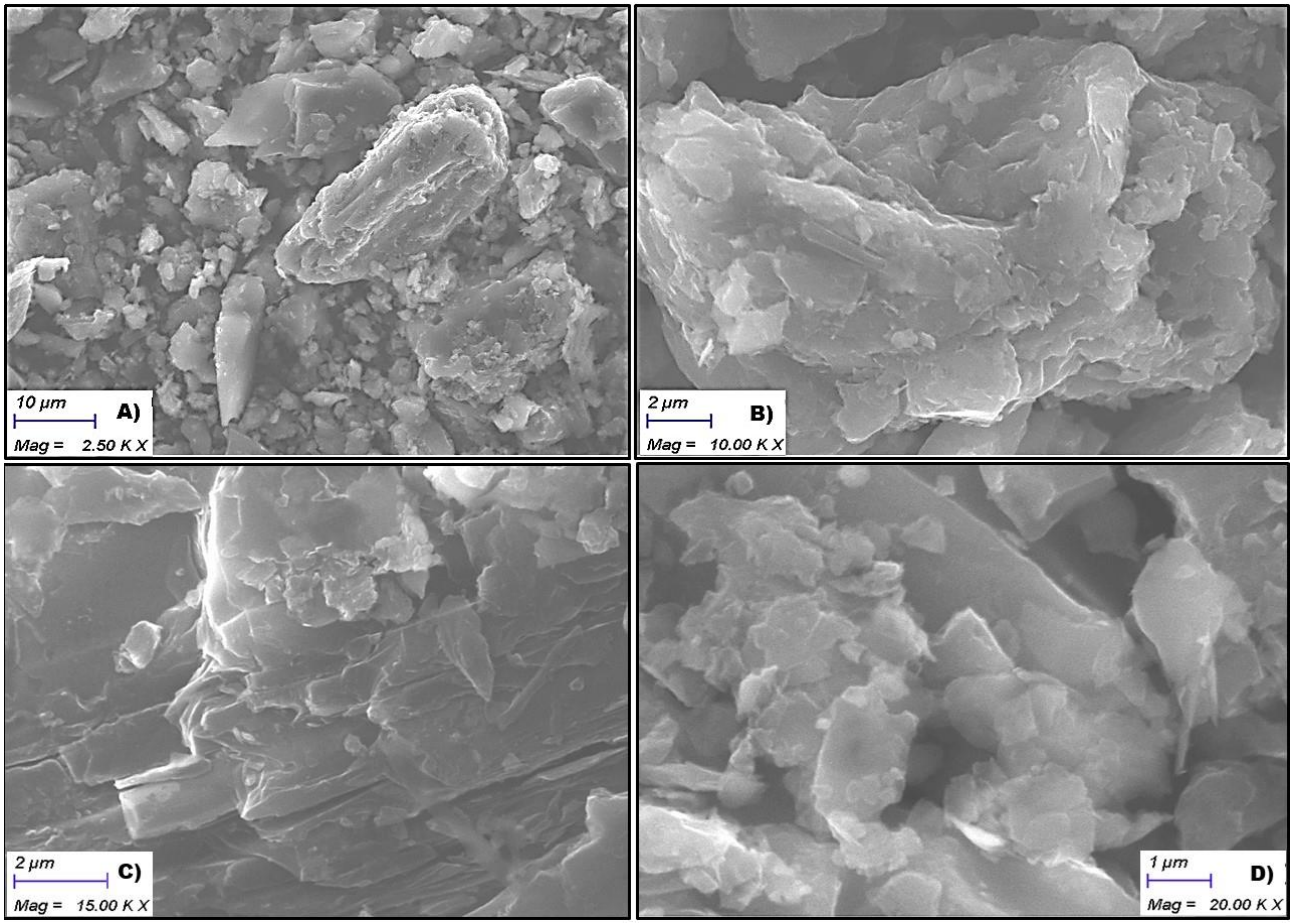
Fonte: Autor.

Os resultados do MEV da amostra GE/1,0 M-AC, são apresentados na Figura 22, na imagem (A) ampliação de 2.5 KX, aparentemente a morfologia das partículas é mais homogênea quando comparada com a morfologia da amostra GE/0,5 M-AC, ou seja, observa-se aglomerados e partículas de forma irregulares com distribuição de tamanhos mais homogêneo.

Analisando partículas maiores percebe-se linhas paralelas as quais são atribuídas a empilhamento de camadas ordenadas do grafite. Na imagem (B) da Figura 22, é possível observar a superfície rugosa da partícula, esta rugosidade evidencia um processo de oxidação mais homogêneo para concentrações de 1,0 mol L^{-1} do ácido cítrico, do mesmo modo, nas imagens (C) observa-se a delaminação do material esfoliado e, na imagem (D) o grafite esfoliado apresenta folhas de grafite semitransparente, finas e multicamadas confirmando a esfoliação parcial do material.

Figura 23 – MEV da amostra esfoliada com 1,5 mol L-1 de AC.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: Autor.

As micrografias da amostra GE/1,5 M-AC, Figura 23, apresentam na imagem (A) tamanhos de partículas variado e com morfologia irregular, estes resultados demonstra que o processo de oxidação ocorreu em diferentes graus, na imagem (B) observa-se a superfície rugosa e irregular de uma partícula, percebe-se o decapeamento da partícula.

Analisando outra região da amostra percebe-se (imagem C) a formação de fissuras ao longo da superfície do material indicando que aconteceu fragmentação do material, porém, se consegue observar regiões com multicamadas esfoliadas. Na imagem (D) com ampliação a 20.00 KX observam-se partículas e/ou multicamadas de forma irregular do material esfoliado.

Comparando as amostras através dos resultados do MEV percebe-se que o material com 1,0 M de ácido cítrico apresentou um processo de oxidação da superfície do material mais homogêneo quando comparada com as amostras esfoliadas com 0,5 e 1,5 mol de ácido cítrico.

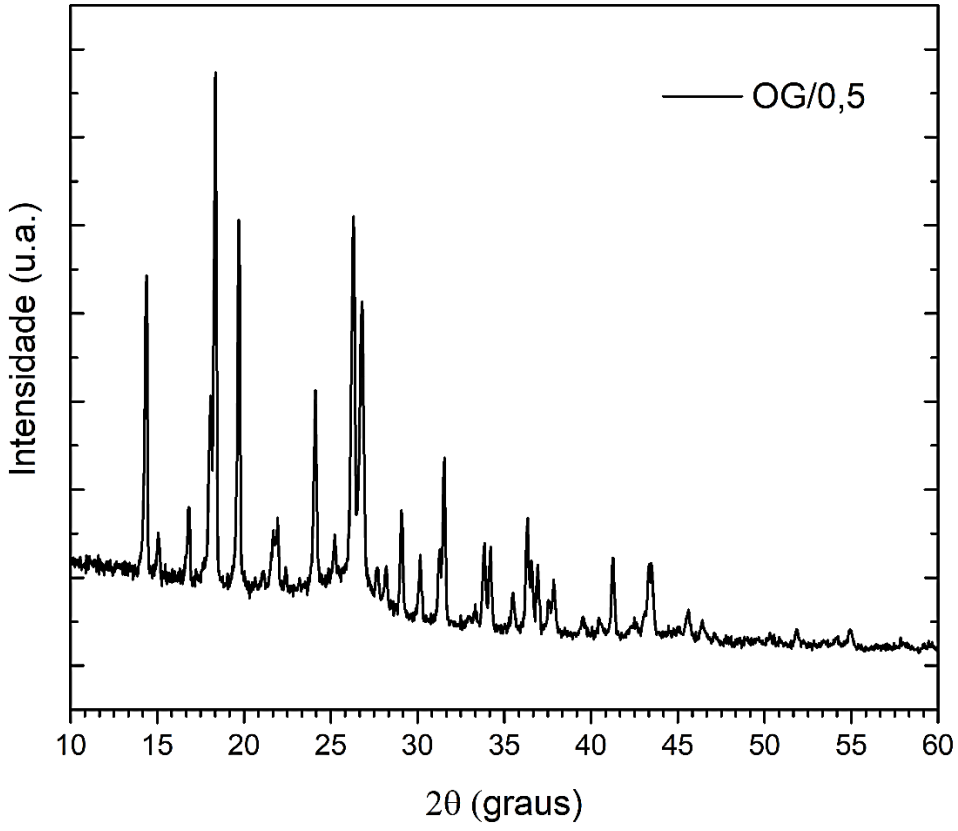
Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

5.2.2 Difração de raio X

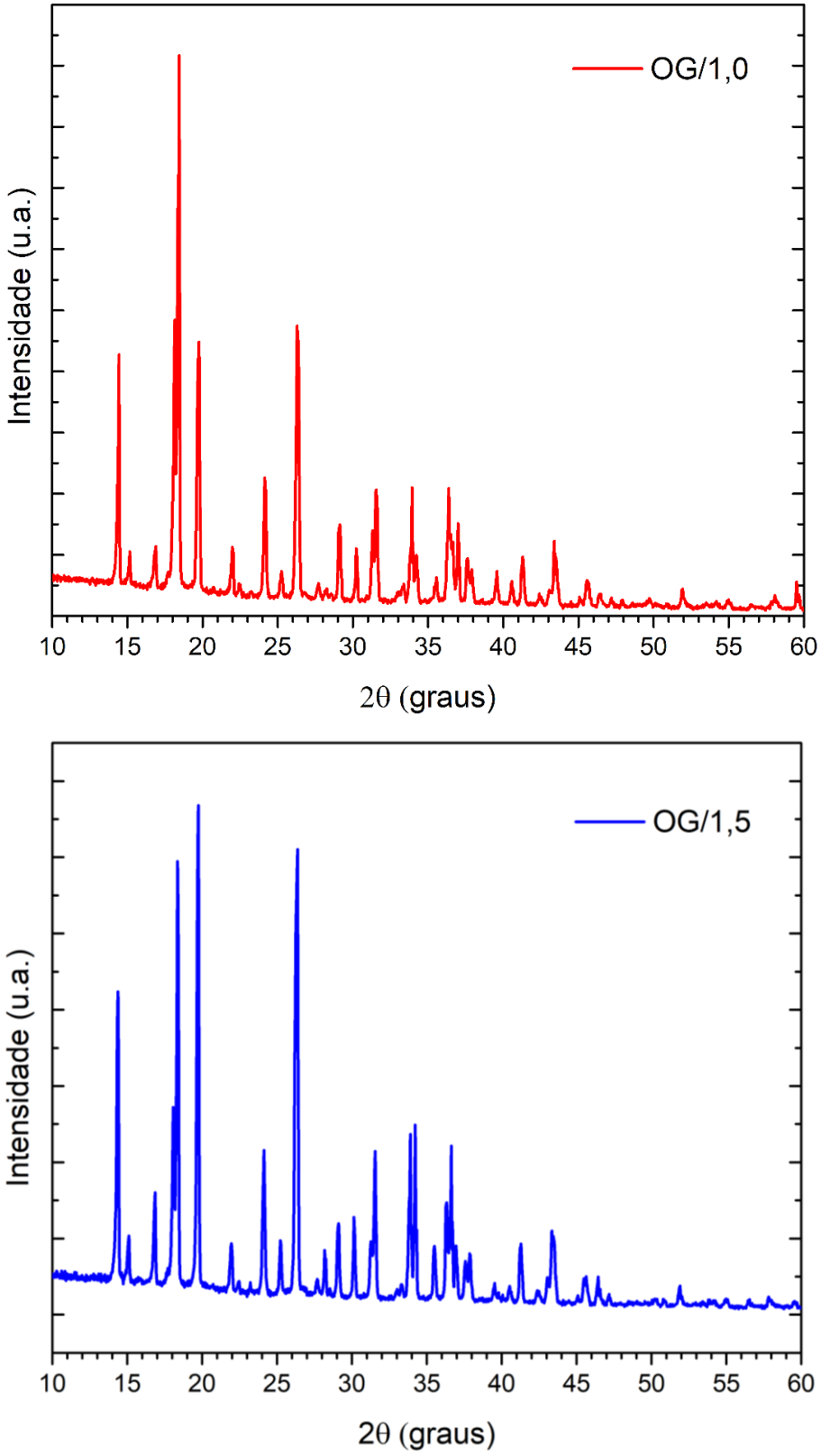
As amostras esfoliadas foram analisadas em forma de pó por difração de raio X, com o intuito de verificar as características estruturais do material. As curvas de difração de raio X das amostras de grafite esfoliado (GE) que foram secadas inicialmente a 60 °C, são apresentadas na Figura 24. A primeira intuição é que o material caracterizado não é grafite ou oxido de grafeno puro, são percebidos vários picos os quais foram identificados e associados com DRX da literatura do ácido cítrico anidro (ACA), Figura 26 (KALAIMANI et al., 2019).

Percebe-se na amostra de 0,5 mol L^{-1} de ácido (OG/0,5), a formação e alargamento do pico próximo ao ângulo de 26°, esse pico comparado com as outras amostras desaparece. É possível identificar picos do DRX, sendo os picos com alta definição nos ângulos (2θ) de cerca de 14,4°, 18,4°, 19,8°, 24,2°, 26,4° 31,5°, 33,9° e 36,3° para todas as amostras, (Identificação através do programa OriginPro 8.6).

Figura 24 – Curvas de difração de raio X, A) com 0,5 mol L-1 de ácido (ACA), B) com 1,0 mol L-1 de ácido (ACA), C) com 1,5 mol L-1 de ácido (ACA), com temperatura de secagem de 60 °C / 15 horas.



Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: Autor

Fazendo uma comparação dos difratogramas da Figura 24 e da Figura 26 percebem-se padrões de difração com picos característicos do ácido cítrico anidro (ACA) em todas as amostras da Figura 24. Conforme Kalaimani & colaboradores (2019), a cada ângulo mencionado é atribuído um plano cristalográfico específico conforme a DRX padrão

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

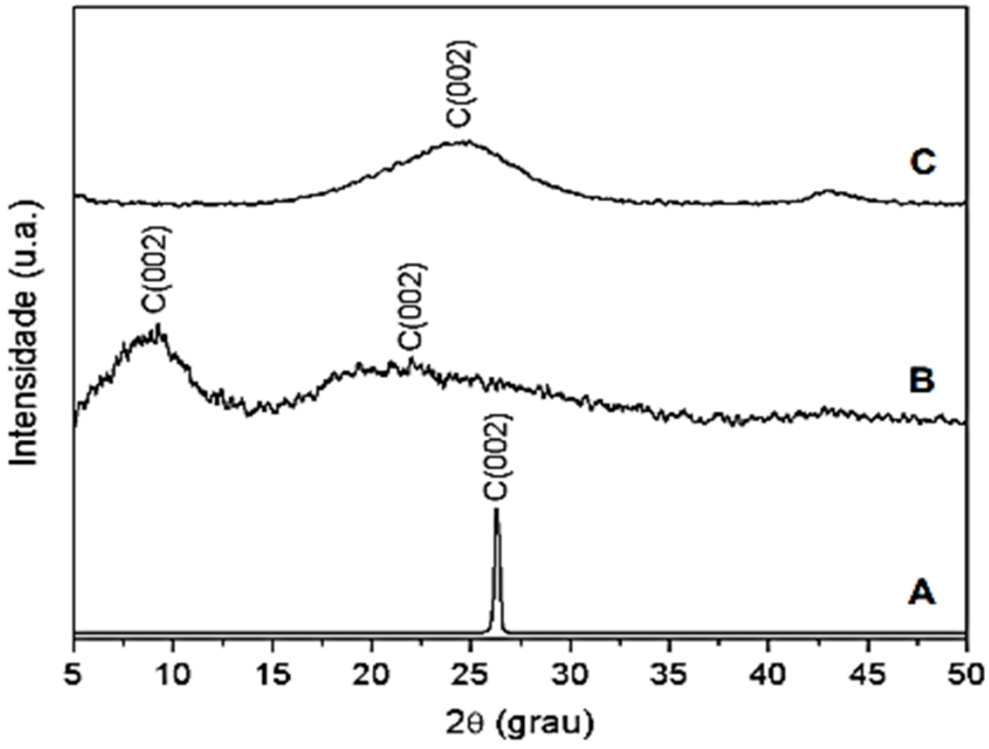
do ACA, sendo os planos cristalinos (-1 0 2), (-1 1 1), (1 0 2), (-3 1 2), (-1 1 3), (-4 0 1), (1 0 4) e (2 1 3), referentes aos picos mencionados anteriormente.

Cabe ressaltar que foram mencionados os picos de maior incidência, no entanto, pode-se observar outros picos que também são característicos do difratogramas do ácido cítrico, Figura 26.

Do mesmo modo, observa-se na Figura 24, um pico muito intenso no ângulo (26°) característico do grafite, nas amostras do GE/0,5 M-AC, GE/1,0 M-AC e no GE/1,5 M-AC, indicando que o material obtido na esfoliação pode ser grafite. Entretanto, este pico também é característico do ácido cítrico, estes resultados apresentados dificultam a análises no momento de identificar o material de interesse, a principal causa pode estar relacionada ao excesso residual de ácido cítrico nas amostras.

Analisando os outros picos das amostras produzidas e comparando com o DRX padrão do oxido de grafeno da Figura 25b, observa-se que as amostras não apresentam picos característico do óxido de grafeno próximo do ângulo de 11 ° (sendo um pico intenso) e um pico alargado de menor intensidade no ângulo de 26 ° (BAN, *et al.,* 2012).

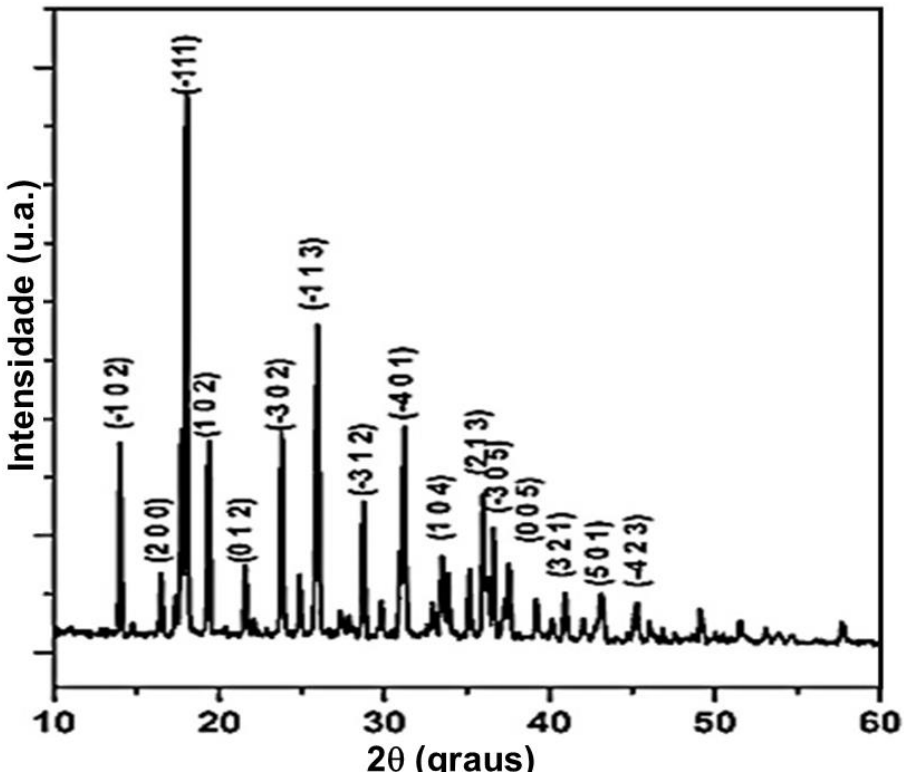
Figura 25 - Padrão de difração de raio X (DRX), A) Grafite, B) do óxido de grafeno e C) grafeno.



Fonte: (CORDEIRO, 2018)

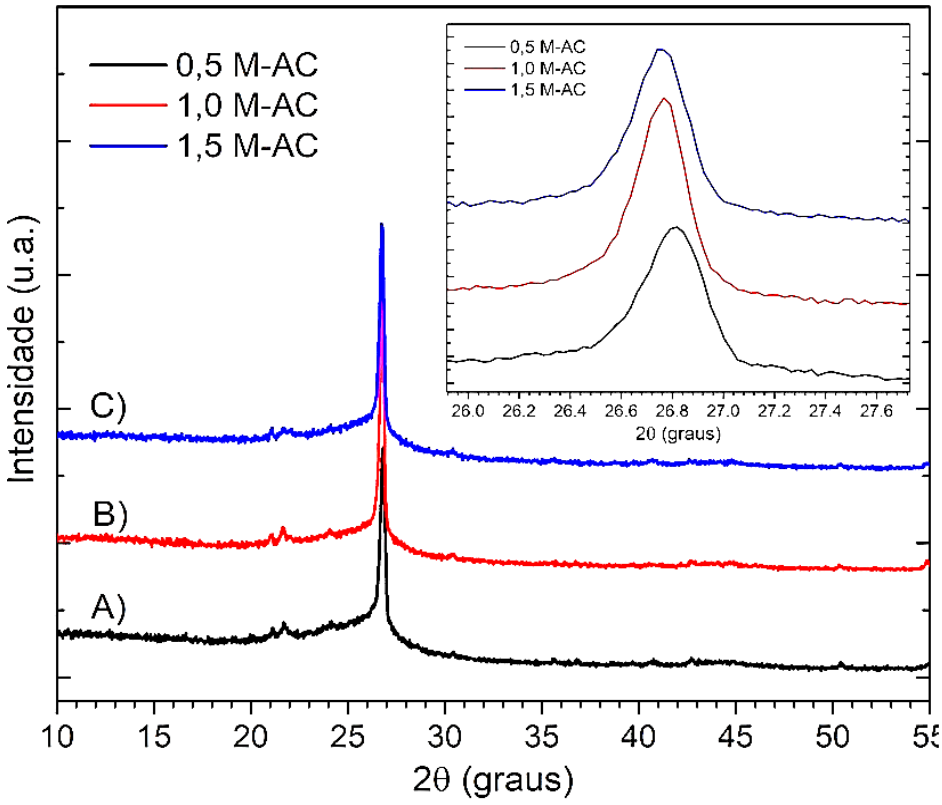
Figura 26 - Padrão de difração de raio X do cristal de ácido cítrico anidro (ACA)

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: (KALAIMANI, e col., 2019)

Figura 27 – DRX das amostras com lavagem e secagem a 145 °C, A) GE com 0,5 mol L-1 de AC, B) GE com 1,0 mol L-1 de AC, C) GE com 1,5 mol L-1 de AC.



Fonte: Autor

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

As amostras de GE que passaram pelo processo de lavagem com água Milli-Q (temperatura ambiente) várias vezes e pelo processo de secagem a temperaturas de 145 °C foram também analisadas pela técnica de difração de raio X. Figura 27. O processo de lavagem e centrifuga do material conseguiram eliminar os íons do ácido que estavam presentes nas amostras aquecidas a 60 °C (secagem), conforme observado na Figura 26. No entanto, consegue-se observar para as três amostras a formação do pico característico do grafite, no ângulo de 26,7°.

A análise demostrou incidentalmente que o material produzido não é grafeno e nem oxido de grafeno e sendo provavelmente o oxido de grafite ou grafite. Analisando a região de ângulo entre 26 – 27°, nota-se o deslocamento do pico na amostra GE com 0,5 mol L^{-1} de AC e também a formação de picos no ângulo de 22 graus, referentes aos resíduos de ácido cítrico.

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Seguindo com a caracterização do material, foi possível através da técnica FTIR avaliar a composição de grupos orgânicos ligados à superfície do material esfoliado.

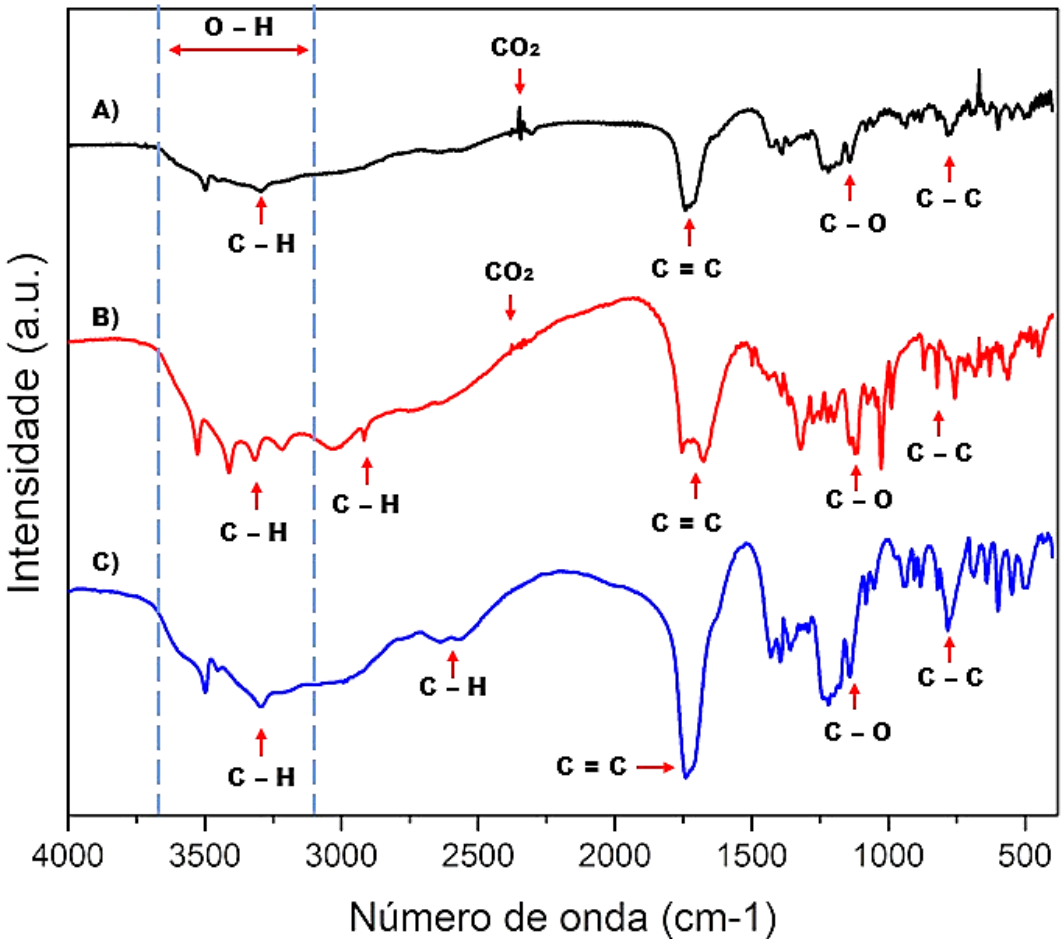
Nas curvas plotadas, representadas na Figura 28, consegue-se identificar ligações de grupos orgânicos característicos dos espectros de absorção do óxido de grafeno, grafite e óxido de grafite. As três amostras apresentaram a presença de uma banda alargada com centro em entorno de 3420 – 3290 cm^{-1} correspondendo às vibrações de alongamento característico entre os átomos de hidrogênio e oxigênio $(grupos\ O-H)$.

Comparando as amostras corrobora-se um aumento na intensidade da banda alargada $(O-H)$ à medida que aumenta a concentração do ácido, indicando maior oxidação da amostra com 1,5 mol L-1 de AC.

Na região de agrupamento $(O-H)$ (região tracejada), nota-se bandas estreitas de baixa intensidade, podendo ser consideradas como bandas de estiramento $(C-H)$, estas bandas foram classificadas para cada uma das três amostras. Tabela 2.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

Figura 28 - Espectros de refletância FTIR, (A) GE/0,5 mol L^{-1} de AC, (B) GE/1,0 mol L^{-1} de AC, (C) GE/1,5 mol L^{-1} de AC.



Fonte: Autor.

Tabela 2 - bandas identificadas no espectro de FTIR para o grafite esfoliado, na região com número de onda maiores a 3100 cm^{-1}.

Amostras	*Quantidade bandas*	*Número de onda cm^{-1}*		*Atribuições*
OG/0,5 M-AC	2	1). 3498	2). 3295	bandas de estiramento $(C-H)$,
OG/1,0 M-AC	4	1). 3528 3). 3318	2). 3412 4). 3216	bandas de estiramento $(C-H)$,
OG/1,5 M-AC	3	1). 3498 3). 3295	2). 3452	bandas de estiramento $(C-H)$,

Fonte: Autor.

Nota-se na Tabela 2, que o material esfoliado com 1,0 mol L^{-1} de AC, apresenta quatro bandas de estiramento relacionadas à ligação carbono e hidrogênio, sendo das três amostras com maior predominância de grupos $(C-H)$, de outro ponto de vista, a amostra GE/1,5 M-AC, evidencia a sobreposição da banda $(O-H)$ com relação às bandas de estiramento do agrupamento $(C-H)$ reduzindo a presença no espectro das

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

bandas de agrupamento carbono e hidrogênio.

As bandas características de estiramento $(C-H)$ conforme Silverstein, Webster & Kiemle (2005), ocorre na região específica de 3333 – 3267 cm^{-1}, com maior intensidade e mais estreita do que as bandas de $O-H$ e $N-H$ que ocorrem na mesma região, estas bandas podem ser atribuídas a estruturas químicas aromáticas, heteroaromáticas, alceno ou alcino.

Não obstante, as curvas percebidas na região de alta frequência também podem ser sobretons e tons combinados de bandas de frequência mais baixas que aparecem frequentemente na região de alta frequência do espectro, como é o caso das ligações $(C-H)$ na Figura 28, estas bandas de tons harmônicos e combinados são caracteristicamente fracas, exceto quando ocorre ressonância de Fermi (vibração fundamental acoplada com uma frequência harmônica ou de combinação) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Nas bandas de 2570 e 2638 cm^{-1} consegue-se identificar dois picos de baixa intensidade para a amostra de GE/1,5 M-AC, correspondente a bandas de vibrações de alongamento assimétricas e simétricas do $(C-H)$, dos grupos metil (-CH_2) (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019).

Conferindo com as outras amostras, percebe-se que no GE/0,5 M-AC não é possível observar a formação dessa banda característica na faixa de onda especificada, foi igualmente verificado a existência de dois picos na amostra de GE/1,0 M-AC, registrando-se os picos na banda de 2918 cm^{-1} sendo o pico estreito e de maior intensidade quando comparado com o pico largo da banda 3032 cm^{-1}.

Também foi possível identificar grupos $(O=C=O)$ na banda próxima de 2400 cm^{-1} para as amostras com 0,5 e 1,0 mol L^{-1} de ácido cítrico, já no caso da amostra de 1,5 mol L^{-1} de AC, os grupos de (CO_2) desaparecem do espectro. Na faixa da banda de 1755 – 1740 cm^{-1}, conseguiu-se identificar a banda de alongamento $(C=C)$, para todas as amostras, a qual está coerente com a faixa específica na região do espectro (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019).

Cabe salientar que na amostra GE/1,0 M-AC, existe a presença de outro pico de banda identificado em 1675 cm^{-1}, correspondente também à atribuição das vibrações esqueléticas $(C=C)$ de domínios grafíticos não oxidados ou devido à

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

contribuição da vibração de deformação de estiramento de água intercalada (GUO et al., 2009).

A região de bandas de baixa frequência no espectro é uma região de complexa análise (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), no entanto, foi possível classificar uma banda de alongamento de alcoxi $(C - O)$ no intervalo de 1100 – 1140 cm^{-1} e bandas de $(C - C)$ para número de ondas inferiores a 1000 cm^{-1}.

A análises FTIR permitiu evidenciar a existência de oxidação das amostras de grafite esfoliadas, no entanto, os picos de ligação $O - H$ mostram-se baixa intensidade, ou seja, a absorção de radiação é pequena quando comparada com os grupos de ligação $(C = C)$, indicando uma baixa oxidação das amostras ou oxidação limitada na superfície da partícula e não entre as camadas.

5.2.4 Analises termogravimétrica (TG)

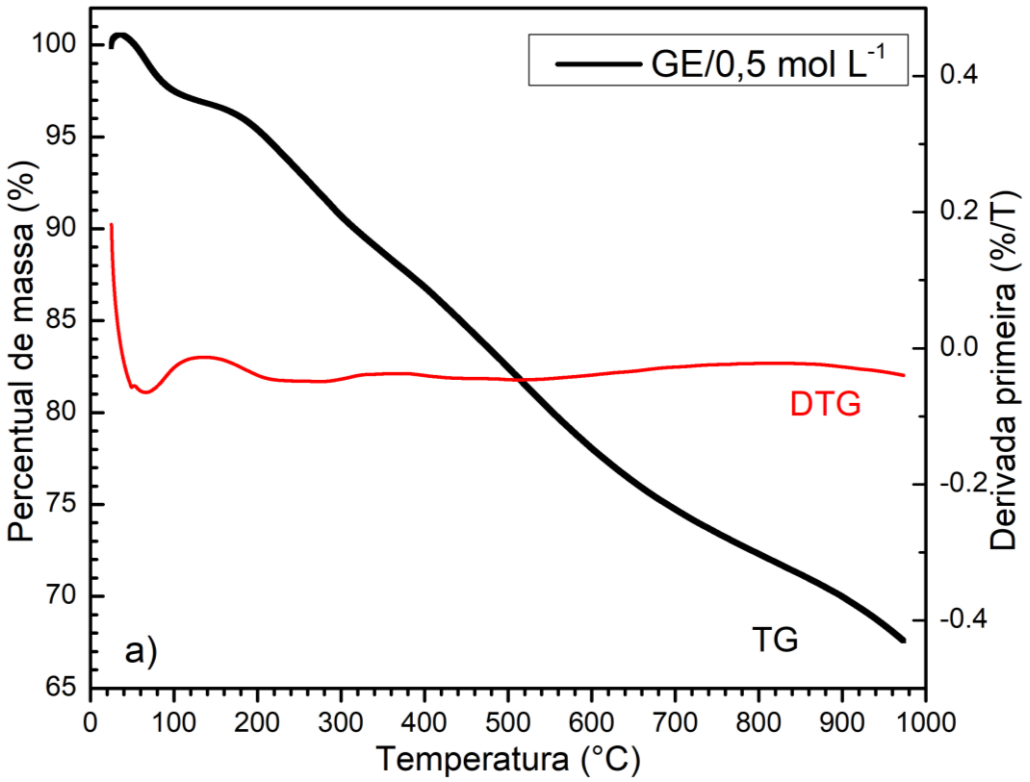
A analises termogravimétrica permite avaliar a estabilidade térmica dos materiais preparados. Na Figura 29, mostra-se as curvas termográficas (TG) das três amostras esfoliadas junto às curvas de termogravimetria derivada (DTG). É possível observar para as três amostras, perda de massa em temperaturas abaixo de 100 °C, sendo atribuídas ao desprendimento de moléculas de água adsorvidas ou dessorção de gases presentes.

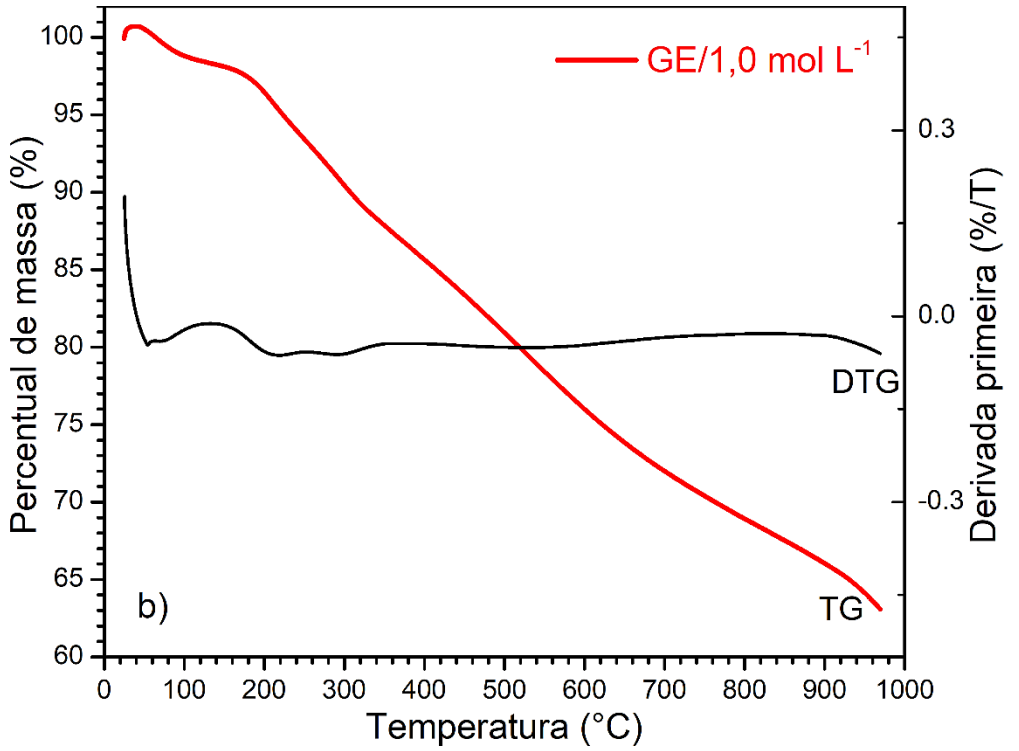
Repara-se que na faixa de temperatura de 200 °C até 600 °C uma perda de massa linear para as amostras de GE/0,5 mol L^{-1} de AC e GE/1,0 mol L^{-1} de AC, a partir dos 600 °C até os 1000 °C percebe-se uma inclinação na perda de massa indicando menores variações de massa em função da temperatura.

No cenário de temperatura (200 °C até 400 °C) observa-se que a amostra GE/1,5 mol L^{-1} apresenta perda de massa linear, após os 400 °C percebe-se a formação de uma curva até a temperatura dos 800 °C, seguida de uma nova perda de massa próxima dos 1000 °C.

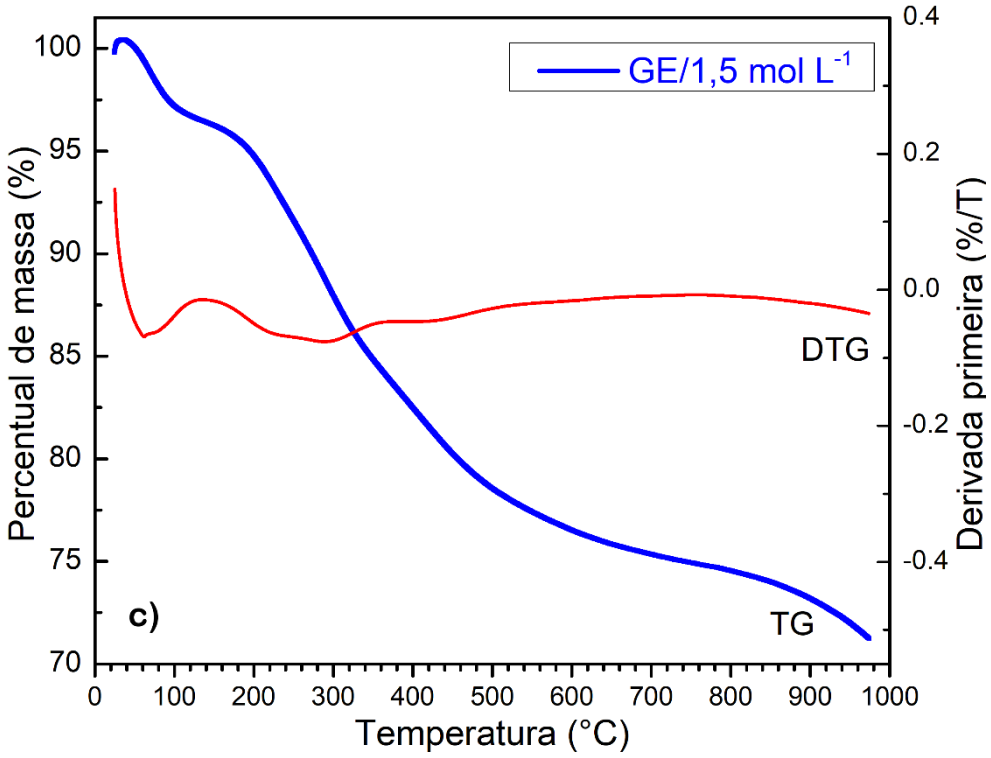
Figura 29 – Termogramas TG e DTG do grafite esfoliado com a) 0,5 mol L^{-1} de ácido cítrico, b) 1,0 mol L^{-1} de ácido cítrico e c) 1,5 mol L^{-1} de ácido cítrico. Em atmosfera de nitrogênio.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18





Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18



Fonte: Autor.

Conforme Eigler e, colaboradores (2012), a perda de peso antes dos 100 °C é causada pela liberação de água retida entre as lâminas de GO ou na superfície do material. Igualmente, a distinta perda de peso entre 200 - 230 °C é atribuída à decomposição de grupos funcionais oxigenados menos estáveis no material.

Em temperaturas altas acontecem perdas de massa na faixa de 230 - 700 °C, as quais estão relacionadas à remoção de grupos funcionais mais estáveis, e são predominantemente influenciadas pela remoção de moléculas de água durante o processo térmico, porém, também acontece a formação de grupos CO e CO_2, tornou-se a principal espécie responsável pela perda de peso ou massa (EIGLER, e col., 2012, BANNOV; POPOV; KURMASHOV, 2020).

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho procurou-se produzir o óxido de grafeno como matéria-prima para aplicações em suportes catalíticos pela rota verde de esfoliação eletroquímica com ácido cítrico. Não obstante, os resultados descritos apresentam que o material produzido foram partículas de grafite e óxido de grafite e não óxido de grafeno de poucas camadas. A hipótese inicial que tenta explicar a ineficiência dos resultados esperados pode ser atribuída ao uso do reagente (ácido cítrico) e à rota de execução realizada durante o processo de esfoliação.

A ineficiência em obtenção das estruturas bidimensionais do grafeno relacionadas ao processo é atribuída ao processo de secagem da amostra, devido a que quando o material é lavado várias vezes com água ele fica disperso por pouco tempo na água Milli-q tendendo a aglomerar-se após um tempo, o qual no processo de secagem, a evaporação da água faz com que o material que estava disperso torne-se grudado. Seria interessante para trabalhos futuros utilizar agentes estabilizantes.

Analisando o ácido cítrico, sendo um ácido orgânico e fraco atribui-se que 8 horas de esfoliação é um tempo desnecessário, pois o ácido não apresenta abundância de íons ou espécies de expansão e intercalação que contribuíam na esfoliação, o que indicaria que muito tempo de esfoliação fez com que o material apresentara fissuras e partículas desprendidas com esfoliação incompleta (acumulações de tensões), para futuros trabalhos poderia procurar-se misturar outro agente oxidante não toxico com o ácido para melhorar a eficiência do processo.

As análises do DRX nas três amostras, abriu o caminho para entender a estrutura do material fabricado, o resultado indica que o material esfoliado apresenta estrutura do grafite (pico 26,7°) e não apresenta picos característicos do óxido de grafeno ou do grafeno, contudo as análises do FTIR mostram que as amostras apresentam um nível de oxidação introduzidas no processo de esfoliação, o GE/1,5 M-AC com aparentemente maior grau de oxidação relacionadas pela maior intensidade dos picos registrados nas bandas dos grupos $(O-H)$ e $(C-O)$ no espectro da amostra, contudo, as amostras apresentaram um grau limitado de oxidação, indicando que o processo de esfoliação não conseguiu forçar as camadas a se separaram pelas espécies de intercalação de forma eficiente.

Com as análises do MEV consegue-se corroborar o mencionado

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

anteriormente, ou seja, nas imagens consegue observar partículas de morfologia heterogênea com superfícies rugosas, característica da oxidação superficial do material, apesar disso as ampliações de 20,00 e 30,00 KX consegue observar multicamadas empilhadas e aglomeradas, com estrutura grafítica.

Por último, as análises térmicas, permitiram identificar a estabilidade do material, a amostra GE/1,5 mol L^{-1}, mostrou menor perda de massa quando comparadas com as outras amostras, indicando maior estabilidade térmica na faixa de 25 a 1000 °C. Concluindo o material esfoliado poderia ser utilizado como material precursor para formação de suportes catalíticos, utilizando outros ácidos não tóxicos ou melhorando a rota de produção.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

7 REFERÊNCIAS

- BIANCO, Alberto; CHENG, Hui-Ming; ENOKI, Toshiaki; GOGOTSI, Yury; HURT, Robert H.; KORATKAR, Nikhil; KYOTANI, Takashi; MONTHIOUX, Marc; PARK, Chong Rae; TASCON, Juan M.D. All in the graphene family: a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. Carbon: Elsevier, [S.l], v. 65, n. 1, p. 1-6, dez. 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038. Acesso em: 19 dez. 2021.
- AAWANI, E., REZAGHOLIPOUR DIZAJI, H., MEMARIAN, N. Exfoliation of graphite in various electrolytes and preparation of graphene films via electrochemical approach. Optical and Quantum Electronics, Springer Science, Business Media, LLC, part of Springer Nature, Semnan, Iran, v. 50, n. 129, p. 1-13. 23 fev. 2018. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s11082-018-1398-z#citeas. Acesso em: 18 nov. 2021.
- BANNOV, Alexander G.; POPOV, Maxim V.; KURMASHOV, Pavel B.. Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, [S.L.], v. 142, n. 1, p. 349-370, 10 abr. 2020. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10973-020-09647-2. Acesso em: 20 mar. 2022.
- BAKUNIN, E.S., OBRAZTSOVA, E.Y. & RUKHOV, A.V. Modern Methods for Synthesis of Few-Layer Graphene Structures by Electrochemical Exfoliation of Graphite. Inorganic Materials: Applied Research. Spring link, v. 10, p. 249–255, 21 mai. 2019. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1134/S2075113319020047 Acesso em: 14 nov. 2021.
- BANERJEE, Arghya Narayan. Graphene and its derivatives as biomedical materials: future prospects and challenges. Interface Focus, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 1-22, 20 abr. 2018. The Royal Society. 20170056. Disponível em: https://doi.org/10.1098/rsfs.2017.0056. Acesso em: 21 nov. 2021.
- BADRUDDOZA, A. Z. M.; CHEPYALA, R; ASHRAF, K. State-of-the-Art Characterization Methods for Graphene and Its Derivatives. Biomedical Applications Of Graphene And 2D Nanomaterials, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 43-86, set. 2019. Elsevier. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-815889-0.00003-9. Acesso em: 09 mar. 2022.
- BEARD, K. W. **Linden's handbook of Batterries**. 5. ed. New York: Mcgraw Hill Professional, 2019. 1200 p.
- BOSE, S.; KUILA, T.; KIM, N.H.; LEE, J.H. Graphene produced by electrochemical exfoliation. In: SKÁKALOVÁ, Viera; KAISER, Alan B. Graphene: properties, preparation, characterisation and devices. [S.l]: Woodhead Publishing, 2014. Cap. 4. p. 81-98. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095084500046. Acesso em: 19 nov. 2021.
- CANEVAROLO Júnior, Sebastião V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber. 448 p. 2004. Disponível em: <https://www.artliber.com.br/amostra/tecnicas_de_caracterizacao_de_polimeros.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2022.
- CALLISTER, William, Jr., RETHWISCH, David. Ciência e Engenharia de Materiais. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Tecnicos e Cientificos Editora Ltda., 2013. Tradução Sergio Murilo Stamile Soares; revisão tecnica José Roberto Moraes d'Almeida.
- CARNEIRO, Rafael Luiz et al. Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. Revista Virtual de Química, Bauru-sp, v. 3, n. 9, p.1-10, 30 maio 2017. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/CarneiroNoPrelo.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2021.
- CEBALLOS, Óscar Andrés Vargas. ESTUDIO DE MATERIALES BASADOS EN GRAFENO

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

PARA SU USO COMO ÁNODOS EN BATERÍAS DE Li-IÓN. 2014. 292 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ingeniería Química, Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Cordoba, 2014. Cap. 1. Disponível em: https://helvia.uco.es/xmlui/bitstream/handle/10396/11576/2014000000901.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 28 nov. 2021.

- CERDAS, FELIPE *et al*. Disassembly Planning and Assessment of Automation Potentials for Lithium-Ion Batteries. Sustainable Production, Life Cycle Engineering And Management, [s.l.], p. 83-97, 13 dez. 2017. Springer International Publishing. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-70572-9_5. Acesso em: 14 dez. 2021.
- CHEN, Yaping; ZHAO, Guoqiang; SUN, Wenping. Strategies of engineering 2D nanomaterial-based electrocatalysts toward hydrogen evolution reaction. Materials For Renewable And Sustainable Energy, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 1-11, 6 maio 2020. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s40243-020-00170-w. Acesso em: 24 fev. 2022.
- CHOI, Y.S.; YOO, J.M.; HONG, B.H. Structure and properties of graphene. In: TAE-WOO LEE. (Ed.). Graphene for Flexible Lighting and Displays. Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul: Copyright © 2020 Elsevier Ltd. Todos os direitos reservados. 2020. p. 5–26. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102482-9.00002-2. Acesso em: 23 nov. 2021.
- CORDEIRO, Guilherme Luís. Sintesis e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagem no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol. 2018. 123 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Centro de Materiais Nucleares, Instituto de Pesquisa Energeticas e Nucleares, São Paulo, 2018. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-06062018-095154/publico/2018CordeiroSintese.pdf. Acesso em: 20 mar. 2022.
- DAMINELLI, Lara Marques. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS (2D/2D) CONSTRUÍDAS A PARTIR DE MATERIAIS DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, UNILA, Foz do Iguaçu, 2019.
- DENARI, B. G; CAVALHEIRO, G. T. Princípios e Aplicações de Análise Térmica: Ficha catalográfica. IQSC, Universidade de são Paulo, Instituto de Química de são Carlos, p. 40, 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 12 mar. 2022.
- DEHGHANI-SANIJ, A.R.; THARUMALINGAM, E.; DUSSEAULT, M.B.; FRASER, R. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. Renewable And Sustainable Energy Reviews, Canada, v. 104, n. 1, p.192-208, abr. 2019. Copyright © 2020 Elsevier BV. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>. Acesso em: 17 nov. 2021.
- EIGLER, Siegfried; DOTZER, Christoph; HIRSCH, Andreas; ENZELBERGER, Michael; MÜLLER, Paul. Formation and Decomposition of CO2 Intercalated Graphene Oxide. Chemistry Of Materials, [S.L.], v. 24, n. 7, p. 1276-1282, 30 mar. 2012. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/cm203223z. Acesso em: 20 mar. 2022.
- EL-BARBARY, A. A.; TELLING, R. H.; EWELS, C. P.; HEGGIE, M. I.; BRIDDON, P. R. Structure and energetics of the vacancy in graphite. Physical Review B, [S.L.], v. 68, n. 144107, p. 1-7, 15 out. 2003. American Physical Society (APS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.68.144107. Acesso em: 02 fev. 2022.
- ESTRADA-GUEL, I.; ROBLES-HERNANDEZ, F. C.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R. A Green Method for Graphite Exfoliation Using a Mechanochemical Route. Materials Characterization, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 179-188, 2015. Springer International Publishing. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-15204-2_18. Acesso em: 14 mar. 2022.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

- GU, Xiaoguang; ZHAO, Yue; SUN, Kai; VIEIRA, Carolina L.Z.; JIA, Zhijuan; CUI, Chi; WANG, Zhenjun; WALSH, Annika; HUANG, Shaodan. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene. Ultrasonics Sonochemistry, Elsevier, China, v. 58, 08 nov. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630. Acesso em: 10 nov. 2021.
- GUO, Hui-Lin; WANG, Xian-Fei; QIAN, Qing-Yun; WANG, Feng-Bin; XIA, Xing-Hua. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. Acs Nano, [S.L.], v. 3, n. 9, p. 2653-2659, 19 ago. 2009. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/nn900227d. Acesso em: 09 mar. 2022.
- HANCOCK, Y. The 2010 Nobel Prize in physics—ground-breaking experiments on graphene. Journal Of Physics D: Applied Physics, [S.L.], v. 44, n. 473001, p. 1-13, 4 nov. 2011. IOP Publishing. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/47/473001. Acesso em: 02 dez. 2021
- HUANG, Huajie; YAN, Minmin; YANG, Cuizhen; HE, Haiyan; JIANG, Quanguo; YANG, Lu; LU, Zhiyong; SUN, Ziqi; XU, Xingtao; BANDO, Yoshio. Graphene Nanoarchitectonics: recent advances in graphene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Advanced Materials: Electrocatalysts, [S.l], v. 1, n. 1903415, p. 1-34, ago. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1002/adma.201903415. Acesso em: 24 fev. 2022.
- IBRAHIM, I.; RUMMELI, M., H. Methods for Obtaining Graphene: introduction to mechanical exfoliation. In: WARNER, Jamie H. et al. Graphene. [S.l]: Elsevier, 2013. Cap. 4. p. 129-137. Fundamentos e aplicações emergentes. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394593-8.00004-7. Acesso em: 02 fev. 2022.
- KALAIMANI, N.; K, RAMYA.; G, VINITHA.; R, AARTHI.; C, RAMACHANDRA Raja. Structural, spectral, thermal and nonlinear optical analysis of anhydrous citric acid crystal. Optik, [S.L.], v. 192, n. 162960, p. 1-6, set. 2019. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162960. Acesso em: 06 mar. 2022.
- KUMARI, S.; PANIGRAHI, A.; SINGH, S. K.; PRADHAN, S. K. Synthesis of Graphene by Reduction of Graphene Oxide Using Non-Toxic Chemical Reductant. In: Chattopadhyay J., Singh R., Prakash O. (Ed.). Innovation in Materials Science and Engineering. Springer, Singapore: p. 143–150, 22 diz. 2018. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-2944-9_14#citeas. Acesso em: 19 nov. 2021.
- MA, H., SHEN, Z. Exfoliation of graphene nanosheets in aqueous media. Ceramics International, Elsevier Ltd e Techna Group Srl. Pequim, 3 jun. 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220316345. Acesso em: 23 nov. 2021.
- MARK H. R. Propriedades Mecânicas do grafeno. In WARNER, Jamie H.; SCHÄFFEL, Franziska; BACHMATIUK, Alicja; RÜMMELI, Mark H.Grafeno. [S.l]: Elsevier, 2013. Cap. 3. p. 103-104. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394593-8.00003-5. Acesso em: 27 jan. 2022.
- MICHELINI, A. BATERIAS RECARREGÁVEIS PARA EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS. São Paulo: S.t.a. – Sistemas e Tecnologia Aplicada Ind. Com. Ltda., 2017. 173 p. Disponível em: <http://www.sta-eletronica.com.br/resources/downloads/ebookbateriasrecarregaveis2.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2021.
- MISHRA, Neeraj; BOECKL, John; MOTTA, Nunzio; IACOPI, Francesca. Graphene growth on silicon carbide: a review. Physica Status Solidi (A), [S.L.], v. 213, n. 9, p. 2277-2289, 2 jun. 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201600091. Acesso em: 03 fev. 2022.
- MOHAN, VB, LAU, K., HUI, D., & BHATTACHARYYA, D. Materiais à base de grafeno e seus compostos: Uma revisão sobre produção, aplicações e limitações do produto. Compósitos Parte B: Engenharia, 142, 200–220. 2018.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

- NEMDILI, L.; KOUTCHOUKALI, O.; BOUHELASSA, M.; SEIDEL, J.; MAMERI, F.; ULRICH, J. Crystallization kinetics of citric acid anhydrate. Journal Of Crystal Growth, [S.L.], v. 451, n. 1, p. 88-94, out. 2016. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.07.008. Acesso em: 06 mar. 2022.
- LOKHAT, David. Graphene-based materials: Energy and environmental applications. In: JAWAID, Mohammad; LOKHAT, David; AHMAD, Akil. Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications. [S.l]: Elsevier, 2019. Cap. 3. p. 41-56. Disponível em:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012815811100003X?via%3Dihub. Acesso em: 28 nov. 2021.
- PEAK, D. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY. Encyclopedia Of Soils In The Environment, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 80-85, ago. 2005. Elsevier. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/b0-12-348530-4/00174-0. Acesso em: 03 mar. 2022.
- PENKOV, Oleksiy V. Introduction to graphene. In: PENKOV, Oleksiy V. Tribology of Graphene. [S.l]: Elsevier, 2020. Cap. 1-3. p. 1-10. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818641-1.00001-0. Acesso em: 15 nov. 2021.
- PETROV, Stefan; RAFAILOV, Peter M.; MARINOVA, Vera; LIN, Shiuan-Huei; LAI, Yi-Chun; YU, Peichen; CHI, Gou-Chung; DIMITROV, Dimitre Z.; KARASHANOVA, Daniela; GOSPODINOV, Marin. Chemical vapor deposition growth of bilayer graphene via altering gas flux geometry. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 690, 30 de nov. 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609019305498. Acesso em: 18 nov. 2021.
- SCHÄFFEL, Franziska. A estrutura atômica do grafeno e suas contrapartes de poucas camadas. In: WARNER, Jamie H. et al. Grafeno. [S.l]: Elsevier, 2013. Cap. 2. p. 5-10. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394593-8.00002-3. Acesso em: 27 jan. 2022.
- SHEN, C.; OYADIJI, S. Olutunde. The processing and analysis of graphene and the strength enhancement effect of graphene-based filler materials: a review. Materials Today Physics, [S.L.], v. 15, n. 100257, p. 1-27, 06 ago. 2020. Elsevier BV. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100257. Acesso em: 16 nov. 2021.
- SEEKAEW, Yotsarayuth; ARAYAWUT, Onsuda; TIMSORN, Kriengkri; WONGCHOOSUK, Chatchawal. Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives. In: YARAGALLA, Srinivasarao et al. Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites. [S.l]: Elsevier, 2019. Cap. 9. p. 259-283. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128132487000092. Acesso em: 16 nov. 2021.
- SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. Spectrometric identification of organic compounds. 7. ed. [S.l]: John Wiley & Sons. Inc. All, 2005. 550 p. (ISBN 0-471-39362-2).
- INGH, Navjot; SIWATCH, Poonam; KAUSHAL, Jyoti; SHARMA, Jadab; TRIPATHI, Surya K. One-step green synthesis of reduced graphene oxide by electrochemical etching of carbon rods and effect of different bias voltages on the quality. Journal Of Solid State Chemistry, [S.L.], v. 291, n. 121537, p. 1-6, nov. 2020. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121537. Acesso em: 31 out. 2021.
- SHIN, Yong Cheol; DRESSELHAUS, Mildred S.; KONG, Jing. Preparation of Graphene with Large Area. In: TANAKA, K.; IIJIMA, S. (ed.). Carbon Nanotubes and Graphene. 2. ed. [S.l]: Elsevier, 2014. Cap. 4. p. 39-74. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00004-8. Acesso em: 03 fev. 2022.
- SOMMERVILLE, Roberto; SHAW-STEWART, James; GOODSHIP, Vannessa; ROWSON, Neil; KENDRICK, Emma. A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. Sustainable Materials And Technologies, [S.L.], v. 25, n. 00197, p. 1-

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18

11, set. 2020. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00197. Acesso em: 11 nov. 2021.

- TANAKA, Kazuyoshi. Graphene Nanoribbon and Nanographene. In: TANAKA, Kazuyoshi; IIJIMA, S. (ed.). Carbon Nanotubes and Graphene. 2. ed. [S.l]: Elsevier, 2014. Cap. 15. p. 1-5. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00015-2. Acesso em: 17 dez. 2021.
- TAKAI, Kazuyuki; TSUJIMURA, Seiya; KANG, Feiyu; INAGAKI, Michio. Grafeno: preparações, propriedades, aplicações e perspectivas. [S.l]: Elsevier, 2020. 607 p. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819576-5.00002-5. Acesso em: 03 fev. 2022.
- TRIVEDI, Shivam; LOBO, Kenneth; H.S.S., Ramakrishna Matte. Synthesis, Properties, and Applications of Graphene. In: HYWEL, Morgan; SEKHAR, Huida de Chandra; LATE, Dattatray J. Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials. [S.l]: Woodhead Publishing, 2019. Cap. 3. p. 25-90. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/book/9780081025772/fundamentals-and-sensing-applications-of-2d-materials. Acesso em: 27 nov. 2021.
- WILLIARD, Nick; SOOD, Bhanu; OSTERMAN, Michael; PECHT, Michael. Disassembly methodology for conducting failure analysis on lithium–ion batteries. Journal Of Materials Science: Materials in Electronics, [S.L.], v. 22, n. 10, p. 1616-1630, 16 jul. 2011. Springer Science and Business Media LLC.. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10854-011-0452-4. Acesso em: 13 nov. 2021.
- WYPYCH, George. PRODUCTION OF GRAPHENE AND ITS DERIVATIVES. In: WYPYCH, George. Graphene: important results and applications. [S.l]: Chemtec Publishing, 2019. Cap. 3. p. 9-84. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-51-2.50005-5. Acesso em: 16 nov. 2021.
- XU, Tao; SUN, Litao. Defeitos estruturais em grafeno. In: STEHR, Jan; BUYANOVA, Irina; CHEN, Weimin (ed.). Defeitos em materiais eletrônicos avançados e novas estruturas de baixa dimensão. [S.l]: Elsevier Ltd, 2018. Cap. 5. p. 137-160. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102053-1.00005-3. Acesso em: 25 jan. 2022.

Versão Final Homologada
30/05/2025 21:18