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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE – PPGIES

ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE DE PILHAS USADAS PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

TIFFANY MAK YU

Foz do Iguaçu-PR
2022

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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE – PPGIES

ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE DE PILHAS USADAS PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

TIFFANY MAK YU

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito à obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.

Coorientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes.

Foz do Iguaçu - PR
2022

Catalogação elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação
Catalogação de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

Y95
Yu, Tiffany Mak.
Esfoliação eletroquímica do grafite de pilhas usadas para obtenção de óxido de grafeno / Tiffany Mak yu. - Foz do Iguaçu-PR, 2022.
72 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território. Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu-PR, 2022.
Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.
Coorientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes.

1. Esfoliação eletroquímica. 2. Grafeno. 3. Óxido de grafeno. 4. Pilhas. 5. Sustentabilidade. I. Salgado, José Ricardo Cezar. II. Góes, Márcio de Sousa. III. Título.

CDU 544.6:502.13

TIFFANY MAK YU

ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE DE PILHAS USADAS PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito à obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

_____

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado (UNILA)

_____

Coorientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes (UNILA)

_____

Prof. Dr. Dunieskys Roberto Gonzalez Larrude (Universidade Presbiteriana Mackenzie)

_____

Profª. Drª. Janine Padilha Botton (UNILA)

Foz do Iguaçu, 26 de abril de 2022.

AGRADECIMENTOS

A meus pais, irmão e toda a minha família que me apoiaram, auxiliaram e me incentivaram durante toda essa jornada.

Ao meu orientador Professor Dr. José Ricardo Cezar Salgado pela orientação, conversas, ensinamentos, dedicação e paciência.

Ao meu coorientador Professor Dr. Márcio de Sousa Góes pelas sugestões, colaboração, dedicação e ensinamentos neste trabalho.

Aos técnicos bolsistas da Fundação Araucária Diego Osmar Galeano Espinola pelo apoio nas medidas de DRX e Valentina Vasquez Arango pelo apoio no laboratório na UNILA, Foz do Iguaçu/PR.

Ao Professor Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Bass e técnico-bolsista Sandy González Hernández na Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA), Foz do Iguaçu/PR, pelas imagens de MEV.

A técnica Priscila Maria Manzini Ramos da Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA), Foz do Iguaçu/PR, pelas medidas de FTIR.

Ao Laboratório de Desempenho, Estruturas e Materiais (Ladema - Unila), Foz do Iguaçu, pelos termogramas de TGA/DTG.

Ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia/MG, pelas medidas de Espectroscopia Raman.

Ao Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade – PPGIES.

Ao Parque Tecnológico Itaipu – PTI-BR.

A todos que contribuíram de forma direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

YU, Tiffany Mak. **Esfoliação eletroquímica do grafite de pilhas usadas para obtenção de óxido de grafeno**. 2022. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

A pilha é um objeto de uso comum que está presente em nosso cotidiano nas suas mais variadas formas, mas devido ao seu baixo custo, alta demanda em dispositivos eletrônicos e algumas por não ser recarregáveis, milhares delas são descartadas em aterros sanitários ou incineradas (e muitas vezes, de maneira inadequada) em todo o mundo. Todavia, muitos dos componentes contidos em uma pilha podem ser reciclados. Entretanto, as hastes de grafite, que é um destes componentes, são queimadas durante o processo de reciclagem, transformando-se em gás carbônico ou deixadas como outros resíduos. Neste trabalho, com objetivo da redução de impacto ambiental ocasionado pelo descarte não adequado de pilhas, adota-se o estudo do potencial da esfoliação eletroquímica para a síntese de estruturas de grafeno (material de alto valor agregado) utilizando hastes de grafites extraídas de pilhas de zinco-carbono. Dessa forma, o processo foi estudado para avaliar o desempenho, rendimento e estrutura dos materiais obtidos. Variações da concentração do eletrólito, a marca da pilha, a utilização de um pré-tratamento de imersão em água e solução ácida, o tempo de imersão desses eletrodos e a potência do ultrassom também foram analisados neste trabalho. Os resultados de caracterização física demonstram, de maneira geral, que nas condições aplicadas, o material obtido demonstra ser o óxido de grafite ou um grafite parcialmente esfoliado. A variação da concentração do eletrólito e o uso de um pré-tratamento melhora a quantidade de material esfoliado e o uso do ultrassom e seus diferentes percentuais de potência complementa o processo de esfoliação do grafite. Entretanto, desta porcentagem, o material encontra se muito heterogêneo, apresentando-se como uma mistura de pó de grafeno, grafite e/ou óxido de grafeno, demonstrando um rendimento pouco satisfatório nas variações utilizadas.

Palavras-chave: Esfoliação eletroquímica; Grafeno; Óxido de grafeno; Pilha; Sustentabilidade.

YU, Tiffany Mak. **Exfoliación electroquímica de grafito de baterías usadas para obtener óxido de grafeno**. 2022. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

La batería es un objeto común que está presente en nuestra vida cotidiana en sus más variadas formas, pero debido a su bajo costo, alta demanda en dispositivos electrónicos y algunos por no ser recargables, miles de ellos se desechan en rellenos sanitarios o incinerado (y a menudo de manera inapropiada) en todo el mundo. Muchos de los componentes contenidos en una batería se pueden reciclar. Sin embargo, las varillas de grafito, que es uno de estos componentes, se queman durante el proceso de reciclaje, convirtiéndose en CO_2 (dióxido de carbono) o se dejan como otros residuos. En este trabajo, con el objetivo de reducir el impacto ambiental causado por la disposición inadecuada, adoptamos el estudio del potencial de exfoliación electroquímica para la síntesis de estructuras de grafeno (material con alto valor agregado) utilizando varillas de grafito extraídas de baterías de zinc-carbono. Así, se estudió el proceso para evaluar el comportamiento, rendimiento y estructura de los materiales obtenidos. Variaciones en la concentración de electrolitos, la marca de la batería, el uso de un pretratamiento de inmersión en agua ultrapura y solución ácida, el tiempo de inmersión de estos electrodos, y la potencia del ultrasonido fueron analizados en este trabajo. Los resultados de la caracterización física demuestran, en general, que bajo las condiciones aplicadas, el material obtenido resulta ser óxido de grafito o un grafito parcialmente exfoliado. Sin embargo, a partir de este porcentaje, el material es muy heterogéneo, presentándose como una mezcla en polvo de grafeno, grafito y/o óxido de grafeno, demostrando un rendimiento poco satisfactorio en las variaciones utilizadas en este trabajo.

Palabras clave: Exfoliación Electroquímica; Grafeno; Óxido de Grafeno; Batería; Sustentabilidad.

YU, Tiffany Mak. **Electrochemical exfoliation of graphite from household batteries to obtain graphene oxide**. 2022. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

Household battery is an object of common use that is present in our daily lives in its most varied forms. But due to its low cost, high demand for electronic devices, and some being non-rechargeable, thousands of them are disposed of in landfills or incinerated (and often inappropriately) worldwide. Many of the components contained in household batteries are recyclable. However, graphite rods, which is one of these components, are burned during the recycling process, turning into CO_2 (carbon dioxide) or left as other waste. In this study, aiming to reduce the environmental impact caused by inappropriate disposal of batteries, we adopted the study of the potential of the electrochemical exfoliation for the synthesis of graphene structures (high value-added material) using graphite rods extracted from wasted zinc-carbon cells. Thus, the process was studied to evaluate the performance, yield, and structure of the obtained materials. Variations in electrolyte concentration, battery brand, use of an immersion pretreatment in ultrapure water and acidic solution, the immersion time of these electrodes, and the ultrasound power were analyzed in this work. In general, the physical characterization results demonstrate that under the applied conditions, the material obtained proves to be graphite oxide or a partially exfoliated graphite. Varying the electrolyte concentration and using a pretreatment improves the amount of exfoliated material and the use of ultrasound and its different potency percentages complements the graphite exfoliation process. However, from this percentage, the material is very heterogeneous, presenting itself as a powder mixture of graphene, graphite and/or graphene oxide, demonstrating an unsatisfactory yield in the parameters used in this work.

Keywords: Electrochemical exfoliation; Graphene; Graphene Oxide; Household batteries; Sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1 – Representação de uma pilha comum contendo eletrodo de grafite.....16
Figura 2 – Algumas formas alotrópicas do carbono.....21
Figura 3 – Estrutura do grafeno.....22
Figura 4 – (a) Estrutura primitiva do grafeno e de seus derivados de óxido de grafeno baseados nos modelos de (b) Hofmann, (c) Ruess, (d) Scholz-Boehm, (e) Nakajima-Matsuo, (f) Lerf-Klinowski e (g) Szabo 24
Figura 5 –Comparativo de DRX do grafite, óxido de grafeno comercial (FL-Goc) e óxido de grafeno reduzido comercial (FL-RGOc). 25
Figura 6 – Espectros Raman de grafite (superior), óxido de grafeno (central) e óxido de grafeno reduzido (inferior).....26
Figura 7 – Gráfico de TGA e DTG das amostras de grafite (Gft(c)); grafeno (<10 camadas) (Gr(c)); óxido de grafeno (GO(c)); e óxido de grafeno reduzido (rGO(c)).....27
Figura 8 – Simplificação dos métodos de produção de grafeno top-down e bottom-up.....28
Figura 9 – Representação esquemática da síntese de grafeno pelo método CVD.....29
Figura 10 – Simplificação do mecanismo do processo de EE catódica e anódica.....31
Figura 11 – Componentes de uma pilha desmontada. (a) Pilha, (b) tampas, (c) grafite, (d) folha de zinco, (e) papel poroso e (f) pasta eletrolítica.....33
Figura 12 – Esquema do processo de esfoliação eletroquímica dos experimentos. 34
Figura 13 – Foto esquemática da célula eletroquímica. 35
Figura 14 – Etapas de limpeza do grafite, a) ao ser retirado da pilha; b) após limpeza mecânica e com água ultrapura, e c) após a esfoliação. 41
Figura 15 – Análise elementar por EDS dos eletrodos de grafite a) ao ser retirado da pilha e b) após limpeza mecânica e com água ultrapura. 42
Figura 16 – Processo de esfoliação eletroquímica do grafite. (1) Antes do início da reação e (2) a (6) após o início durante o período de 60 minutos de reação. 44
Figura 17 – Material esfoliado após a secagem em estufa à 60 °C. 44
Figura 18 – DRX das amostras de grafite, OG2, OG4 e OG5. 47
Figura 19 – Espectros de FTIR do grafite e os materiais esfoliados, resumido na Tabela 1. .48
Figura 20 – Espectros de FTIR do grafite, OG1, OG2 e OG3. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}.....49
Figura 21 – Espectros de FTIR do grafite, OG2, OG4 e OG5. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}.....50

Figura 22 – Espectros de FTIR do grafite, OG4, OG8 e OG9. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}. 51
Figura 23 – Espectros de FTIR dos grafites precursores da marca A, B e C e seus respectivos materiais esfoliados OG5, OG6 e OG7. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}. 52
Figura 24 – Espectros Raman dos materiais esfoliados com (a) variação da concentração do eletrólito, (b) uso de pré-tratamentos e (c) o tempo do pré-tratamento. 54
Figura 25 – Micrografias da MEV dos eletrodos de (a) grafite limpo, (b) grafite com pré-tratamento em água e (c) grafite após o processo de esfoliação. 56
Figura 26 – Micrografias da MEV dos materiais esfoliados com magnificação de 1000x de (a) OG2, (b) OG5 e magnificação de 5000x de (c) OG2 e (d) OG5. 57
Figura 27 – Imagem de grafite parcialmente esfoliado de OG4. 58
Figura 28 – Dispersão do grafite (G), OG2 e OG4 em água após ultrassom. 59
Figura 29 – Imagens da dispersão das amostras de grafite e dos materiais esfoliados após a etapa no sonicador ultrassônico com 50% de potência (OG10), 70% de potência (OG11) e 90% de potência (OG12) do equipamento (esquerda para a direita). Sendo a) antes do ultrassom, b) logo após o ultrassom e c) após 24 horas do ultrassom. 60
Figura 30 – Micrografias de MEV obtidas do processo de esfoliação eletroquímica/ultrassom de a) OG10, b) OG11 e c) OG12. 60
Figura 31 – Análise de EDS das amostras de a) OG10, b) OG11 e c) OG12. 61
Figura 32 – DRX das amostras de grafite, OG4, OG10, OG11 e OG12. 63
Figura 33 – Termogramas de TGA das amostras de grafite, OG4, OG10, OG11 e OG12. 64
Figura 34 – Termogramas de TGA das amostras de grafite puro (pristine graphite) e óxido de grafite eletrolítico (EGO) em a) ar atmosférico e b) atmosfera de nitrogênio 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sigla e parâmetros de identificação dos materiais esfoliados. Tempo de esfoliação de 60 min e Potencial 7,0 V.....37
Tabela 2 – Rendimento do processo de esfoliação eletroquímica dos grafites. 45
Tabela 3 – Dados extraídos dos espectros Raman dos materiais produzidos.....55
Tabela 4 – Variação da massa de acordo com a faixa de temperatura das amostras de grafite, OG4, OG10, OG11 e OG12. 65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVOS 14

2.1 JUSTIFICATIVA 14

3 REFERENCIAL TEÓRICO 16

3.1 PILHAS E SUA RECICLAGEM 16

3.1.1 Impacto Ambiental e na Saúde Humana 17

3.1.2 Legislação e Reciclagem 17

3.2 GRAFENO 20

3.2.1 Propriedades do Grafeno 22

3.3 ÓXIDO DE GRAFENO 23

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE GRAFENO E SEUS DERIVADOS 24

3.5 SÍNTESE DE GRAFENO E SEUS DERIVADOS 27

3.6 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO/GRAFENO 30

4 MATERIAIS E MÉTODOS 33

4.1 EXTRAÇÃO DO GRAFITE DE PILHAS 33

4.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO/GRAFENO 34

4.2.1 Esfoliação eletroquímica do grafite 34

4.2.2 Esfoliação eletroquímica do grafite e ultrassom 36

4.3 IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL ESFOLIADO 36

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO MATERIAL 38

4.4.1 Difração de Raios X 38

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier 38

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura 39

4.4.4 Espectroscopia Raman 39

4.4.5 Dispersão em água ultrapura 40

4.4.6 Análise Termogravimétrica 40

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 41

5.1 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS GRAFITES 41

5.1.1 Caracterização Física dos Materiais 46

5.1.1.1 Análise de DRX 46

5.1.1.2 Medidas de FTIR *47*
5.1.1.3 Espectroscopia Raman *52*
5.1.1.4 Análises de MEV *55*
5.2 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE E ULTRASSOM 59
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 67
7 REFERÊNCIAS 69

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento no desenvolvimento da economia global, bem como uma melhora na qualidade e condição de vida da sociedade no mundo. Entretanto, com este desenvolvimento, intensificou-se o consumo e a produção em larga escala de resíduos sólidos, sendo as pilhas um desses resíduos [1].

A pilha, um objeto de uso comum no dia a dia das pessoas, possui em sua composição elementos químicos (entre eles, metais pesados) que podem poluir o meio ambiente e serem prejudiciais à saúde, quando descartados de forma inadequada. Dessa forma, muitos países criaram regulamentos para reciclar seus componentes no intuito de diminuir a quantidade de resíduos produzidos e recuperar componentes presentes nas pilhas [2;3]. Porém, em muitos locais, seu descarte ainda é em aterros sanitários ou a queima [4]. Especificamente, entre os componentes presentes em uma pilha, a haste de grafite que atua como um dos eletrodos, é queimada ou deixada como resíduo do processo de reciclagem [5].

O grafite é uma das formas alotrópicas do carbono, sendo opaco, um bom condutor de calor e de eletricidade, com boa rigidez e força (até 3600 °C), sendo composto por monocamadas de carbonos hibridizados em sp^2 no formato de hexágonos [6]. Essas monocamadas planares de átomos de carbono, denominado de grafeno, foi proposto por Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm, mas que só foi isolado do grafite pela primeira vez em 2004 pelos pesquisadores e vencedores do Nobel em Física Andre Geim e Konstantin Novoselov [7;8]. O grafeno apresenta muitas propriedades extraordinárias, como por exemplo, alta área superficial, boa condutividade térmica e elétrica, ótima resistência térmica, boa resistência mecânica, entre outras, que oferecem uma ampla gama de aplicações em baterias, supercapacitores, sensores, tintas, membranas, etc [5].

Entre os métodos mais conhecidos e utilizados para a obtenção de óxido de grafeno ou grafeno são a exfoliação mecânica, o método modificado de Hummer, a deposição química por vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*) e redução hidrotérmica [7;8]. A esfoliação eletroquímica (EE) é uma das formas mais simples de se preparar grafeno, não possui muitas etapas no processo e não é necessário o uso de muitos reagentes químicos. Ademais, o processo envolve pouco tempo de síntese, é de baixo custo, tornando-se adequado para a produção em grande escala com uma alta qualidade e rendimento [7;9].

O presente estudo tem por objetivo a obtenção do óxido de grafeno, a partir do grafite presente nas pilhas, utilizando-se o método eletroquímico em meio ácido, como forma de reciclagem de recursos e ajuda ao ambiente visando a sustentabilidade do meio.

2 OBJETIVOS

O propósito deste trabalho é sintetizar e isolar as estruturas de óxido de grafeno/grafeno a partir do eletrodo de grafite presente nas pilhas, visando minimizar danos ambientais e reduzir o custo de produção.

Para alcançar o objetivo do presente trabalho, as seguintes estratégias foram utilizadas:

- Obtenção de estruturas de grafeno a partir do eletrodo de grafite de pilhas utilizando o método de esfoliação eletroquímica em meio ácido;
- Uso do ultrassom como auxílio a obtenção deste material de interesse;
- Avaliação do grafite de pilhas e da concentração do eletrólito na obtenção de estruturas de grafeno no processo de esfoliação eletroquímica;
- Avaliação da utilização de um pré-tratamento do grafite;
- Avaliação do tempo de imersão do pré-tratamento;
- Caracterização e avaliação dos materiais obtidos.

2.1 JUSTIFICATIVA

Desde seu isolamento pela primeira vez em 2004, o grafeno e suas estruturas derivadas como o óxido de grafeno, chamam atenção por muitas vantagens e aplicações que podem oferecer em diferentes áreas, desde a parte eletrônica à biomedicina [5;7;8]. Embora este material seja considerado muito promissor, um dos maiores gargalos desta tecnologia se encontra na sua limitação na produção e processamento de grandes quantidades [8]. Dentre os métodos existentes, a utilização da esfoliação em fase líquida se destaca pela sua simplicidade de produção com poucos equipamentos, baixo custo e a capacidade de produzir em grande quantidade o grafeno e seus derivados com características estruturais de interesse. A obtenção do grafeno ocorre por duas rotas, pela construção do arranjo atômico e molecular do carbono ou pela desconstrução da estrutura do grafite e seus derivados [7]. Entre esses processos, a esfoliação eletroquímica do grafite se destaca por ser constituído de apenas uma célula eletroquímica (eletrodos e eletrólito) e uma fonte de energia.

Dentro deste contexto, o material para se obter esse objeto de estudo é o grafite que está presente em pilhas (novas e usadas). O grafite dessas pilhas apesar de não ser um contaminante tóxico no meio ambiente, normalmente são incinerados no processo de

reciclagem, transformando-se em gás carbônico. Desta forma, este grafite pode ser usado para a síntese de estruturas de grafeno, material de grande interesse comercial e com alto valor econômico, de forma a reduzir custos de produção e, como efeito, minimizar danos ambientais causados pelo descarte incorreto ou processamento incorreto na reciclagem.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

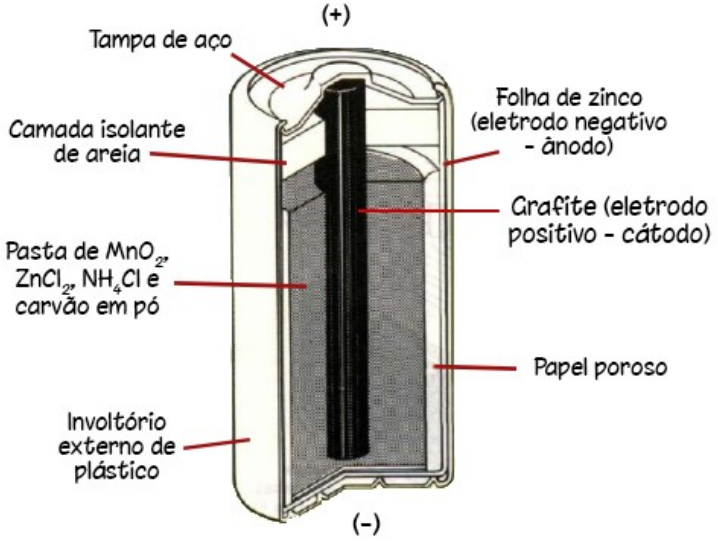
Com o desenvolvimento da economia global e com a melhora na qualidade e condições de vida da sociedade, houve um aumento do consumo e produção em larga escala de comodities, tendo como consequência o crescimento significativo da quantidade de resíduos produzidos, sendo um deles as pilhas [1].

3.1 PILHAS E SUA RECICLAGEM

Pilhas são objetos de uso comum do dia a dia e estão presentes nas suas mais variadas aplicações, tais como aparelhos de som, brinquedos, relógios, calculadoras e outros objetos eletrônicos. Define-se como pilha, todo gerador eletroquímico de energia elétrica mediante a conversão de energia química, sendo constituído de dois eletrodos e um eletrólito. As pilhas podem ser classificadas em primárias que compreende as pilhas descartáveis (não recarregável) e as secundárias que podem ser recarregadas [10].

As pilhas primárias, normalmente apresentam um elevado consumo devido ao seu baixo custo de produção [10]. Podemos caracterizá-las em pilhas comum (Figura 1) – as que possuem dois eletrodos (por exemplo, zinco e grafite) e uma pasta eletrolítica – e pilhas alcalina – composto de dois eletrodos (zinco poroso e dióxido de manganês) e solução eletrolítica de hidróxido de sódio ou potássio. Além dos materiais citados, elas também podem conter outros elementos como: mercúrio, chumbo, cádmio e índio [10].

Figura 1 – Representação de uma pilha comum contendo eletrodo de grafite [11].



Fonte: Adaptado pela autora.

Já as pilhas secundárias [10], que possuem a propriedade de realizar a reação inversa quando aplicada um potencial (recarregar), normalmente apresentam em sua composição metais como lítio, cádmio e alumínio.

Devido à grande quantidade produzida, seu tamanho e o seu uso, muitas pilhas domésticas acabam, conforme mencionado, sendo descartadas no lixo comum que possuem como destino os aterros sanitários, as usinas incineradoras ou até mesmo as usinas de compostagem. Tais práticas, representam um problema ambiental, uma vez que as pilhas possuem componentes que podem contaminar o meio ambiente, principalmente, devido a presença de metais pesados [10;12].

3.1.1 Impacto Ambiental e na Saúde Humana

Dentre os componentes presente nas pilhas, a maioria são considerados como metais pesados (grupo de metais que são tóxicos e perigosos em altas concentrações) como por exemplo, o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), entre outros. Suas nocividades podem ser constatadas em vários estudos citados por Conte [10], como por exemplo o de Silva e Rohlfs (2010) que alertam aos danos irreversíveis desses materiais ao ser humano e Câmera *et. al*. (2012) que relatam que as pilhas comuns e as alcalinas, quando descartadas de forma inadequada, apresentam corrosão que podem liberar chumbo, cádmio e mercúrio por lixiviamento (processo natural de solubilização de substâncias pela ação de um solvente).

A decomposição de uma pilha pode levar séculos para ocorrer e o tempo de meia vida de algumas substâncias presentes nelas ainda mais, chegando a milhões de anos [10]. Quando descartadas de maneira incorreta, as pilhas sofrem ações do intemperismo – quando em contato com água, umidade, calor ou outras substâncias do meio – o que acarreta a corrosão das carcaças e, consequentemente, ocorre o processo de lixiviação liberando os metais tóxicos no meio ambiente.

3.1.2 Legislação e Reciclagem

Os primeiros registros sobre os riscos provenientes do descarte inadequado de pilhas e baterias como lixo comum surgiram em 1970 nos Estados Unidos da América, seguido de programas de gestão de resíduos na década seguinte por alguns países da Europa com o intuito de diminuir os impactos ambientais causados [10]. No Brasil [13], este movimento apenas iniciou-se no final da década de 1990 por meio de uma resolução específica – Resolução

nº 257 de 30 de junho de 1999 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) – que estabelece a obrigatoriedade de gerenciamento (coleta, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final) adequado de pilhas e baterias que contenham chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos devido aos impactos negativos causados ao meio ambiente.

Com o passar dos anos, esta resolução se mostrou insuficiente, pois não se especifica o gerenciamento de todas as pilhas e baterias existentes, resultando em desinformações (ou limitação de informação) sobre o assunto. Além disso, em 2004 a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), publicou uma nova versão sobre resíduos sólidos, classificando as pilhas como resíduo Classe I (perigosos) pela norma NBR 10.004/2004 [14] – resíduos que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Assim, em 2008 foi realizada uma revisão da Resolução CONAMA nº 257/99 para a Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008 [15] que estabeleceu os limites máximos dos materiais presentes em pilhas e baterias e seu gerenciamento adequado, sendo explícito no capítulo VI, art. 22 a proibição de descarte inadequado desses materiais:

> Não serão permitidas formas inadequadas de disposição ou destinação final de pilhas e baterias usadas, de quaisquer tipos ou características, tais como: I - lançamento a céu aberto, tanto em áreas urbanas como rurais, ou em aterro não licenciado; II - queima a céu aberto ou incineração em instalações e equipamentos não licenciados; III - lançamento em corpos d'água, praias, manguezais, pântanos, terrenos baldios, poços ou cacimbas, cavidades subterrâneas, redes de drenagem de águas pluviais, esgotos, ou redes de eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas, ou em áreas sujeitas à inundação. (BRASIL. CONAMA N° 401, capitulo VI, art. 22).

E a partir de 2010, foi instituída a Lei nº 12.305/10 da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) [16] que estabelece a obrigatoriedade de ações para se aplicar a logística reversa, a coleta seletiva e a responsabilidade compartilhada entre fabricantes, distribuidores e consumidores de resíduos e a Instrução Normativa do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) nº 8, de 3 de setembro de 2012 [17] que institui para os fabricantes (nacionais e importados) os procedimentos de recebimento e destinação final de pilhas e baterias.

De acordo com o Relatório Anual da Abinee (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica) [18], a *Green Eletron* - Gestora de Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos – nacional sem fins lucrativos, fundada pela Abinee em 2016,

só em 2019 foram recicladas aproximadamente 520 toneladas de lixo eletrônico. Deste material, 171 toneladas correspondem a coleta pelo Programa Green Recicla Pilhas desta empresa, ramo focado em pilhas e baterias – baterias portáteis, pilhas alcalinas, pilha comum de zinco-manganês e pilhas recarregáveis.

O processo de reciclagem de pilhas e de baterias pode ser classificado em pirometalurgia, hidrometalurgia e mineralurgia, sendo os mais conhecidos descritos no Quadro 1.

Quadro 1 – Tipos de processos de reciclagem de pilhas e das baterias [10].

Tipos	Métodos	Aplicação
SUMITOMO (processo japonês)	Pirometalúrgico	Utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas e baterias, menos as do tipo Ni-Cd (alto custo).
RECYTEC (processo suíço)	Combina pirometalurgia, hidrometalurgia e mineralurgia	Todos os tipos de pilhas, lâmpadas fluorescentes e tubos diversos que com tenham mercúrio. Este processo não é utilizado para a reciclagem de baterias de Ni-Cd (alto custo).
ATECH	Mineralúrgico	Utilizado na reciclagem de todas as pilhas. (baixo custo).
SNAM-SAVAM (processo francês)	Pirometalúrgico	Recuperação de pilhas do tipo Ni-Cd.
SAB-NIFE (processo sueco)	Pirometalúrgico	Recuperação de pilhas do tipo Ni-Cd.
INMETCO (processo norte-americano)	Pirometalúrgico	Para pilhas Ni-Cd.
WAELZ	Pirometalúrgico	Possível recuperar metais como Zn, Pb, Cd.

De maneira geral, o processo mais utilizado constitui-se das seguintes etapas[19]:

a) Corte das pilhas – separação do material plástico;
b) Trituração – na qual separa-se as capas metálicas;
c) Processo químico – onde se recupera os sais e os óxidos metálicos na forma de pigmentos e de corantes através de reações químicas;
d) Processo térmico – onde por meio de altas temperaturas e outras etapas obtém-se o zinco.

Apesar de existir políticas e processos de reciclagem, nem todos os componentes acabam sendo recuperados, um deles, a haste de grafite que atua como um eletrodo em algumas pilhas (Figura 1), normalmente seu fim acaba se tornando a queima, na

qual resulta na produção de gás carbônico (CO_2) e/ou resíduo sólido do processo devido ao seu baixo valor de mercado [5].

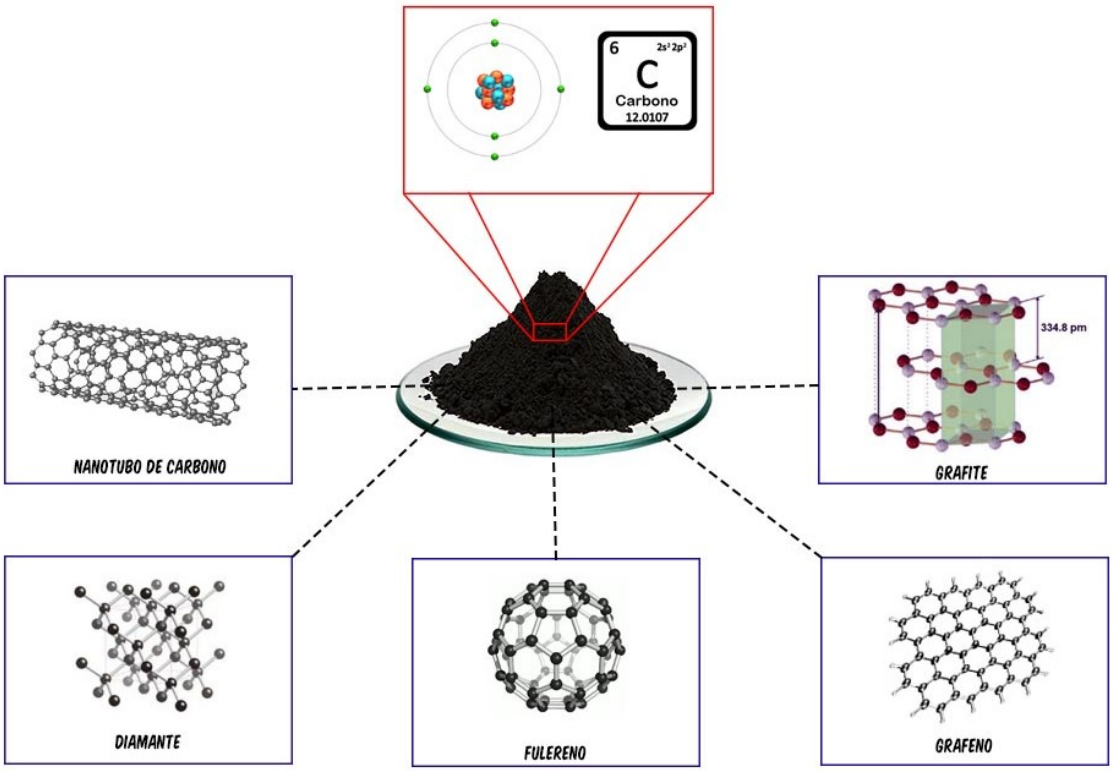
3.2 GRAFENO

Sendo um dos elementos mais antigo conhecido pela humanidade, o carbono – elemento da tabela periódica dos elementos, de símbolo C, possui número atômico igual a 6 (que representam dois elétrons na camada interna e quatro na camada externa, de configuração eletrônica $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$) – destaca-se pelas suas peculiaridades e a diversidade de materiais, apresentando: as propriedades e as estruturas únicas que se estendem desde ligações químicas entre carbonos a nanoestruturas [20]; diferentes formas alotrópicas [21] (grafite, nanotubo, fulereno, grafeno e diamante como demonstrado na Figura 2); e uma ampla gama de aplicações como no armazenamento de energia, componentes eletrônicos, sensores, entre outros[22].

Entre as diferentes formas alotrópicas do carbono, o grafeno se destaca por ser a estrutura básica das muitas outras formas alotrópicas do carbono como o grafite, o fulereno e o nanotubo de carbono, na qual lhe confere propriedades novas e distintas devido a sua baixa dimensão (material 2D) [23].

Apesar de sua denominação ser recomendada após as pesquisas realizadas por Hanns-Peter Boehm e colaboradores em 1961 para as discussões das reações, as estruturas e as propriedades de camadas individuais do grafite, o avanço das pesquisas sobre a sua preparação e o entendimento das características desse material só deu fruto recentemente [24]. Sendo em 2004, comprovado pela primeira vez, de forma experimental, a possibilidade de se isolar o grafeno em monocamadas, a partir da esfoliação mecânica do grafite pirolítico, pelos pesquisadores e vencedores do prêmio Nobel em Física no ano de 2010, Andre Geim e Konstantin Novoselov. Após isso, observa-se um aumento significativo no interesse comercial desse material com diversos estudos de suas propriedades e de suas aplicações [7;8,24].

Figura 2 – Algumas formas alotrópicas do carbono.

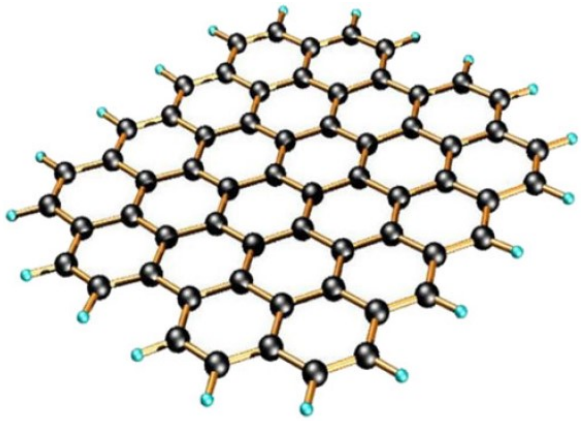


Fonte: Autora.

O grafeno é um material bidimensional (2D), de estrutura estável devido à forte ligação covalente planar. É constituído por uma monocamada de átomos de carbono de espessura aproximada de 0,35 nm, com ligações em sp^2 e distância de 0,142 nm, em que se encontram arranjados em anéis de benzenos (hexágonos) de forma análoga a estrutura da colmeia (Figura 3) [6,25]. O átomo de carbono na estrutura do grafeno realiza três ligações químicas com os outros átomos da estrutura planar, o que deixa um elétron livre (também denominados de elétrons pi (π)) para a condução elétrica na terceira dimensão. Esses elétrons, localizados acima ou abaixo (perpendicular ao plano) da camada de grafeno, possuem uma alta mobilidade e seus orbitais pi se sobrepõem de forma a melhorar algumas de suas propriedades, como as elétricas e óticas [25; 26].

Apesar da terminologia grafeno representar uma única camada, é possível encontrar muitos trabalhos que apresentam materiais que diferem dessa definição, mas que utilizam essa terminologia. Assim, de forma a estabelecer uma definição mais lógica e útil, a revista *Carbon* propôs uma lista de terminologias para o grafeno e os materiais a base de grafeno correlatos, como estruturas contendo entre 2 e 5 camadas são chamadas de grafeno de poucas camadas (ou também conhecido de *few-layer*) [27].

Figura 3 – Estrutura do grafeno [8].



3.2.1 Propriedades do Grafeno

O Quadro 2 apresenta um comparativo de algumas das características do grafeno com outros materiais que são atraídos pela comunidade científica com os estudos e aplicações nos mais diversos setores como baterias, biossensores, painéis fotovoltaicos, fibra óptica, compósitos estruturados, supercapacitores, etc. [5].

O grafeno é um material extremamente leve com densidade de 0,77 $mg \cdot m^{-2}$ e área do anel carbônico de 0,052 nm^2, por ser um material com estrutura planar e uma única camada, suas vantagens compreendem em ser ultrafino e ultraleve. Devido a essas particularidades, este material possui uma alta transparência, em torno de 97,7%, absorção da luz visível de 2,3% e, dependendo da espessura do grafeno de poucas camadas, ele exibe cores e diferentes contrastes [20]. Ele é o maior condutor elétrico à temperatura ambiente, já conhecido até o momento, com condutividade de 10^6 $S \cdot m^{-1}$ e resistência de 31 $\Omega \cdot sq^{-1}$ devido a sua alta mobilidade elétrica de $2{,}0 \times 10^5$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, atribuído aos elétrons π. Além disso, por ser um semimetal, o grafeno possui uma pequena sobreposição da banda de valência e de condução, onde elétrons se movimentam entre essas bandas com baixa energia sem a necessidade de energia externa [20].

As propriedades mecânicas e térmicas do grafeno também se destacam devido à maior resistência e dureza, apresentando módulo elástico de 1,1 TPa, resistência a tração de 125 GPa e com um limite de resistência a ruptura de 42 $N \cdot m^{-1}$, ou seja, uma área de 1 m^2 de grafeno suporta 4 kg de peso. Sua condutividade térmica é em torno de 5 $kW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, com área superficial específica de 2.630 $m^2\ g^{-1}$ [20].

Quadro 2– Comparativo das características do grafeno com outros materiais [25].

Propriedade	Valor	Comparativo com outro material
Resistência à ruptura	42 N m^{-1}	Mais de 200 vezes do aço
Limite elástico	~20%	<1% do aço
Mobilidade elétrica em temperatura ambiente	200 000 cm^2 V^{-1} s^{-1}	Mais de 100 vezes do silício (Si)
Condutividade térmica	~5000 W m^{-1} K^{-1}	Mais de 10 vezes do cobre (Cu)
Máxima densidade de corrente	$>10^8$ A cm^{-2}	~100 vezes maior que o cobre (Cu)
Coeficiente de absorção óptica	2,30%	~50 vezes maior que o arsenieto de gálio (GaAs)

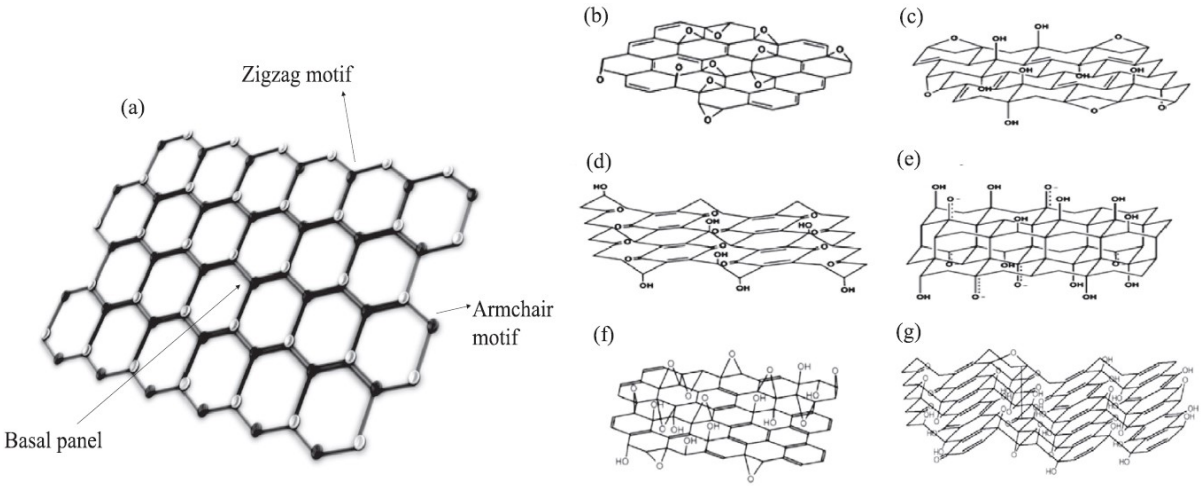
3.3 ÓXIDO DE GRAFENO

Devido ao processo de oxidação presente em muitas das sínteses de grafeno, o material resultante tende a apresentar impurezas, defeitos, buracos, dobra, desorganizações estruturais, entre outras irregularidades, que afetam as propriedades intrínsecas do grafeno, mas que proporcionam outros atributos em diversas aplicações [28]. Dentre esses materiais, o mais comum é o composto denominado de óxido de grafeno (OG) [28] que compõe todos os derivados do grafeno ricos em grupos funcionais oxigenados – hidroxila, grupos epóxidos no plano basal, grupos carboxílicos, cetonas e aldeídos nas suas extremidades – ou seja, um material com uma estrutura composta basicamente de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). A Figura 4 apresenta alguns dos modelos relatados, sendo o modelo de Lerf-Klinowski, na qual é baseado nos dados da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), o mais conhecido [24].

Dependendo de sua aplicação, o óxido de grafeno ainda pode ser processado utilizando redutores químicos ou físicos, de forma a reduzir e/ou eliminar a presença de grupos oxigenados na estrutura. Esta redução é uma das principais rotas para se obter o grafeno.

Estudos relatados por Hiew *et. al.* (2018) e citado por Lee *et. al.* (2019) [28] demonstram que a razão carbono e oxigênio (C/O) em óxidos de grafenos reduzidos (OGr) pode variar entre de 8:1 – 246:1 [24;28].

Figura 4 – (a) Estrutura primitiva do grafeno e de seus derivados de óxido de grafeno baseados nos modelos de (b) Hofmann, (c) Ruess, (d) Scholz-Boehm, (e) Nakajima-Matsuo, (f) Lerf-Klinowski e (g) Szabo [28].

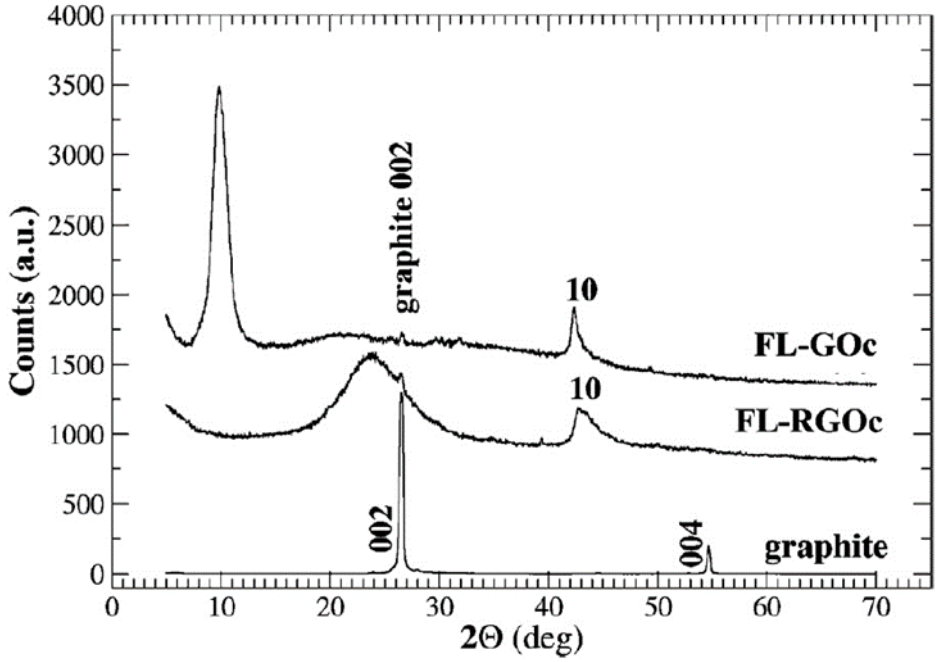


3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE GRAFENO E SEUS DERIVADOS

O grafeno e seus derivados podem ser caracterizados por uma ampla variedade de técnicas. O perfil típico desses materiais é demonstrado abaixo pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), a espectroscopia Raman e a análise termogravimétrica (TGA).

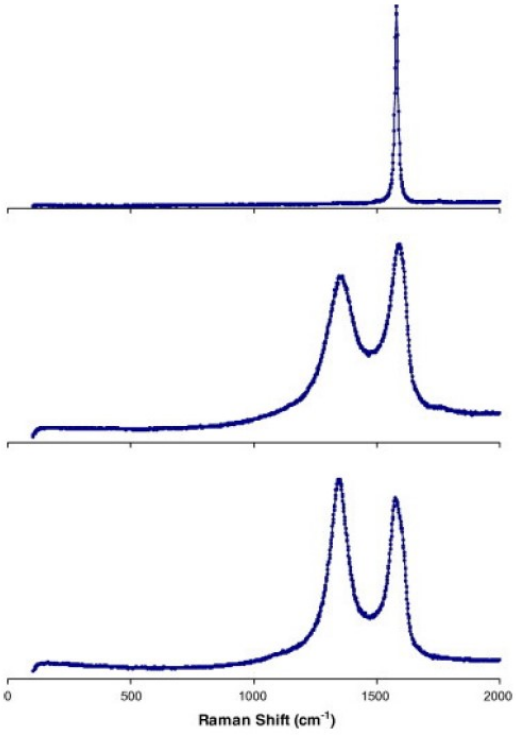
A técnica de caracterização por DRX é utilizada para se obter informações sobre os planos cristalinos das amostras. Um perfil de difratograma típico do grafite é representado pela presença de um pico de difração intenso em 26,6º (2θ) [29]. Krishnamoorth *et. al.* [30] realizaram um estudo químico e estrutural do óxido de grafeno com diferentes graus de oxidação e demonstram o deslocamento para menores ângulos e o aumento na intensidade do pico (002) característico do grafite. Bandi *et.al.* [5] também cita outros estudos que relata o mesmo efeito, na qual indicam que o deslocamento do pico (002) de 26° (2θ) para 10-11° (2θ) representa a oxidação das camadas do grafite e o aumento da distância interplanar de sua estrutura. Além disso, relatam também que nos materiais com baixo grau de oxidação o pico (002) apresenta-se próximo de 26° (2θ), mas um pouco mais alargado, como demonstrado na Figura 5.

Figura 5 –Comparativo de DRX do grafite, óxido de grafeno comercial (FL-Goc) e óxido de grafeno reduzido comercial (FL-RGOc) [29].



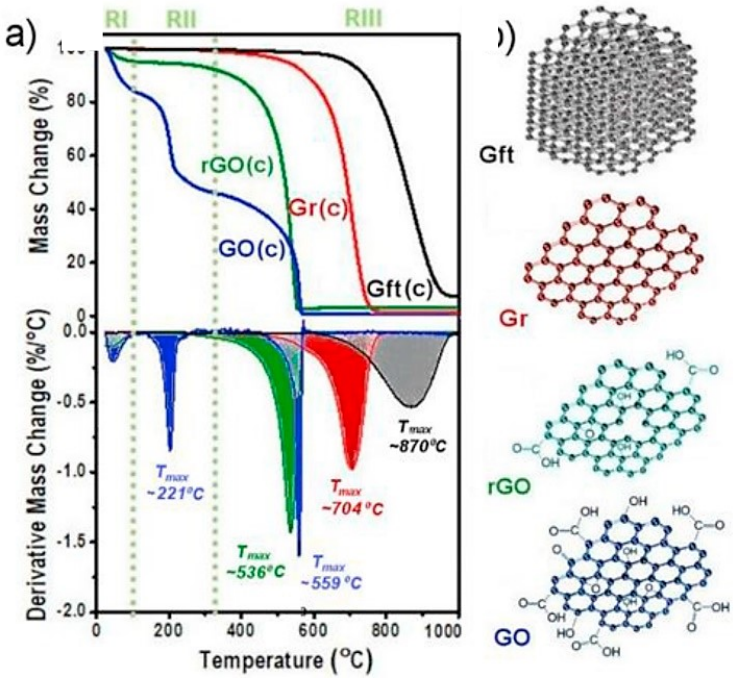
As informações obtidas pela espectroscopia Raman são essenciais para o entendimento das características eletrônicas e estruturais dos materiais derivados de carbono. A Figura 6 mostra os espectros Raman de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido apresentados por Childres *et. al.* [31]. Os dados apresentados por esta técnica são explicados pelas características das bandas obtidas e a região onde aparecem no espectro. No caso de estruturas derivados de grafeno, as principais bandas vibracionais são as: banda D (~1350 cm^{-1}) que representa os defeitos do plano basal da estrutura hexagonal do grafeno, a banda G (~1580 cm^{-1}) que corresponde aos estiramentos da ligação entre átomos de carbono sp^2 no plano e a banda 2D ou G' (2700 cm^{-1}), também chamada de segunda ordem da banda D, indicam a ordem de empilhamento ou espessura das camadas [32;33].

Figura 6 – Espectros Raman de grafite (superior), óxido de grafeno (central) e óxido de grafeno reduzido (inferior) [31].



Entre as análises térmicas, o TGA é uma técnica utilizada para caracterizar a decomposição, a estabilidade térmica do material em diferentes condições e avaliar a cinética do processo físico-químico. Estudos realizados pelo grupo de Farivar [34] demonstram o termograma das análises de TGA e DTG (termogravimetria derivada) em atmosfera de ar atmosférico do grafite, grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido comercial e são ilustrados conforme a Figura 7. Nas análises termogravimétricas (TGA/DTG) desses materiais, observa-se três regiões térmicas com perdas mássicas características: região I (<100 ºC) na qual está relacionado com a evaporação de água adsorvida na amostra; região II (100~360ºC) corresponde a degradação dos grupos oxigenados (hidroxilas, carbonilas, carboxilas, etc); e a região III (360~1000 ºC) relacionado a combustão do carbono (anéis aromáticos da estrutura).

Figura 7 – Gráfico de TGA e DTG das amostras de grafite (Gft(c)); grafeno (<10 camadas) (Gr(c)); óxido de grafeno (GO(c)); e óxido de grafeno reduzido (rGO(c)) [34].



3.5 SÍNTESE DE GRAFENO E SEUS DERIVADOS

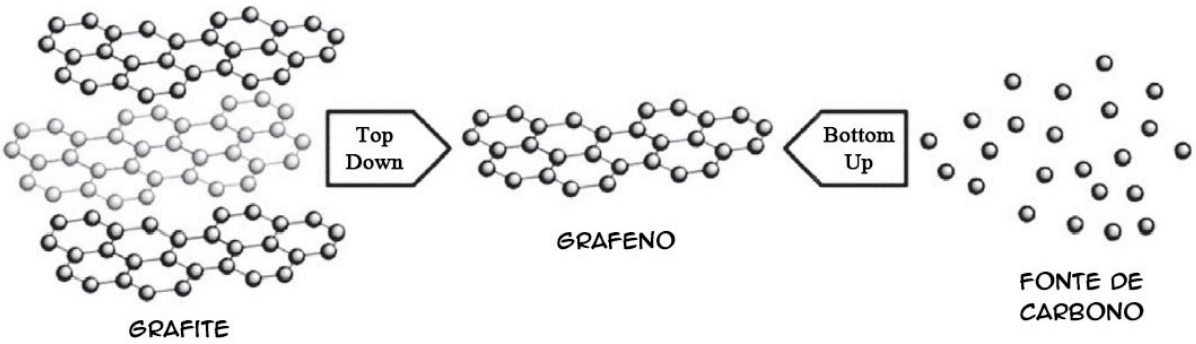
A "síntese de grafeno" refere-se a qualquer processo de fabricação ou extração que possui como objetivo a obtenção de grafeno independendo do tamanho, pureza e cristalinidade do produto, seja ele na forma de monocamada, bicamada ou em algumas camadas [35;36]. Dessa forma, um dos maiores obstáculos para o uso do grafeno é a sua produção e processamento em larga escala para a indústria, pois o mesmo forma aglomerados irreversíveis, ou se não separados adequadamente, eles podem se reestruturar na forma de grafite através das forças de van der Waals. Além disso, há o problema na relação entre rendimento e controle de qualidade do material produzido [25;37].

A síntese do grafeno pode ser classificada em dois tipos (Figura 8):

- Processos *bottom-up* (de baixo para cima) na qual se refere à produção do grafeno partindo da construção do arranjo atômico e molecular de carbono. Esse método, possibilita a produção de materiais com elevada qualidade, porém com um custo elevado e dificuldade de implementação em larga escala.

- Processos *top-down* (de cima para baixo) na qual se refere à produção de grafeno a partir da separação ou por desconstrução da estrutura do grafite ou de seus derivados. Os métodos *top-down* oferecem a possibilidade de produção em larga escala com menores custos.

Figura 8 – Simplificação dos métodos de produção de grafeno *top-down* e *bottom-up* [28].



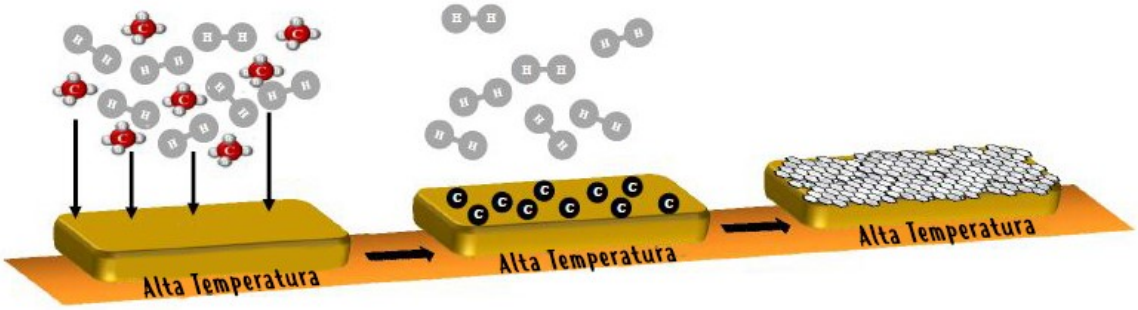
Fonte: Adaptado pela autora.

Na síntese de grafeno a partir do processo *bottom-up*, na qual moléculas individuais se unem de forma a 'construir' o grafeno (Figura 9), destaca-se as técnicas de síntese por deposição química na fase vapor (CVD) e o crescimento epitaxial sobre substratos de Carbeto de Silício (SiC) [26; 28].

- O método por CVD ocorre sobre metais catalisadores com a decomposição de gases orgânicos (hidrocarbonetos) e outras fontes de biomassas em temperaturas elevadas. Devido à alta temperatura na superfície do catalisador, os precursores de carbono se dissociam e o átomo de carbono se difunde através da superfície do metal de forma a, posteriormente, formar uma folha de grafeno. Este método possui um dos melhores resultados na produção de grafeno com poucos defeitos, estrutura altamente interconectada e uma grande área de superfície. Entretanto, ele possui um alto custo de produção, baixo rendimento, a necessidade de purificação para remover resíduos do catalisador presente no material e transferência do grafeno para outros substratos.
- O crescimento epitaxial sobre substratos de carbeto de silício (SiC) é um método de decomposição do mesmo, no qual o SiC é aquecido em vácuo ou atmosfera inerte, resultando na sublimação do silício (Si) e

agregação de átomos de carbono, na qual se organizam na forma de grafeno. Apesar da simplicidade, este método acaba sendo dispendioso devido ao gasto energético para a sublimação do Si, o tamanho limitado do substrato comercial e o material produzido apresenta impurezas nas estruturas.

Figura 9 – Representação esquemática da síntese de grafeno pelo método CVD [38].



Fonte: Adaptado pela autora.

Em processos *top-dowm*, onde se tem os processos de desconstrução e separação de estruturas complexas de forma a se obter o grafeno, destaca-se a esfoliação mecânica e a esfoliação química pelo método de Hummers [26; 28;39].

- A esfoliação mecânica consiste na repetição do processo de redução do número de camadas de grafeno a partir de um grafite de alta pureza com o uso de uma fita adesiva (*scotch tape*), de modo que o grafeno fique preso na fita, e posteriormente transferida a um substrato. Este método é econômico e prático, sendo muito utilizado para estudos das propriedades, mas não é possível reproduzir em larga escala.
- O método de Hummers (ou o método de Hummers modificado) é utilizado para a produção de óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido, sendo composto por duas ou três etapas. A primeira etapa sendo a oxidação química do grafite com uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e permanganato de potássio ($KMnO_4$), a segunda etapa, consiste na esfoliação do grafite com o uso do ultrassom, e se necessário, uma terceira etapa de redução química, diminuindo os grupos oxigenados presentes na estrutura, obtendo o óxido de grafeno reduzido. É um método com produção escalável, mas produz materiais com muitos defeitos que modificam algumas propriedades.

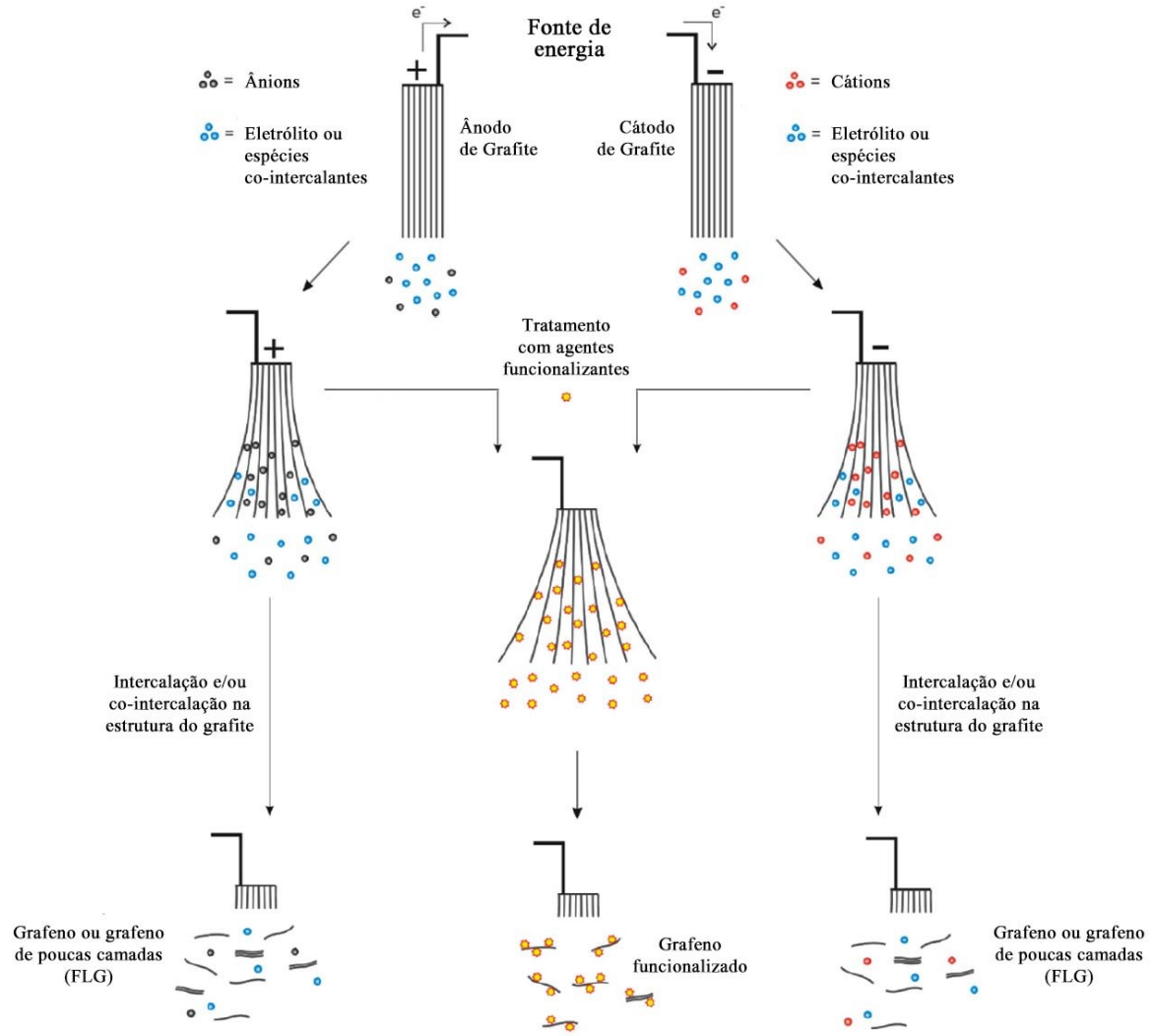
Entre os processos *top*-down para a síntese de grafeno ou óxido de grafeno, a esfoliação eletroquímica é uma das formas mais simples de se preparar grafeno, não possui muitas etapas no processo e não é necessário o uso de muitos reagentes químicos. Ademais, o processo envolve pouco tempo de síntese, é de baixo custo, tornando-se adequado para a produção em grande escala com uma alta qualidade e rendimento [7;9].

3.6 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO/GRAFENO

O processo de esfoliação eletroquímica (EE) envolve um eletrólito, um condutor de corrente elétrica e eletrodos que servirão como o ânodo e o cátodo, representando as reações de oxidação e redução, respectivamente. Normalmente, este método não requer a utilização de muitos equipamentos e podem ser realizados em condições ambientes. O processo de EE do grafite envolve desde alguns minutos a algumas horas para se produzir algumas gramas de grafeno em escala laboratorial com qualidade moderada dependendo da operação (potencial, precursor do grafite e eletrólito). Adicionalmente, estruturas de grafeno e seus derivados obtidos através dessa via possuem características estruturais superiores aos produzidos por outras rotas de síntese [36].

A metodologia empregada pela EE pode ser classificada em dois tipos dependendo da polaridade dos eletrodos, podendo ser uma (1) esfoliação anódica, quando o eletrodo (ânodo) de interesse está carregado positivamente, atraindo ânions do eletrólito; ou uma (2) esfoliação catódica, onde o eletrodo (cátodo) de estudo está carregado negativamente de forma a atrair cátions do eletrólito. O mecanismo da EE depende do tipo de potencial aplicado: catódico ou anódico, mas pode ser simplificado de acordo com a Figura 10. Em uma EE, a corrente é aplicada na célula eletroquímica, o fluxo do movimento dos elétrons é do ânodo (+) para o cátodo (–), logo, o ânodo por estar carregado positivamente, atrai a intercalação de íons de carga negativa (ânions) e outras espécies co-intercalantes presentes no eletrólito. De forma semelhante, no cátodo que está carregado negativamente, tem-se a atração e intercalação de íons de carga positiva (cátions) e outras espécies co-intercalantes. Nesse processo de esfoliação eletroquímica de grafeno, a intercalação de espécies volumosas no grafite aumenta o espaçamento interlamelar, resultando na expansão entre as camadas de forma a romper as forças de van der Waals presentes entre elas, e em seguida, ocorre a esfoliação, obtendo-se o grafeno ou grafeno de poucas camadas [37]. Se, controlado os parâmetros do processo pode ser possível obter diferentes tipos de materiais a base de grafeno.

Figura 10 – Simplificação do mecanismo do processo de EE catódica e anódica [40].



Fonte: Adaptado pela autora.

Dentre esses dois tipos de esfoliação, o mais utilizado por apresentar uma maior eficiência é a esfoliação anódica devido a presença de íons hidroxila em decorrência da redução das moléculas de água no ânodo, que atuam como um forte agente nucleófilo capaz de danificar a estrutura sp^2 do grafeno [37].

O material mais utilizado na obtenção de grafeno por EE, o grafite, pode ser utilizado nas mais diversas formas, como por exemplo, em folha, flocos, grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, sigla em inglês para *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) ou haste. Esta técnica depende da eficiência da intercalação dos íons, logo, a procedência do material do eletrodo influencia nesse método devido as microestruturas, defeitos, arranjos das camadas, espessura, composição e pré-tratamento [37].

Estudos elaborados com a haste de grafite demonstram que possuem uma lenta taxa de esfoliação quando comparados com folhas e flocos de grafite. Devido a estas

características, este material é mais propenso a apresentar oxidação no grafite, resultando em materiais de grafeno mais hidrofílico [40]. Quando utilizado como ânodo, bicamadas de grafeno tendem a apresentar dimensão lateral em torno de 0,5 a 1 μm e uma razão de 11,7 para C/O (carbono para oxigênio) [37]. Outro ponto a se observar quando se utiliza a haste é a possibilidade de desintegração de partes do eletrodo no processo, uma vez que não estando em contato com o eletrodo, eles não podem ser mais esfoliados, resultando em uma baixa eficiência [37]. Além disso, a desintegração de parte do eletrodo ou até mesmo uma esfoliação parcial/incompleta das camadas de grafeno podem resultar em um sólido a granel denominado de óxido de grafite. Este sólido apresenta grupos oxigenados em seus planos basais e um aumento do espaçamento interplanar quando comparado ao grafite [27].

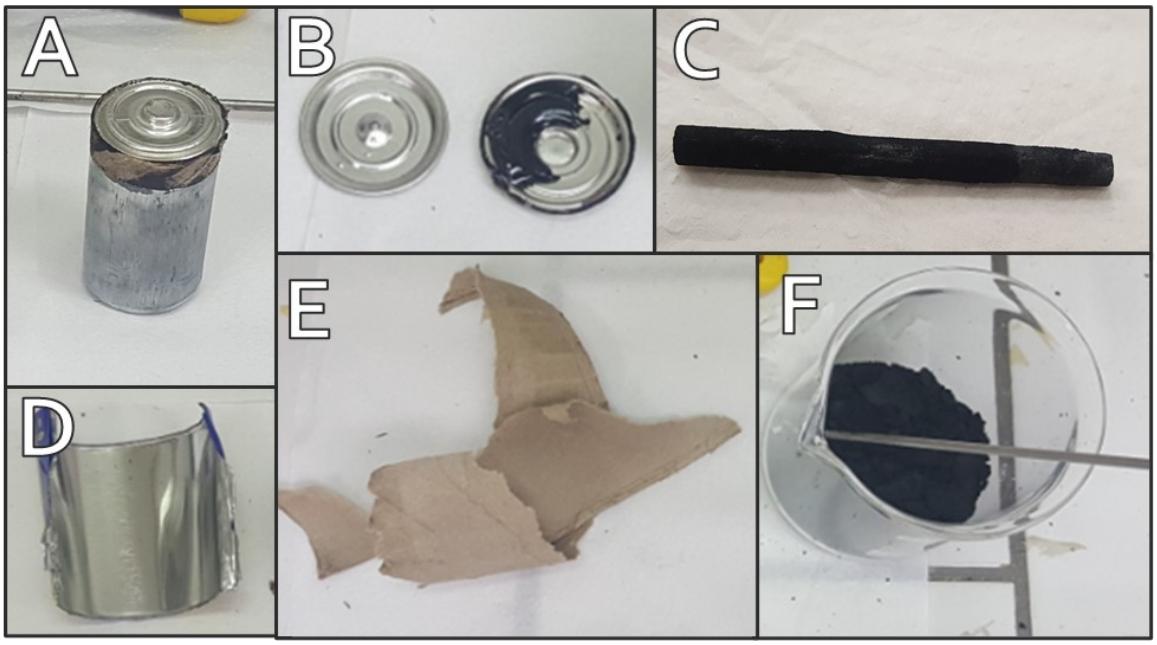
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam grau de pureza analítico e toda água utilizada nos experimentos foi a ultrapura. Foram utilizados como eletrodos no processo de esfoliação eletroquímica, grafites de três marcas de pilhas usadas na qual denominaremos de A, B e C.

4.1 EXTRAÇÃO DO GRAFITE DE PILHAS

A haste de grafite foi extraída cuidadosamente, a partir do desmonte de pilhas comuns (primárias) usadas do tipo AA (1,5 V) de zinco-carbono como mostrada na Figura 11. As dimensões das hastes de grafite, de maneira geral, foram da ordem de 4,0 mm de diâmetro e 47,0 mm de comprimento. As hastes retiradas foram separadas e limpas de forma a retirar o excesso da pasta eletrolítica na superfície do eletrodo com polimento mecânico e com água ultrapura, removendo-se assim, os resíduos de produtos químicos restantes [5].

Figura 11 – Componentes de uma pilha desmontada. (a) Pilha, (b) tampas, (c) grafite, (d) folha de zinco, (e) papel poroso e (f) pasta eletrolítica.

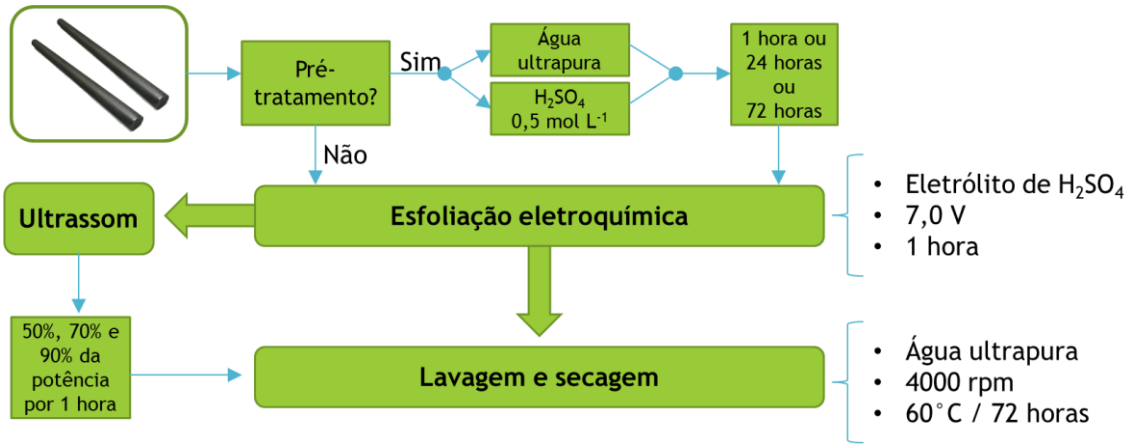


Fonte: Autora.

4.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO/GRAFENO

As etapas da metodologia empregada no trabalho foram realizadas de acordo com a sequência com o esquema da Figura 12. Os detalhes de cada etapa são descritos em seguida.

Figura 12 – Esquema do processo de esfoliação eletroquímica dos experimentos.



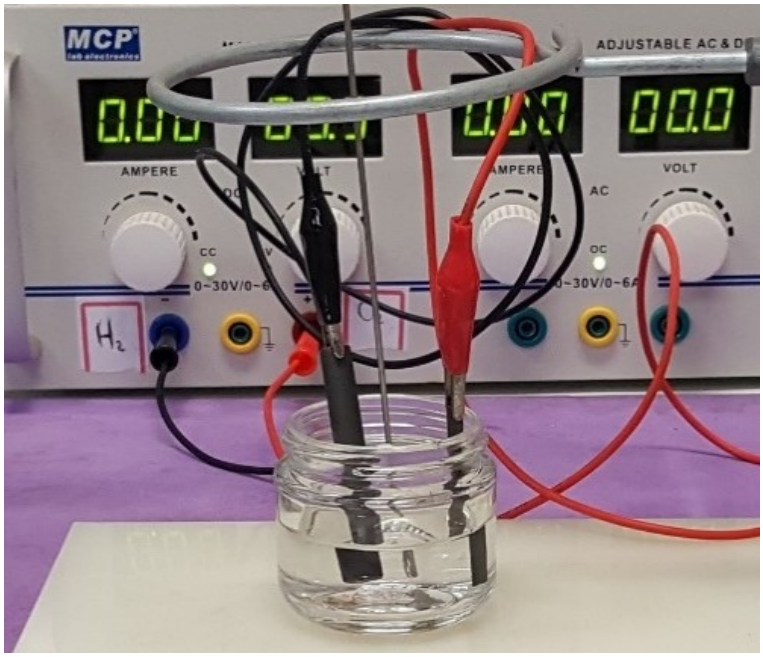
Fonte: Autora.

4.2.1 Esfoliação eletroquímica do grafite

A separação das camadas de grafeno dos grafites foi realizada pelo método de esfoliação eletroquímica [5;41]. O grafite retirado de pilhas usadas foi utilizado como o ânodo e o cátodo em uma célula eletroquímica, como pode ser visto na Figura 13. Empregou-se como meio eletrolítico na EE uma solução com 50 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em diferentes concentrações. Em seguida, aplicou-se uma diferença de potencial de 7,0 V CC (corrente contínua) com uma fonte de alimentação CA/CC (corrente alternada/corrente contínua) de modelo M10-AD370-6 da marca MCP *Lab Eletronics* através dos eletrodos por 60 minutos. Durante o processo, o grafite a ser esfoliado era imergido de forma gradual na solução de modo que não ocorresse o seu rompimento.

O material obtido deste processo foi separado em uma centrífuga modelo 80-2B da marca *Daiki* sob a rotação de aproximadamente 4000 rpm e realizado a lavagem exaustiva com água ultrapura até pH neutro com o auxílio de tubos tipo Falcon (25 mL) e tiras indicadoras de escala de pH. Posteriormente, secou-se o material obtido em placas de Petri à 60 °C por 72 horas em estufa modelo 400-5ND da marca *Ethik Technology*.

Figura 13 – Foto esquemática da célula eletroquímica.



Fonte: Autora.

A eficiência do método foi avaliada a partir dos seguintes parâmetros:

- A concentração da solução eletrolítica de H_2SO_4 foi realizada com eletrodos de grafites provenientes da mesma marca, mas sem nenhum pré-tratamento. Foi utilizado as concentrações de 0,1 $mol \cdot L^{-1}$; 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ e 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ de H_2SO_4; volume do meio eletrolítico = 50 mL; tempo da esfoliação = 60 minutos; potencial = 7,0 V.
- O pré-tratamento com imersão dos grafites em água ultrapura ou em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} por 24 horas foi utilizado para verificar se há uma diferença na quantidade de grafite esfoliado, pois resultados da literatura demonstram que há possibilidades de o processo de esfoliação do grafite ser melhor. Neste caso, utilizou-se como solução eletrolítica 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ de H_2SO_4; volume do meio eletrolítico = 50 mL; tempo da esfoliação = 60 minutos; potencial = 7,0 V.
- A variação da marca da pilha do eletrodo de grafite (marca A, B e C) foi realizado com os mesmos parâmetros utilizados no pré-tratamento com água ultrapura de forma a verificar se há diferença entre os eletrodos de diferentes marcas (meio eletrolítico = H_2SO_4 0,5 $mol \cdot L^{-1}$; volume do meio eletrolítico = 50 mL; tempo da esfoliação = 60 minutos; potencial = 7,0 V.)

- O tempo de imersão dos grafites no pré-tratamento com H_2SO_4 0,5 mol·L^{-1}. De acordo com estudos e resultados apresentados na literatura o tempo de imersão do eletrodo de grafite é um dos fatores que auxiliam na esfoliação eletroquímica. Variou-se o tempo de imersão entre 1 hora, 24 horas e 72 horas; meio eletrolítico = H_2SO_4 0,5 mol·L^{-1}; volume do meio eletrolítico = 50 mL; tempo da esfoliação = 60 minutos; potencial = 7,0 V.

4.2.2 Esfoliação eletroquímica do grafite e ultrassom

Em uma célula eletroquímica, utilizou-se como ânodo e o cátodo o grafite retirado de pilhas usadas, como demonstrado na Figura 13. Empregou-se como meio eletrolítico na EE uma solução com 50 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol L^{-1}. Em seguida, aplicou-se um potencial de 7,0 V CC através de uma fonte de alimentação CA/CC de modelo M10-AD370-6 da marca MCP *Lab Eletronics* através dos eletrodos por 60 minutos. Durante o processo, o grafite a ser esfoliado era imergido de forma gradual na solução de modo que não ocorresse o seu rompimento. Finalizado esta etapa, a solução foi transferida a um erlenmeyer e encaminhado para uma posterior etapa no ultrassom de alta frequência através do equipamento *Desruptor/Sonicador* ultrassônico modelo QR550 com potência ultrassônica de 550 watts da marca *Ultronique*, utilizando a microponta do equipamento por 60 minutos. Durante esta etapa, foi avaliado a influência do percentual de potência do equipamento, que foram utilizados 50, 70 e 90% como parâmetro.

O material obtido deste processo foi separado utilizando uma centrífuga modelo 80-2B da marca *Daiki* sob a rotação de aproximadamente 4000 rpm e realizado a lavagem exaustiva com água ultrapura até pH neutro com o auxílio de tubos tipo Falcon (25 mL) e tiras indicadoras de escala de pH. Posteriormente, secou-se o material obtido em placas de Petri à 60°C por 72 horas em estufa modelo 400-5ND da marca *Ethik Technology*.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL ESFOLIADO

Os materiais produzidos pelo processo de esfoliação eletroquímica dos grafites adotaram as seguintes identificações de acordo com a condição de análise, sendo apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Sigla e parâmetros de identificação dos materiais esfoliados. Tempo de esfoliação de 60 min e Potencial 7,0 V.

Parâmetro	Sigla	Marca da pilha	Pré-tratamento	Tipo de pré-tratamento	Tempo do pré-tratamento (hora(s))	Concentração de H_2SO_4 (mol L^{-1})	Percentual (%) da potência do ultrassom
Concentração	OG1	A	Não	-	-	0,1	-
	OG2	A	Não	-	-	0,5	-
	OG3	A	Não	-	-	1,0	-
Pré-tratamento	OG4	A	Sim	H_2SO_4	24	0,5	-
	OG5	A	Sim	Água ultrapura	24	0,5	-
Outras marcas	OG6	B	Sim	Água ultrapura	24	0,5	-
	OG7	C	Sim	Água ultrapura	24	0,5	-
Tempo do pré-tratamento	OG8	A	Sim	H_2SO_4	1	0,5	-
	OG9	A	Sim	H_2SO_4	72	0,5	-
Ultrassom	OG10	A	Sim	H_2SO_4	24	0,5	50
	OG11	A	Sim	H_2SO_4	24	0,5	70
	OG12	A	Sim	H_2SO_4	24	0,5	90

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO MATERIAL

O material de partida e suas respectivas amostras produzidas pela esfoliação eletroquímica do grafite foram caracterizados por difração de raio X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.

4.4.1 Difração de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) [42] é uma técnica utilizada para identificar e caracterizar materiais cristalinos, elucidar a estrutura de materiais, a partir da análise da posição, intensidade e larguras dos picos obtidos em um difratômetro de raio X. Esta técnica baseia-se na DRX nos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a Lei de Bragg apresentada na Equação 1.

$$\lambda = 2.d.sen\theta \quad (1)$$

No qual λ, corresponde ao comprimento de onda dos raios X incidentes, d é à distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

Os dados foram coletados de 10 º a 70º (2θ), sendo realizadas no difratômetro de raios X multi-propósito Empyrean da marca PANalytical com um cátodo de cobre (λ = 0,154 nm).

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês para *Fourier Transform Infrared*) [43] é uma técnica de análise utilizada para identificar grupos funcionais e tipos de ligações químicas entre determinados átomos ou grupos funcionais presentes na amostra de materiais orgânicos, inorgânicos e polímeros. Os materiais foram analisados por FTIR em um espectrofotômetro no infravermelho FRONTIER MIR+SP10 STD (Perkin Elmer) utilizando amostras preparadas a partir da mistura de cada material com brometo de potássio (KBr), prensadas em pastilhas. Os espectros foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1}.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a obtenção de imagens da superfície do material com uma alta resolução e com elevada profundidade de foco, ou seja, permite determinar a morfologia dos materiais. Uma das principais vantagens desta técnica é de se visualizar os detalhes submicrométricos da estrutura [42]. A análise de microscopia foi realizada no microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10. O equipamento está acoplado à espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), responsável pela obtenção da microanálise elementar e mapeamento químico da superfície da amostra. O EDS é uma técnica caracterização de materiais através da dispersão de raios X, onde a identificação e quantificação ocorre devido a interação entre os feixes de elétrons e a amostra, na qual resultam na emissão de raios X característicos e únicos das estruturas atômicas dos elementos.

As análises foram realizadas com o material após secagem em estufa e deposição em fita de carbono.

4.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman [43] é uma técnica experimental baseada na frequência vibracional das ligações químicas, sendo utilizada para o estudo dos espectros vibracionais e a estrutura eletrônica dos materiais. É uma técnica não destrutiva, onde as amostras podem estar nos três estados físicos da matéria (sólido, líquido ou gasoso), podendo ser materiais do tipo policristalinos, pós ou filmes finos, não sendo necessário à sua preparação prévia. Nesta técnica é possível caracterizar materiais a base de carbono devido as bandas características da descrição da estrutura e da sua desordem.

A análise de Raman foi realizada no microscópio Raman LabRAM HR Evolution – HORIBA. Os dados foram coletados em uma faixa de comprimento de onda de 75 a 4000 cm^{-1}. O laser utilizado foi o 532 nm, com potência de 50 mW e filtro de 3,2% e lente objetiva de 100X. O tempo de exposição para a aquisição dos dados por janela foi de 20,0 segundos e com 4 acumulações para gerar a média do espectro.

4.4.5 Dispersão em água ultrapura

As amostras foram maceradas com o auxílio do almofariz e pistilo de ágata. A dispersão foi preparada utilizando-se um banho ultrassônico modelo Easy 300H da marca Elma com ~1 mg de material em 3 mL de água ultrapura por 15 minutos de ultrassom. O objetivo desta técnica é avaliar a dispersão do material esfoliado e identificar de forma visual a presença ou não de óxido de grafeno.

4.4.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) [42] é uma técnica utilizada para caracterizar a decomposição, a estabilidade térmica do material em diferentes condições e avaliar a cinética do processo físico-químico da amostra.

As análises térmicas foram realizadas no equipamento *Perkin Elmer* STA6000/8000 com fluxo de oxigênio (50 mL min^{-1}). Utilizou-se na análise aproximadamente 5 mg do sólido, uma faixa de 25 até 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

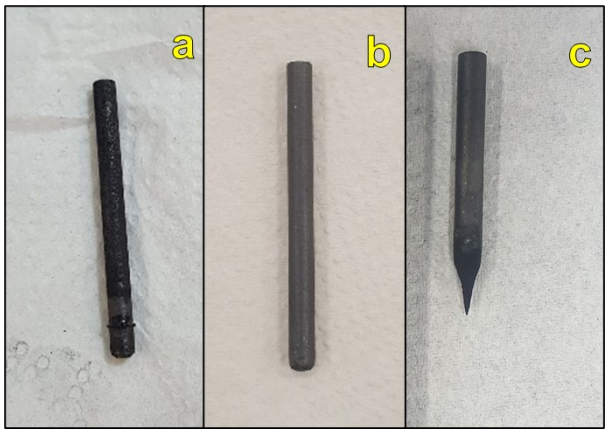
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, os resultados obtidos do trabalho a partir da metodologia empregada serão demonstrados e discutidos.

5.1 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS GRAFITES

As etapas do processo de limpeza e esfoliação do eletrodo de grafite são demonstradas na Figura 14. Esses grafites retirados de pilhas AAA de 1,5 V possuem em média o diâmetro inicial de 4,0 mm, altura de 47,0 mm e peso de 1,0 g. Após o processo e esfoliação eletroquímica, conforme ilustrado na Figura 14c, observa-se a diminuição do tamanho, o afinamento de parte da haste do grafite que esteve em contato com a solução e um aspecto típico de grafite oxidado pela parte mais escura que esteve em contato com a solução eletrolítica.

Figura 14 – Etapas de limpeza do grafite, a) ao ser retirado da pilha; b) após limpeza mecânica e com água ultrapura, e c) após a esfoliação.



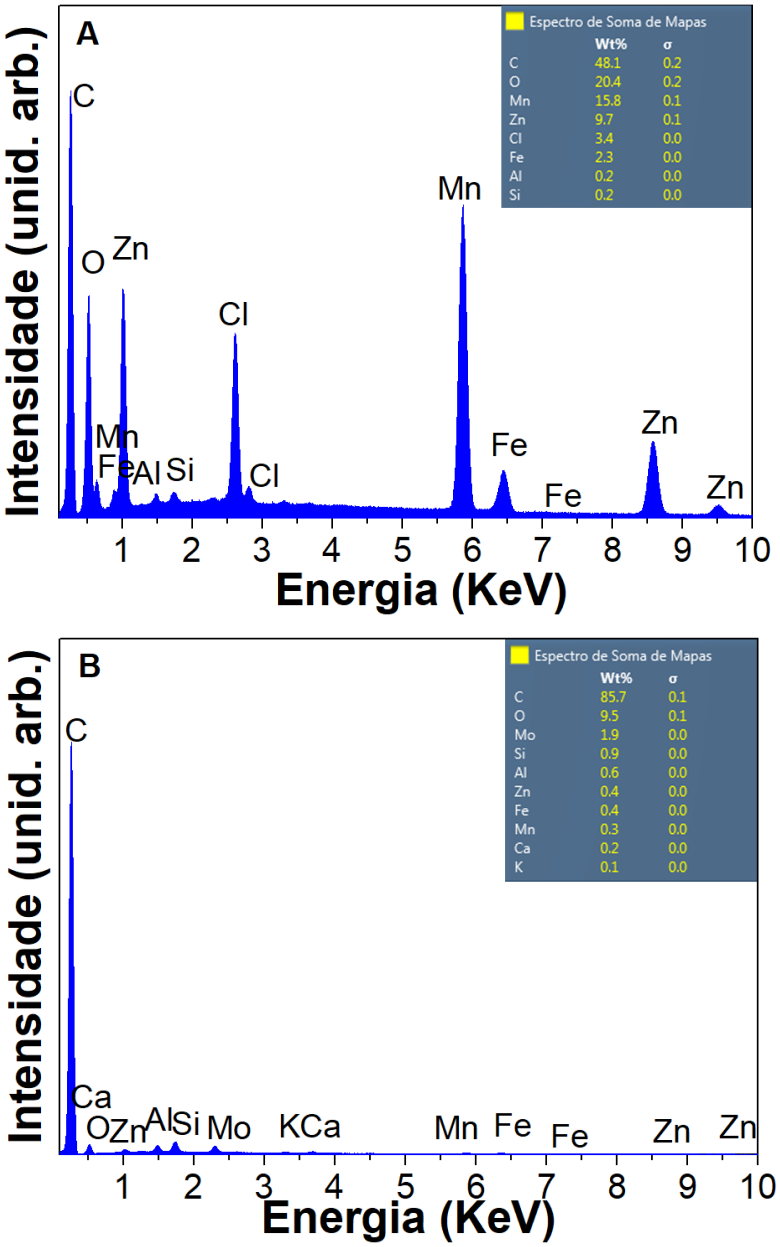
Fonte: Autora.

A caracterização elementar dos eletrodos de grafite da marca A foi realizada utilizando a técnica de EDS e observa-se que o processo de limpeza com o polimento mecânico e água ultrapura remove quase que totalmente os resíduos químicos presentes em sua superfície, como demonstrado na Figura 15.

Assim, o eletrodo de grafite retirado da pilha possui em sua superfície 48,1% de carbono que compõe o grafite e os demais elementos como O (20,4%), Mn (15,8%) e Zn (9,7) relacionados a composição da pilha. Após a limpeza, observa-se que a maior parte da superfície do grafite contém C (85,7%) e O (9,5%), demonstrando que a lavagem do eletrodo é

eficaz na remoção de resíduos, mas indica que o grafite possui um certo grau de oxidação atribuído pela presença do oxigênio. Entre os resíduos encontrados no grafite após a etapa de limpeza, além dos mencionados anteriormente como Mn (0,3%) e Zn (0,4%) que estão presentes na composição da pilha, observa-se outras substâncias que somando resultam em torno de 5% de resíduos. A existência desses elementos pode estar relacionada com a pureza do grafite antes da fabricação das pilhas e/ou após a vida útil da pilha.

Figura 15 – Análise elementar por EDS dos eletrodos de grafite a) ao ser retirado da pilha e b) após limpeza mecânica e com água ultrapura.



Fonte: Autora.

Experimentalmente, ao se aplicar um potencial na célula eletroquímica, ocorre a redução da água (H_2O – Equação 2), resultando na dissociação em íons OH^- (hidroxila) e a formação de gás hidrogênio (H_2) na forma de bolhas no eletrodo. Os íons hidroxila atuam como fortes agentes nucleófilos e atacam, inicialmente nas pontas e bordas na haste de grafite de forma a oxidar e danificar a estrutura nesta região. Como consequência, ocorre a despolarização e a expansão interlamelar do grafite, que propiciam e facilitam a intercalação de espécies volumosas presentes no eletrólito como os íons SO_4^{2-} e HSO_4^{2-} (produtos da ionização do H_2SO_4 – Equação 3 e 4), que possuem raio iônico, grande o suficiente para romper as forças das ligações de van der Waals presente entre as camadas, resultando na esfoliação [5;37;40]. Além disso, nesse processo ocorre as reações em paralelo como a redução íons SO_4^{2-} e HSO_4^{2-}, resultando na formação de moléculas gasosas de SO_2 e O_2 que também atuam na separação das camadas do grafite, e a funcionalização nas camadas de grafite por grupos oxigenados [37;40].

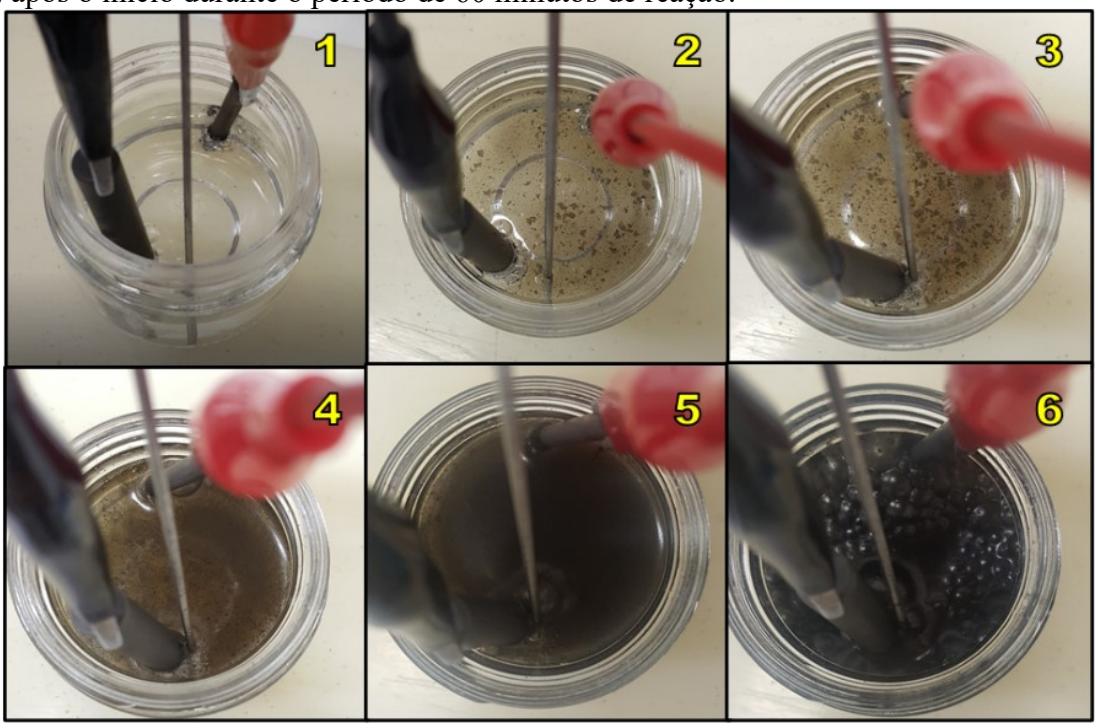
$$2H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \quad (2)$$

$$H_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + HSO^-_{4(aq)} \quad (3)$$

$$HSO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \quad (4)$$

O processo de EE do grafite é visível em menos de 1 (um) minuto do início da aplicação do potencial, onde observa-se com o tempo, o escurecimento da solução inicialmente incolor devido a esfoliação (delaminação) de fragmentos do eletrodo, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Processo de esfoliação eletroquímica do grafite. (1) Antes do início da reação e (2) a (6) após o início durante o período de 60 minutos de reação.



Fonte: Autora.

Os materiais esfoliados, após a secagem, apresentam ao final de todas as etapas a coloração preta, como pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 – Material esfoliado após a secagem em estufa à 60 °C.

Fonte: Autora.

De forma a compreender melhor o processo de esfoliação do grafite utilizado em pilhas analisou-se diferentes parâmetros. A Tabela 2 apresenta-se os dados obtidos do processo de EE, onde temos a amostra; o rendimento na qual compreende a massa do grafite após a esfoliação e o material obtido quando comparado ao grafite inicial; a porcentagem do

material esfoliado representando o grafite esfoliado durante o processo de 1 hora e as perdas do processo.

Tabela 2 – Rendimento do processo de esfoliação eletroquímica dos grafites.

Amostra	Rendimento (%)	Material esfoliado (%)	Perdas (%)
OG1	97,7	7,1	2,3
OG2	95,0	30,4	5,0
OG3	94,2	41,9	5,8
OG4	92,5	38,6	7,5
OG5	93,1	33,9	6,9
OG6	93,9	34,8	6,1
OG7	93,1	33,7	6,9
OG8	93,6	34,3	6,4
OG9	94,2	28,2	5,8

Fonte: Autora.

A partir da Tabela 2 é possível relatar algumas observações. O rendimento do processo utilizado no estudo foi acima de 92% para todos os parâmetros. Em 1 hora de processo, a concentração do eletrólito influencia na quantidade de material que se desprende do grafite, onde maiores concentrações como 0,5 mol L^{-1} (OG2) e 1,0 mol L^{-1} (OG3) é possível esfoliar acima de 30 %, enquanto que com 0,1 mol L^{-1} (OG1) temos 7,1%. Ou seja, quanto maior a concentração do eletrólito, maior será a quantidade de espécies volumosas em solução, o que resulta em uma maior quantidade de material esfoliado. Em relação ao uso de pré-tratamento do eletrodo de grafite, quando comparamos (OG2, OG4 e OG5), verifica-se uma melhora na quantidade esfoliada, principalmente com a imersão em uma solução ácida, na qual obteve-se um aumento de 12% quando comparada com o grafite sem pré-tratamento nas condições de análise. Isso demonstra que nas mesmas condições de esfoliação, a presença de espécies oxigenadas na superfície, vacâncias e interstícios do material proveniente do uso do pré-tratamento ácido facilita o processo, resultando em uma maior quantidade esfoliada.

O tempo de imersão do pré-tratamento também é um fator que afeta na quantidade de material esfoliado (OG4, OG8 e OG9), observa-se que com o aumento do tempo há uma melhora na quantidade, mas ocorre uma diminuição em 72 horas. Este efeito também é observado em estudos realizados pelo grupo de Munuera [44], na qual estudam a influência do tempo de imersão do grafite em solução concentrada de ácido sulfúrico.

No comparativo entre as marcas (OG5, OG6 e OG7) observa-se que não há diferença significativa no rendimento, o que representa a possibilidade da utilização dos grafites de qualquer pilha como precursora de óxido de grafeno por meio desta metodologia.

Durante todas as etapas do estudo, ocorreram perdas durante o processo. Muitas dessas perdas (menos de 8%) podem ser atribuídas ao manuseio e a etapa de lavagem até pH neutro. Entretanto, ela também pode ocorrer devido a presença de materiais de dimensões nanométricos, que devido a restrição de equipamento (rotação até 4000 rpm), podem ser perdidos junto com o sobrenadante durante o processo de centrifugação.

5.1.1 Caracterização Física dos Materiais

Após o processo de esfoliação dos grafites, foi realizado a caracterização física dos materiais obtidos pelas técnicas de DRX, FTIR, espectroscopia Raman e MEV. Os resultados e discussões destas caracterizações estão descritos a seguir.

5.1.1.1 Análise de DRX

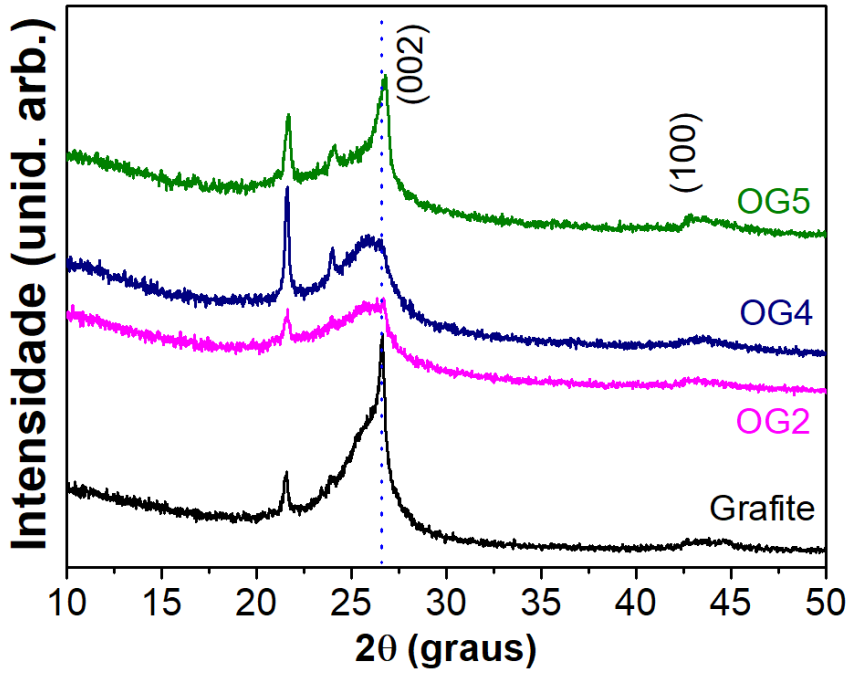
A técnica de caracterização por DRX é utilizada para se obter informações sobre os planos cristalinos das amostras de grafite antes e depois do processo de esfoliação eletroquímica e secagem.

Os difratogramas do grafite e dos materiais esfoliados com concentração do eletrólito de 0,5 mol L^{-1}, sem pré-tratamento e com pré-tratamento com ácido e água ultrapura (OG2, OG4 e OG5 respectivamente) são ilustrados na Figura 18. Tanto o material de partida como os esfoliados apresentam um pico em torno de 26,6º (2θ) referente ao plano basal (002), característico de estruturas do grafite. Este pico proeminente que define o grafite, corresponde a estrutura bem organizada do empilhamento de suas camadas. No entanto, o pico também aparece quando o material apresenta planos empilhados em grafeno ou óxido de grafeno de poucas ou multicamadas pela presença de um certo ordenamento em sua estrutura [29; 45]. Fato este observado no material obtido pela esfoliação em OG5 que, em menor intensidade, continua apresentando um pico bem definido em 26° (2θ).

Nos materiais esfoliados OG2 e OG4, observa-se a diminuição da intensidade, bem como o alargamento deste pico (26,6º), indicando a presença de fases cristalinas rearranjadas de forma aleatória quando comparadas a organização da estrutura do grafite. Ademais, a posição do pico (002) em uma análise de DRX também representa o grau de oxidação [5;30], onde estruturas contendo percentual de O em até 24,1% em peso apresentam pico apenas em ~26,6º (2θ). Assim, entre os materiais obtidos, aparentemente a esfoliação de

OG5 possui muito material com estrutura cristalina de grafite devido a presença do pico (002) e OG2 e OG4 podem ser óxido de grafite ou grafeno devido ao alargamento deste pico como demonstrado na Figura 5.

Figura 18 – DRX das amostras de grafite, OG2, OG4 e OG5.



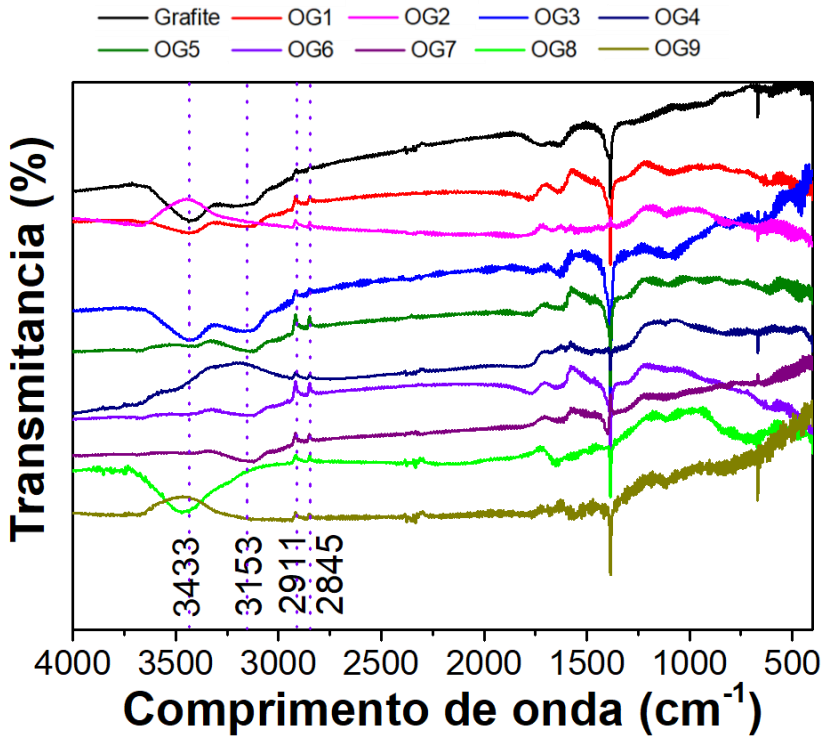
Fonte: Autora.

5.1.1.2 Medidas de FTIR

A espectroscopia no infravermelho indica a composição de grupos funcionais orgânicos ligados à superfície dos materiais através de um processo de vibração molecular que ocorre devido a interação dos átomos ou moléculas com a radiação eletromagnética. Os espectros do grafite utilizado e dos materiais esfoliados estão apresentados na Figura 19.

De maneira geral, observa-se nos espectros de FTIR, as bandas vibracionais das amostras com diferentes intensidades, os quais demonstram diferentes graus de oxidação relacionado a cada processo. As bandas vibracionais levemente alargadas em 3433 cm^{-1} e 3153 cm^{-1} correspondem aos estiramentos da ligação O–H entre os átomos de oxigênio (O) e hidrogênio (H) resultante da água adsorvida ou grupos –OH formados durante o processo de oxidação. As duas bandas de fraca intensidade em 2911 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} são atribuídas as vibrações assimétricas e simétricas das ligações – C–H respectivamente.

Figura 19 – Espectros de FTIR do grafite e os materiais esfoliados, resumido na Tabela 1.



Fonte: Autora.

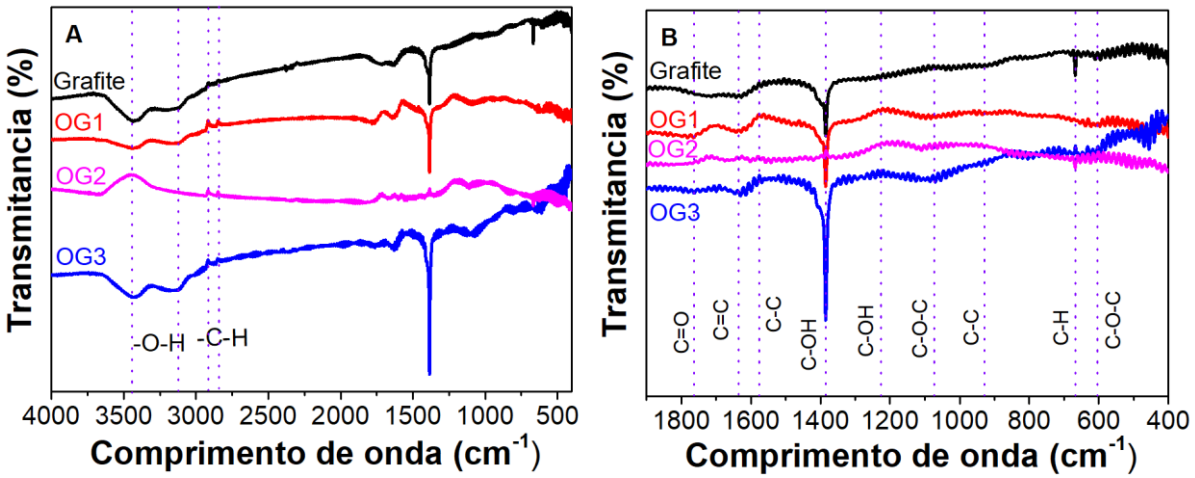
No espectro do grafite, observa-se a presença de estiramentos das ligações com oxigênio, os quais indica certo grau de oxidação. Resultado que corrobora com a análise dos elementos obtidos por EDS realizado na superfície do eletrodo de grafite demonstrado na Figura 15.

De forma a evidenciar as diferenças nas estruturas e constituição entre os materiais esfoliados, foram separados em grupos de acordo com o parâmetro de análise a seguir:

- Efeito da concentração do eletrólito

Os espectros de FTIR do material de partida e os esfoliados com variação da concentração do eletrólito 0,1, 0,5 e 1,0 mol L^{-1} (OG1, OG2 e OG3, respectivamente) são apresentados na Figura 20. Observa-se as bandas vibracionais levemente alargadas em 3433 e 3153 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos da ligação O–H em todos, com exceção do material esfoliado com 0,5 mol L^{-1} (OG2) que apresenta uma banda invertida (possível problema causado pelo fator de subtração da leitura do branco). Todos apresentam a banda de ligação -C–H, como mostrado na Figura 20a.

Figura 20 – Espectros de FTIR do grafite, OG1, OG2 e OG3. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}.



Fonte: Autora.

De forma a evidenciar melhor as diferenças nas estruturas e constituição entre os materiais esfoliados, destaca a região entre 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} da impressão digital (*fingerprint region*) dos materiais na Figura 20b. A banda de fraca intensidade em ~1763 cm^{-1} pode estar relacionada aos estiramentos do grupo funcional da carbonila (C=O), presentes também em grupamentos carboxílicos que corrobora com a presença da banda larga em ~3433 cm^{-1} e ~3153 cm^{-1}, estes grupos estão localizados nas bordas da estrutura do material [30;46]. Em ~1635 cm^{-1}, ~1576 cm^{-1} e ~930 cm^{-1}, as vibrações entre átomos de carbono (C=C e C-C) correspondem às ligações da estrutura do grafeno [30;46]. Já a presença das bandas localizadas em: ~1072 cm^{-1} e ~602 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–O–C em grupos epóxidos e ~1228 cm^{-1} e ~1384 cm^{-1} correspondem à deformação angular dos grupos hidroxilas (C–OH) sobre o plano basal da estrutura. E a banda em ~667 cm^{-1} refere-se à deformação da ligação C–H fora do plano.

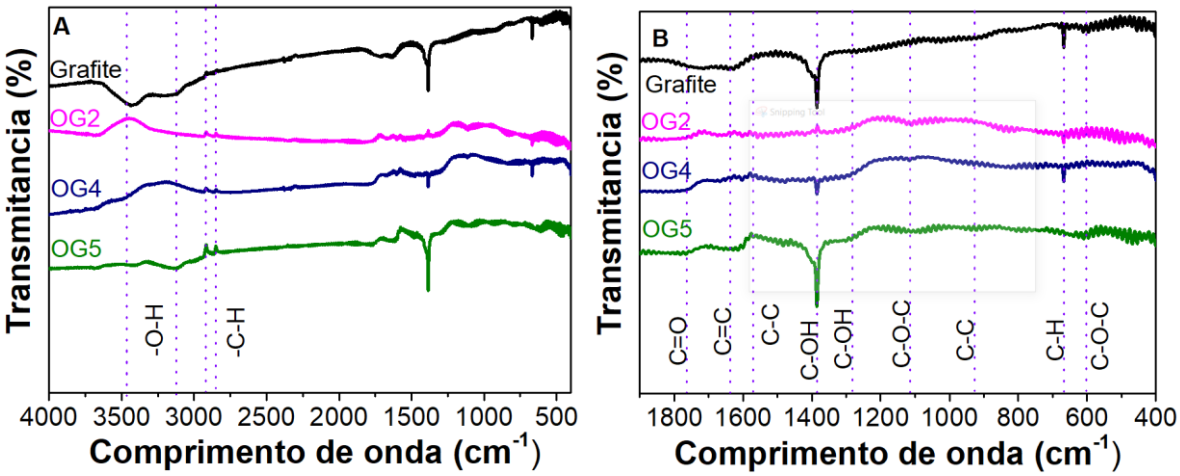
Analisando os espectros é possível identificar a presença de grupos oxigenados em diferentes graus de oxidação nos materiais esfoliados, resultado já esperado na no processo de esfoliação eletroquímica. Na EE com 1,0 mol L^{-1} de H_2SO_4 (OG3), por ser o de maior concentração do eletrólito, maior o número de grupos oxigenados, apresenta bandas com grupos funcionais oxigenados (~3400 cm^{-1} e ~1384 cm^{-1}) mais intensa quando comparada aos demais. Todavia, os espectros dessas mesmas bandas apresentam com menores intensidade quando comparadas a outros estudos de síntese de óxido de grafeno na literatura [9;41]. Esta redução poderia ter ocorrido durante a etapa de secagem como um processo de redução térmica, resultado que poderá ser elucidado através da razão C/O com técnicas de análises térmicas ou elementar.

Outro ponto a ser analisado é o fato de que em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 (OG2), algumas bandas não aparecem ou apresentam menores intensidades quando comparadas aos demais materiais esfoliados com uma certa quantidade de grupos oxigenados nas bordas e no plano basal da estrutura. Este resultado corrobora com o difratograma deste material, uma vez que apresenta o alargamento do pico e perfil semelhante ao óxido de grafeno reduzido.

- Efeito do pré-tratamento do grafite

Os espectros de FTIR do material de partida e os esfoliados sem (OG2) e com pré-tratamento em solução ácida (OG4) e água (OG5) são apresentados na Figura 21. Observa-se as bandas vibracionais em 3433 cm^{-1} e 3153 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos da ligação O–H. Em OG2 apresenta uma banda invertida em 3400 cm^{-1}, em OG4 aparece invertida em 3100 cm^{-1} e em OG5 ela aparece em menor intensidade e deslocada para ~3150 cm^{-1}. Todos apresentam a banda de ligação -C–H.

Figura 21 – Espectros de FTIR do grafite, OG2, OG4 e OG5. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}.



Fonte: Autora.

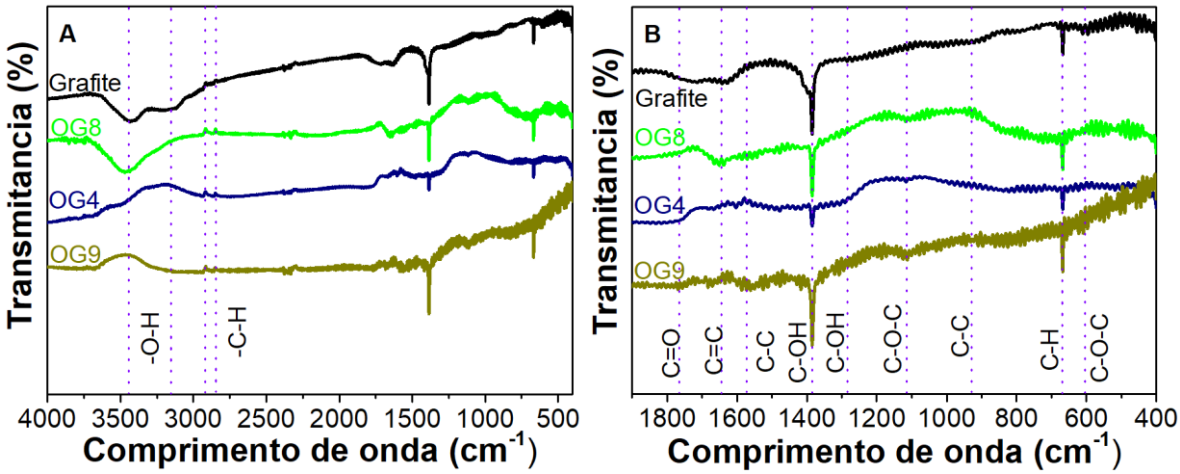
Na Figura 21b, temos o espectro na região da impressão digital (1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) e observa-se a presença de bandas vibracionais semelhantes aos descritos na análise anterior. Com pré-tratamento em ácido por 24 horas (OG4) temos as bandas em ~1400 cm^{-1} e ~670 cm^{-1} bem menos intensas, sendo que a última desaparece em OG5 (pré-tratamento em água por 24 h). E apresentam também, bandas com menores intensidades quando comparadas a outros estudos na literatura [9;41], aparentando ser mais um óxido de grafeno reduzido. Assim

como OG2, OG4 também apresenta poucos grupos oxigenados na estrutura, corroborando com os difratogramas pelo alargamento do pico 002 e perfil semelhante ao óxido de grafeno reduzido.

- Efeito do tempo do pré-tratamento

Os espectros de FTIR do material de partida e os esfoliados com variação do tempo de imersão no pré-tratamento com 1, 24 e 72 horas (OG8, OG4 e OG9 respectivamente) estão apresentados na Figura 22. Observa-se as bandas vibracionais em 3433 cm^{-1} e 3153 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos da ligação O–H. verifica-se nas amostras de OG4 e OG9 bandas invertidas nessa região. Todos apresentam a banda de ligação -C–H.

Figura 22 – Espectros de FTIR do grafite, OG4, OG8 e OG9. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}.



Fonte: Autora.

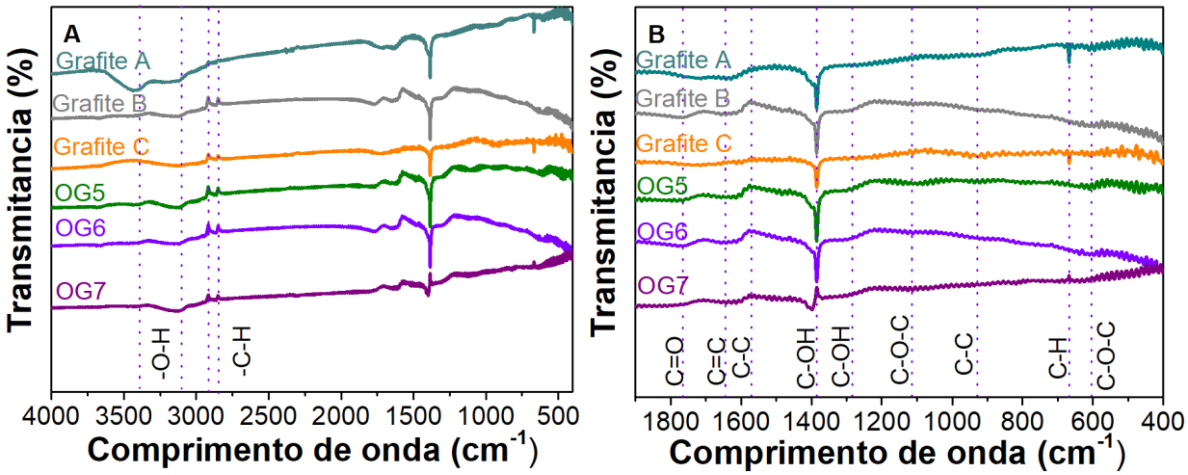
Na região da impressão digital (1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) representada pela Figura 22b, observa-se a presença de bandas vibracionais semelhantes aos descritos na análise anterior. Em ~1400 cm^{-1} observa-se diferentes intensidades para a ligação C–OH, sendo a mais intensa no material EE por 72 horas (OG9), seguida por 1 hora (OG8) e por 24 horas (OG4). As bandas vibracionais também apresentam menores intensidades quando comparadas a outros estudos na literatura [9;41], que aparenta ser mais um óxido de grafeno reduzido.

- Comparativo entre marca de pilha

Os espectros de FTIR do material de partida e os esfoliados com variação da marca precursora da haste de grafite, marca A (OG5), marca B (OG6) e marca C (OG7) são

apresentados na Figura 23. Na região que correspondem aos estiramentos da ligação O–H, observa-se que os grafites e os materiais esfoliados quase não apresentam bandas, com exceção do grafite A conforme já discutidos anteriormente. Todos apresentam a banda de ligação -C–H.

Figura 23 – Espectros de FTIR dos grafites precursores da marca A, B e C e seus respectivos materiais esfoliados OG5, OG6 e OG7. (a) Espectro de 4000 – 400 cm^{-1} e (b) de 1900 – 400 cm^{-1}.



Fonte: Autora.

Na região da impressão digital (1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) representada pela Figura 23b, observa-se a presença de bandas vibracionais semelhantes aos descritos na análise anterior. Em ~1400 cm^{-1} observa-se diferentes intensidades para a ligação C–OH, sendo em OG7 a presença desta banda invertida. As bandas vibracionais também apresentam menores intensidades quando comparadas a outros estudos na literatura [9;41], que aparenta ser mais um óxido de grafeno reduzido.

5.1.1.3 Espectroscopia Raman

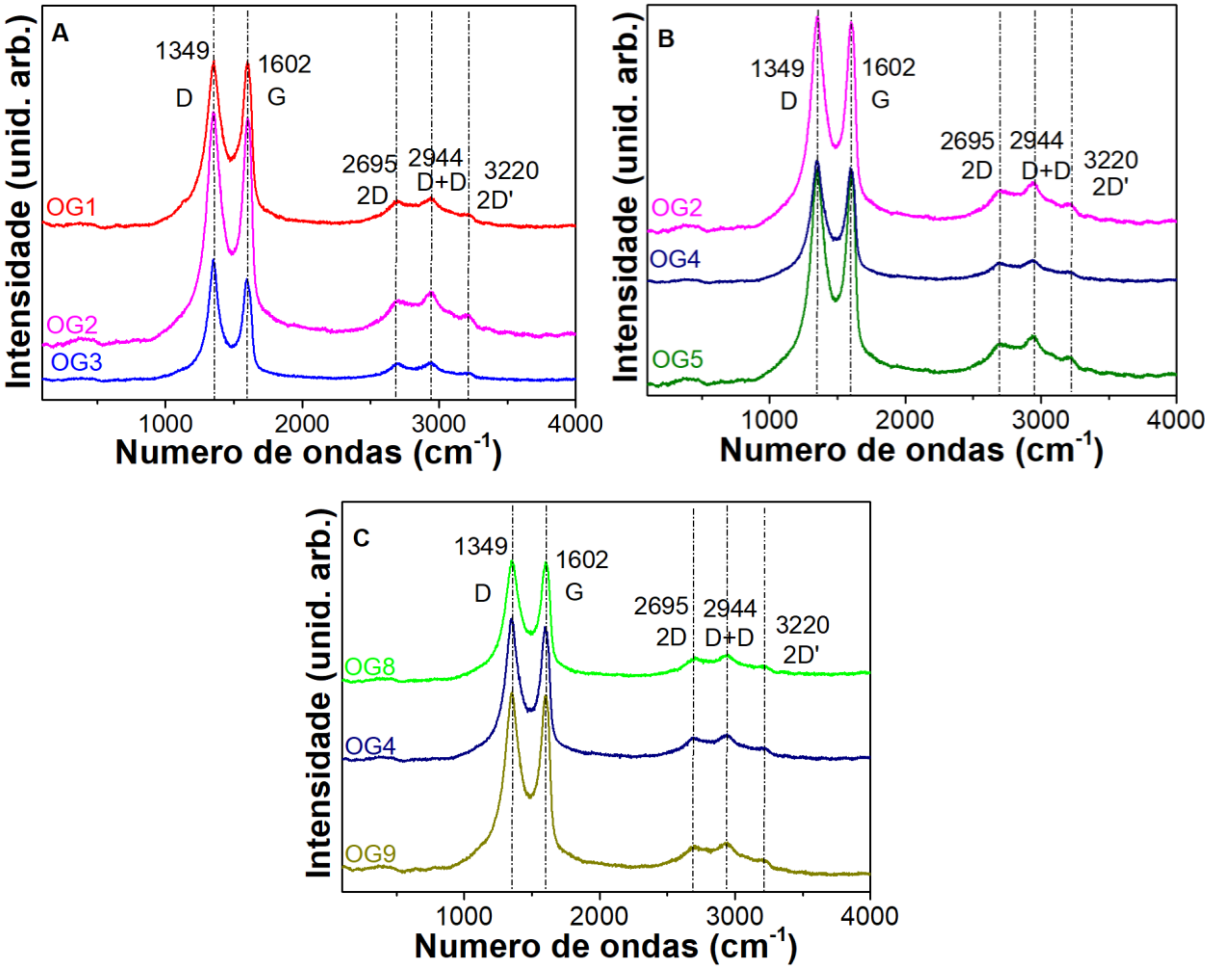
Entre as técnicas de caracterização dos materiais, informações obtidas pela espectroscopia Raman são essenciais para o entendimento das características eletrônicas e estruturais dos materiais derivados de carbono.

Assim, de forma a avaliar a qualidade estrutural dos materiais produzidos pelo processo de EE, os dados dos espectros Raman são mostrados Figura 24 e seus respectivos detalhes foram tabulados na Tabela 3. Observa-se na Figura 24 que os espectros estruturais dos materiais esfoliados demonstram um alto grau de desordem/defeitos na estrutura com a

presença das bandas D, 2D e D+G. Além disso, de maneira geral, o aumento da intensidade do pico e na largura da banda representam um aumento na desorganização da estrutura do material devido à presença desses defeitos. O pico da banda G é deslocado para uma maior frequência e pode estar associado com a presença da banda D' (1620 cm^{-1}) o que representa uma alta concentração de defeitos, com um número menor de camadas e a presença de grupos hidroxilas e epóxidos nas estruturas [32;33;36]. Ponto que é comprovado com o aumento na intensidade da banda D, que representa o aumento da formação de defeitos e desordem na estrutura cristalina das camadas de grafeno que pode estar associado aos grupos funcionais, os radicais ou as vacâncias da estrutura introduzidas pelo processo de oxidação da metodologia empregada [32;33;36]. Por outro lado, a banda 2D possui uma baixa intensidade quando comparada com as bandas D e G e aparece no espectro fundida com as bandas D+G (~2900 cm^{-1}) e 2D' (~3100 cm^{-1}). A diminuição da intensidade e o aumento da largura da banda 2D representa a quebra da ordem do empilhamento entre as folhas de grafeno e o alto grau de oxidação devido à reação de oxidação do processo. Das que consiste na presença de um material com mais camadas de grafeno na forma de um agregado.

Observa-se na Figura 24 que todos os materiais esfoliados apresentam bandas D e G intensas. Comparando o efeito da concentração, Figura 24a, verifica-se visualmente que a EE com 1,0 mol L^{-1} (OG3) é o único que apresenta banda D mais intensa que G e com 0,5 mol L^{-1} (OG2) possui as bandas mais intensas nesse estudo. No efeito do pré-tratamento, Figura 24b, observa-se que o pré-tratamento com ácido diminui a intensidade das bandas D e G. Já em relação ao efeito do tempo de imersão do eletrodo de grafite no pré-tratamento, mostrado na Figura 24c, verifica-se que com o aumento do tempo, há um aumento na intensidade das bandas no material final.

Figura 24 – Espectros Raman dos materiais esfoliados com (a) variação da concentração do eletrólito, (b) uso de pré-tratamentos e (c) o tempo do pré-tratamento.



Fonte: Autora.

De forma a descobrir o grau de desordem e defeitos na estrutura dos materiais esfoliados é utilizado o cálculo da relação da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G), onde valores próximos de zero indicam um material cristalino e com o aumento deste valor, tem-se a perda da cristalinidade, e consequentemente, uma estrutura mais desorganizada [32;47]. Segundo trabalhos de Tu *et. al.* [45], a relação I_{2D}/I_G proporciona dados sobre a qualidade do material com o número de camadas de grafeno, sendo valores acima de $I_{2D}/I_G > 2$ indicam a estrutura de grafeno de monocamada, $1 < I_{2D}/I_G < 2$ para grafeno de bicamada e $0,5 \leq I_{2D}/I_G < 1$ para grafenos com poucas camadas e $I_{2D}/I_G < 0,5$ o grafeno possui várias camadas.

A partir das relações mencionadas e dos dados obtidos dos espectros Raman pode-se concluir que todos os materiais produzidos possuem alto grau de desordem devido a presença de heteroátomos em sua estrutura, resultado corroborado com as outras técnicas de caracterização citadas acima, com o valor da relação $I_D/I_G = \sim 1$.

Comparando os resultados da relação I_{2D}/I_G obtidas no quesito variação da concentração do eletrólito, observa-se que OG1, OG2 e OG3 possuem estruturas com poucas camadas de grafeno. Mas quando comparamos a solução de imersão dos grafites, verifica-se a diferença entre o material final, onde a imersão em uma solução ácida resulta em uma estrutura final com poucas camadas enquanto que a imersão em água se obtém com várias camadas. Este resultado pode ser explicado pela natureza hidrofóbica do eletrodo de grafite, o que dificulta o acesso as vacâncias e interstícios pelos ânions em solução [44; 48]. Tal restrição é removida com a presença do H_2SO_4 nestes locais, que como consequência, tornam o material mais higroscópico e contribuem para a esfoliação [44; 48]. Entretanto, a razão I_{2D}/I_G demonstra que o aumento do tempo de imersão não significa em um aumento significativo na qualidade, pois com 72 horas OG9, observa-se que o material obtido possui mais camadas quando comparadas ao OG4 e OG8.

Tabela 3 – Dados extraídos dos espectros Raman dos materiais produzidos.

Amostra	Banda D		Banda G		Banda 2D		I_{2D}/I_G	I_D/I_G	Número de camadas*
	Posição	I_D	Posição	I_G	Posição	I_{2D}			
OG1	1354,46	508,15	1600,51	505,44	2695,28	272,36	0,54	1,01	Few
OG2	1351,15	630,45	1601,01	623,74	2698,21	316,94	0,51	1,01	Few
OG3	1348,54	416,59	1597,04	382,83	2693,84	243,34	0.64	1.09	Few
OG4	1351,15	359,34	1596,91	345,07	2692,04	173,01	0.50	1.04	Few
OG5	1350,21	536,59	1600,48	527,52	2696,83	221,90	0.42	1.02	Multi
OG8	1348,04	299,58	1603,16	297,45	2706,05	149,37	0.50	1.01	Few
OG9	1352,45	344,78	1601,08	340,02	2698,96	105,23	0.31	1.01	Multi

* Classificação obtida por meio do InstaNANO [49].
Fonte: Autora.

Apesar dos dados e informações obtidas pelos espectros Raman, indicarem a presença de um material com poucas ou várias camadas de grafeno, seus resultados são pouco conclusivos como uma medição inequívoca da espessura do material. É necessário a combinação de outras técnicas, visto que em todos os espectros acima apresentam a banda 2D e a D+G que demonstra a presença de estruturas grafíticas no material [50].

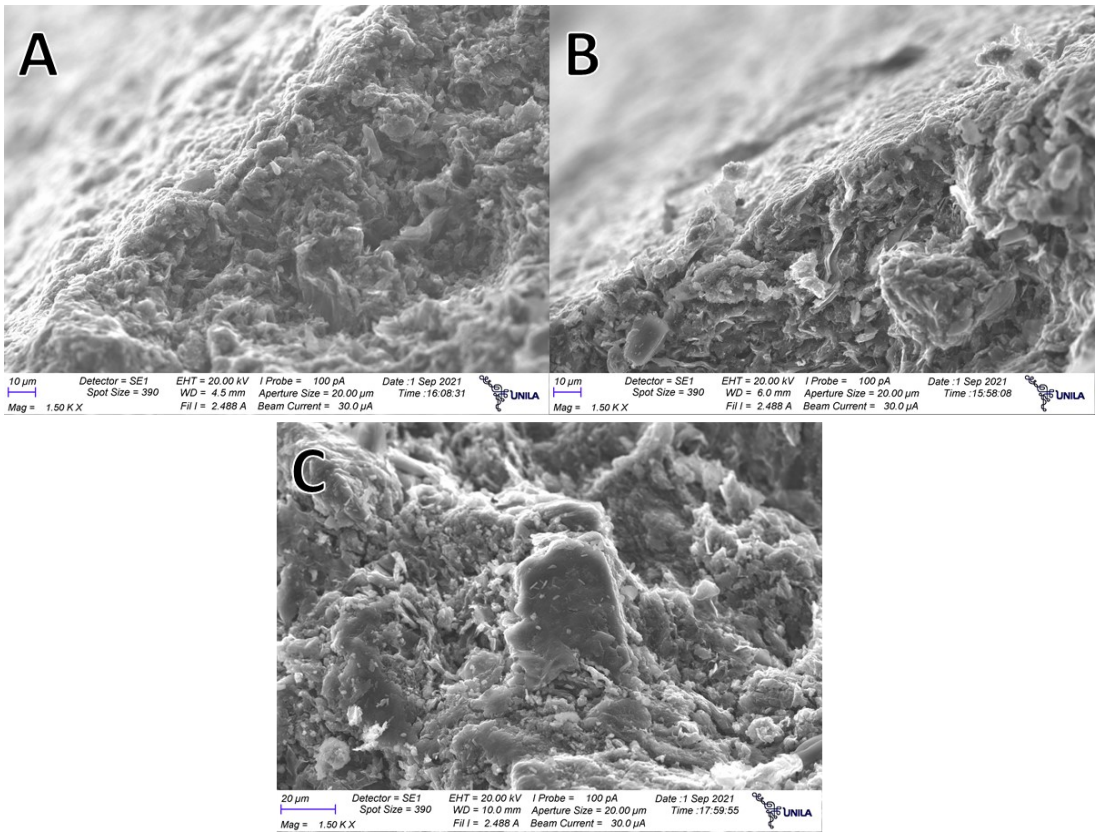
5.1.1.4 Análises de MEV

De forma a identificar o material, utilizou-se a MEV para caracterizar a morfologia do grafite e dos materiais esfoliados. A Figura 25 mostra as imagens obtidas pelas

micrografias dos eletrodos de grafite e dos materiais obtidos após a EE, sendo utilizado uma magnificação de 1500x.

A Figura 25(a) apresenta a micrografia da haste de grafite utilizada neste trabalho e observa-se uma superfície rugosa, mas bem compactada. Já na Figura 25(b), observa-se na superfície um desarranjo e uma estrutura das camadas mais solta. Este efeito ocorre devido a utilização do pré-tratamento, onde a imersão faz com que ocorra o preenchimento das vacâncias e interstícios na estrutura do grafite por moléculas de H_2SO_4 e, consequentemente, há a presença de pequenas alterações na morfologia do material. Enquanto que na Figura 25(c) observa-se a descamação, vales e defeitos na superfície do grafite, demonstrando o efeito da esfoliação no material.

Figura 25 – Micrografias da MEV dos eletrodos de (a) grafite limpo, (b) grafite com pré-tratamento em água e (c) grafite após o processo de esfoliação.

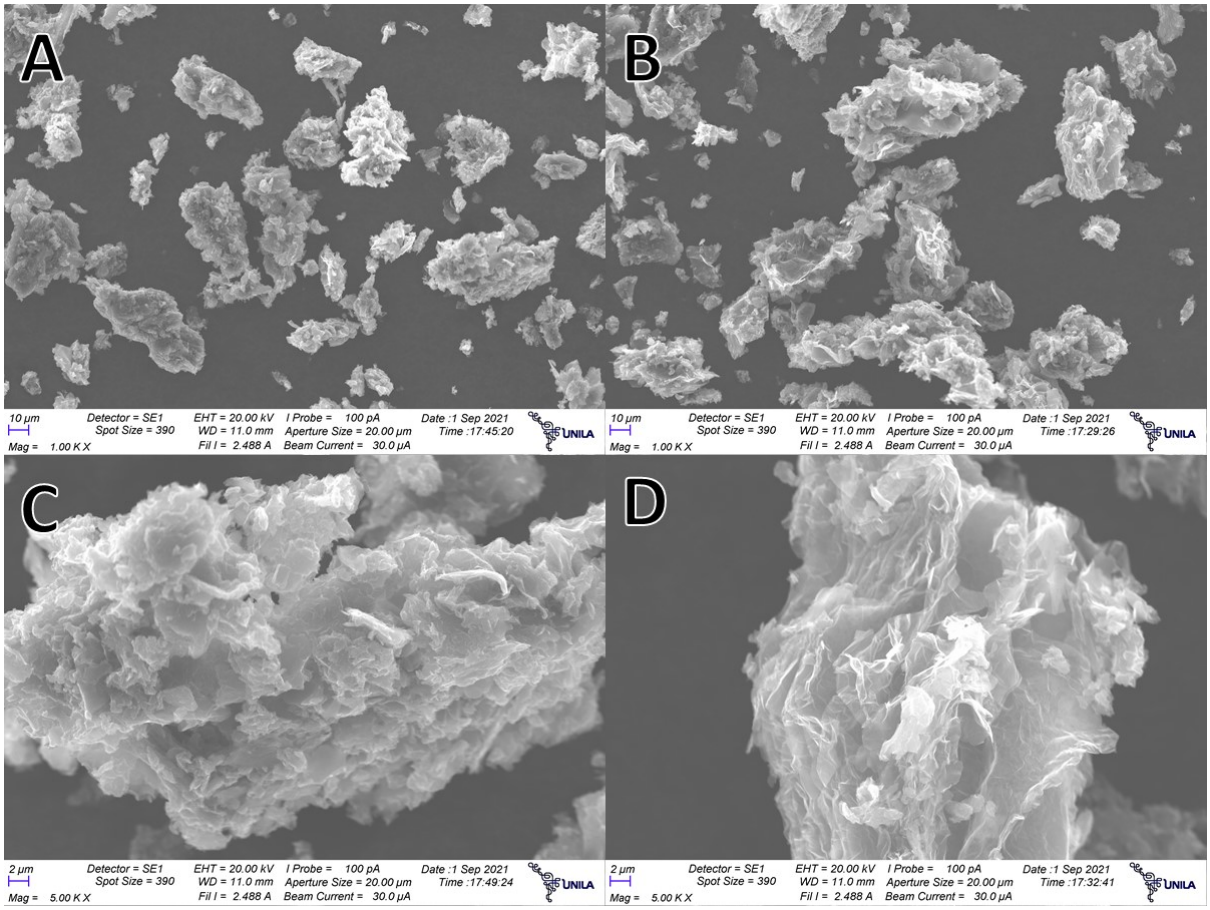


Fonte: Autora.

Na Figura 26 são apresentadas algumas micrografias dos materiais esfoliados com a concentração do eletrólito de 0,5 $mol \cdot L^{-1}$, um sem pré-tratamento e outro com pré-tratamento em água por 24 horas (respectivamente, OG2 e OG5). Observa-se nas imagens a presença de alguns aglomerados e uma elevada heterogeneidade nas amostras. Nas micrografias

da Figura 26c e d) mostra um dos aglomerados do OG2 e OG5 com magnificação de 5000x, respectivamente. É possível observar uma morfologia de “esponja” com camada espessa que possui uma certa rugosidade, na qual é atribuída aos dobramentos causados pela formação de grupos oxigenados na estrutura [51].

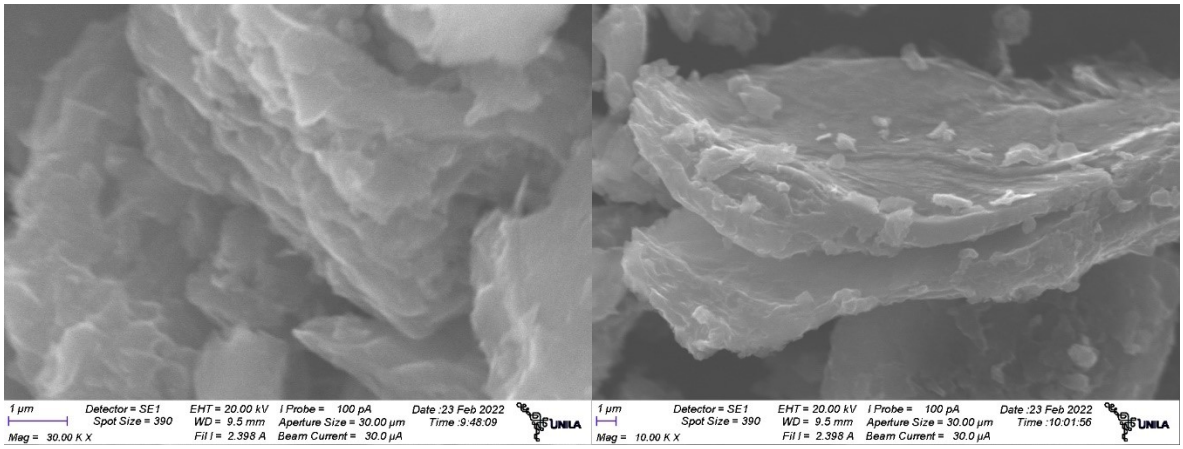
Figura 26 – Micrografias da MEV dos materiais esfoliados com magnificação de 1000x de (a) OG2, (b) OG5 e magnificação de 5000x de (c) OG2 e (d) OG5.



Fonte: Autora.

A presença de aglomerados pode ser um indicativo da presença de óxido de grafite parcialmente esfoliado ou no início desse processo pelo aumento do espaçamento entre as camadas nas bordas, com a presença de elementos intercalantes e rompimento das forças de van der Waals nas bordas do material. Esse efeito pode ser visto na lateral do aglomerado da Figura 26d e na imagem da Figura 27 de OG4 (esfoliação em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 e pré-tratamento em H_2SO_4).

Figura 27 – Imagem de grafite parcialmente esfoliado de OG4.

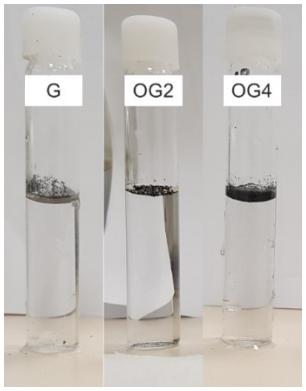


Fonte: Autora.

Neste estudo, aparentemente não foi encontrado estruturas de grafeno com uma única camada, mas as estruturas obtidas dos processos de esfoliação aparentam empilhadas em camadas com diversos graus de espessuras, resultado que pode ser causado pela incompleta oxidação do grafite e, consequentemente, ocorre apenas a esfoliação parcial das camadas e desprendimento de pedaços *bulk* do grafite.

Uma outra forma de verificar a presença ou não de óxido de grafeno é pela dispersão deste material seco em água com 15 minutos em um banho ultrassônico. Implementou-se esta técnica, na qual pode ser observado na Figura 28 com o grafite e os materiais esfoliados OG2 (0,5 mol·L^{-1} de H_2SO_4 e sem pré-tratamento), OG4 (0,5 mol·L^{-1} de H_2SO_4 e com pré-tratamento em ácido por 24 horas). Verifica-se após este processo que realmente o material esfoliado não é o de interesse do estudo (óxido de grafeno). A solução contendo os materiais esfoliados continua translúcida logo após o ultrassom, ou seja, apresentam característica semelhante ao ocorrido com o grafite, separação total das fases em solução com material fino de baixa densidade na superfície e os mais densos no fundo do tubo.

Figura 28 – Dispersão do grafite (G), OG2 e OG4 em água após ultrassom.



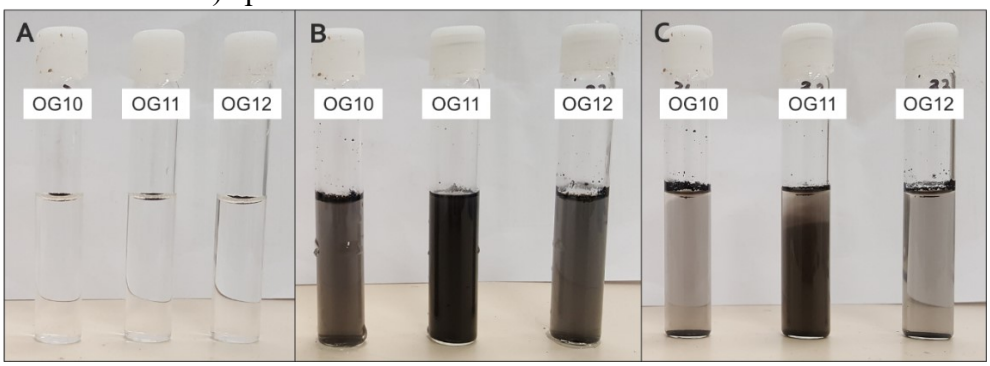
Fonte: Autora.

5.2 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE E ULTRASSOM

A partir dos resultados de caracterização obtidos anteriormente, observa-se que apenas a esfoliação eletroquímica dos grafites não resulta no material de interesse, mas em um material em início do processo de esfoliação que se desprende da haste de grafite. Assim, de forma a buscar o material de interesse, adicionou-se mais uma etapa após a esfoliação com o uso de um sonicador ultrassônico. Os resultados dessa adição são demonstrados a seguir.

A Figura 29 demonstra a dispersão dos materiais em água. Para o grafite, observa-se a separação completa das fases antes e após o ultrassom. Para as demais amostras, observa-se a presença de turbidez que persiste mesmo após 24 horas depois de ter levado a amostra ao ultrassom, o qual indica a possível presença de óxido de grafeno. Entre esses materiais esfoliados, observa-se que o material que utilizou 70% de potência do ultrassom (OG11) aparenta conter um maior número de grupos funcionais oxigenados que os demais devida a sua coloração e dispersão na água.

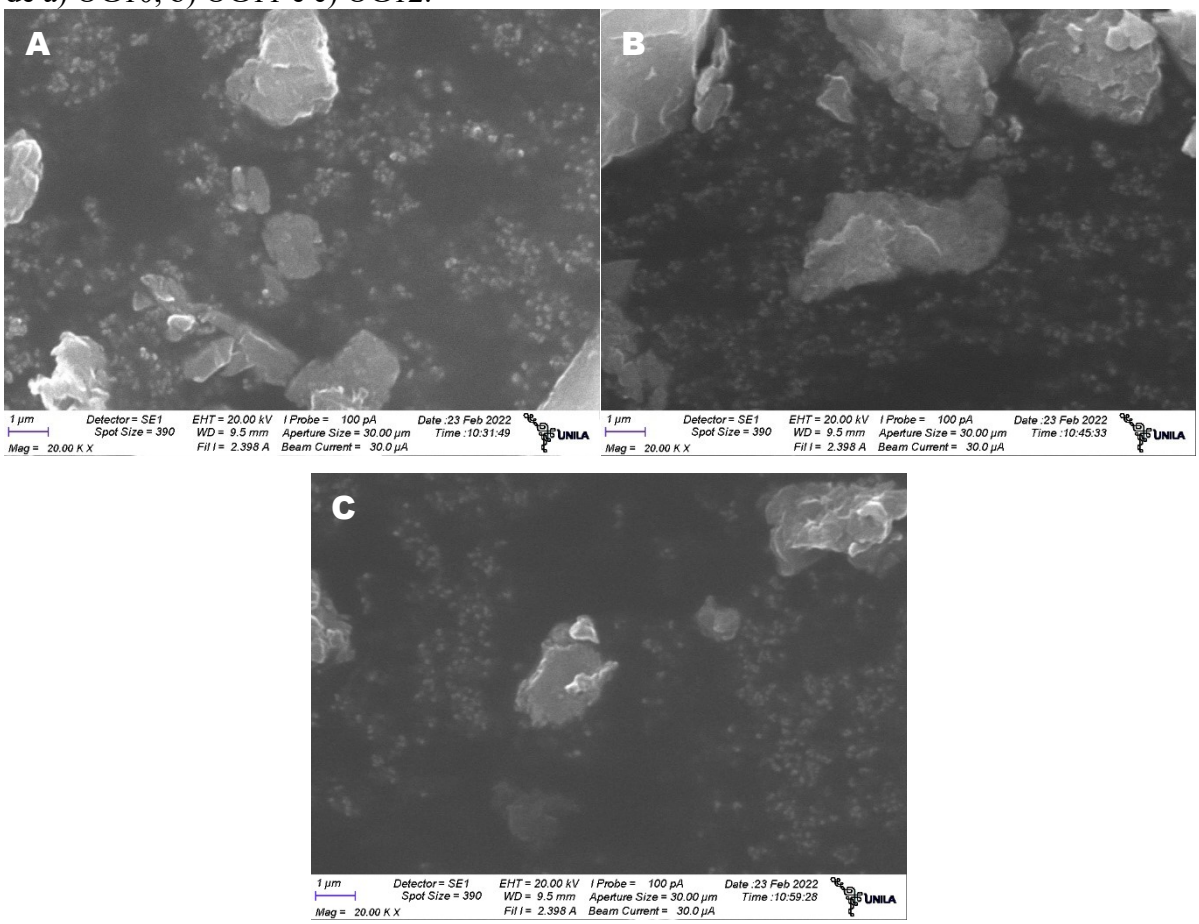
Figura 29 – Imagens da dispersão das amostras de grafite e dos materiais esfoliados após a etapa no sonicador ultrassônico com 50% de potência (OG10), 70% de potência (OG11) e 90% de potência (OG12) do equipamento (esquerda para a direita). Sendo a) antes do ultrassom, b) logo após o ultrassom e c) após 24 horas do ultrassom.



Fonte: Autora.

As imagens de MEV das amostras que utilizou 50% (OG10), 70% (OG11) e 90% (OG12) de potência do ultrassom demonstram possuir dimensões inferiores as amostras anteriores como demonstrado na Figura 30.

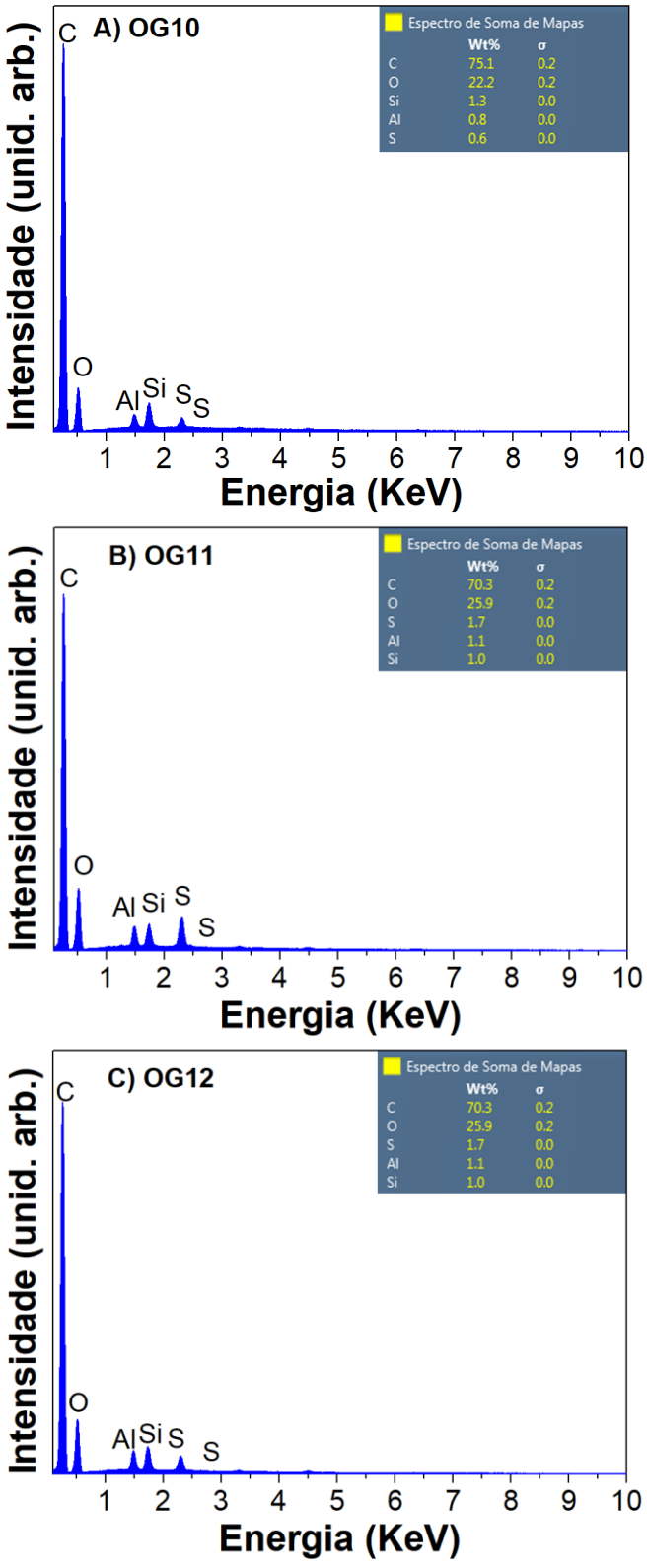
Figura 30 – Micrografias de MEV obtidas do processo de esfoliação eletroquímica/ultrassom de a) OG10, b) OG11 e c) OG12.



Fonte: Autora.

A análise de EDS também foi realizada com esses materiais e seus resultados são demonstrados na Figura 31.

Figura 31 – Análise de EDS das amostras de a) OG10, b) OG11 e c) OG12.

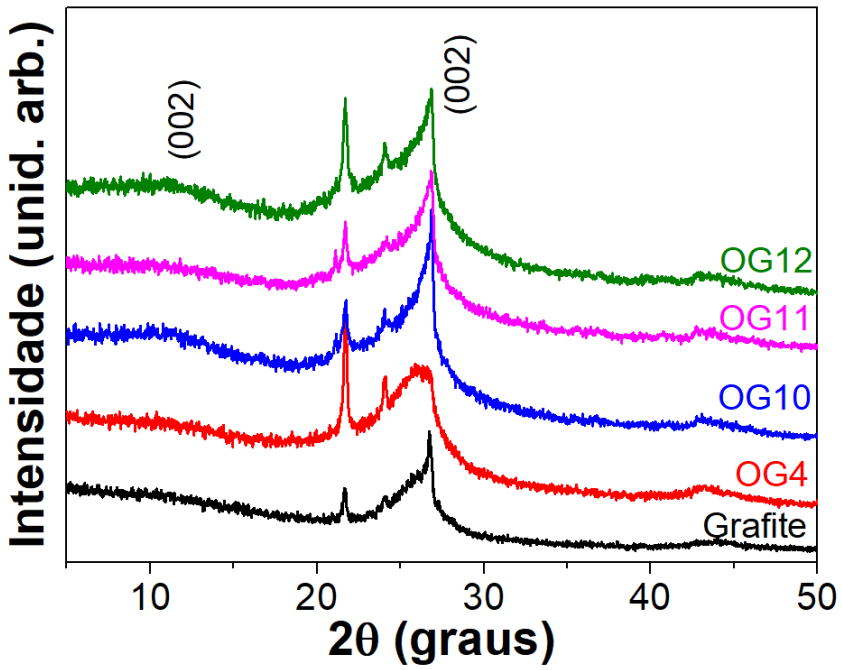


Fonte: Autora.

Observa-se que o OG11 realmente possui uma maior concentração de grupos oxigenados (~26%) como visto nas dispersões desses materiais em água quando comparado aos demais (Figura 29). De maneira geral, nos resultados obtidas por esta técnica, observa-se que os materiais são compostos principalmente de carbono (~73%) e oxigênio (~23%), representando 97% da amostra analisada. Os outros 3% são atribuídos ao enxofre (S), ao silício (Si) e o alumínio (Al). O enxofre pode ser apresentado como impureza e resíduo da utilização do ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante o processo e apresenta-se como um subproduto, já o Si e o Al podem ser contaminantes presentes no próprio grafite, uma vez que os mesmos estão presentes na superfície do grafite, como pode ser observado pela análise de EDS apresentado na Figura 15 ou de alguma outra etapa ainda não identificada.

A análise de DRX foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais esfoliados e são ilustrados na Figura 32. Assim como observado anteriormente, os materiais esfoliados apresentam um pico em 26,6º (2θ) referente ao plano basal (002). A presença deste pico era esperada, uma vez que os materiais apresentam em torno de 24% de oxigênio em suas estruturas como apresentado pela análise de EDS. Comparando com o material esfoliado anteriormente (OG4) e com os que foram aplicados o ultrassom (OG10, OG11 e OG12), observa-se o alargamento da base deste pico neste ângulo, entre 20° e 35°, sendo o mesmo verificado com o aumento da potência do ultrassom. Este efeito ocorre devido a distorção ocasionada pela presença de grupos oxigenados na estrutura em consequência da oxidação do processo de esfoliação [30]. No entanto, a presença do pico acentuado (002) em todos os materiais esfoliados demonstra a presença da estrutura grafítica, podendo representar o grafite não esfoliado ou ser o resultado da restauração parcial da estrutura do grafite, devido a remoção parcial de grupos oxigenados mais voláteis da estrutura, por meio das interações de van der Waals entre as camadas durante a etapa de secagem [5,52]. Estes resultados indicam que os materiais aparentam ser uma mistura de grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno.

Figura 32 – DRX das amostras de grafite, OG4, OG10, OG11 e OG12.



Fonte: Autora.

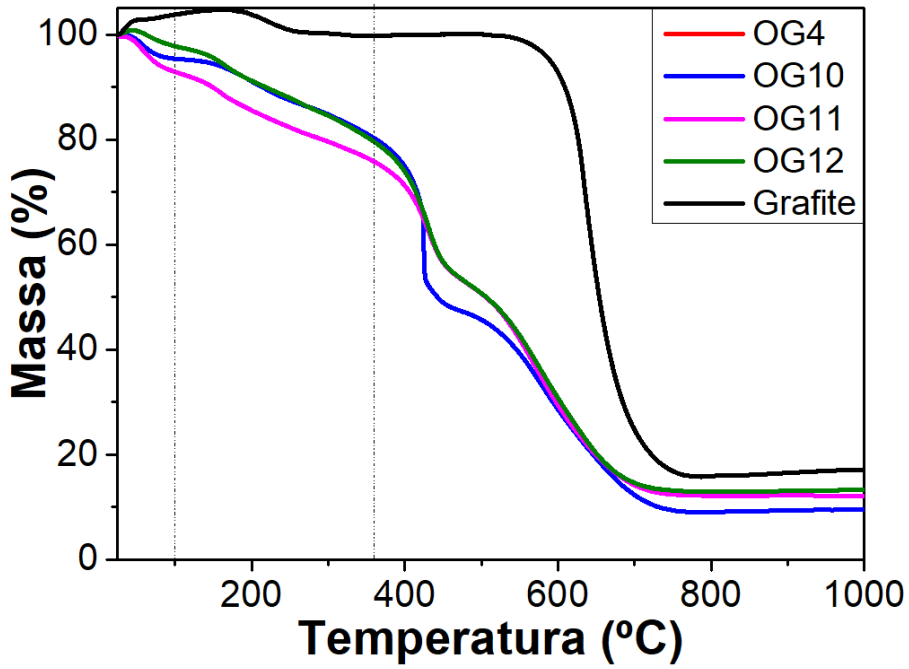
Entre os métodos de caracterização de materiais, os mais empregados no caso do grafeno são as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET), a microscopia de força atômica (AFM) e a espectroscopia Raman. Porém, nesses casos, a área de análise do material é muito pequena, sendo em alguns casos de apenas uma partícula de grafeno [34]. Assim, uma das formas de caracterização contendo grafeno, grafite e óxido de grafeno seria por análises que utilizem uma maior quantidade de material das amostras como por exemplo o TGA (análise termogravimétrica). Esta técnica é utilizada para caracterizar a decomposição, a estabilidade térmica do material em diferentes condições e avaliar a cinética do processo físico-químico.

De forma a identificar os materiais esfoliados, uma investigação sobre a decomposição mássica por análise termogravimétrica foi realizada. As curvas termogravimétricas das amostras de grafite (proveniente de pilhas), material obtido através da imersão em ácido e esfoliado com 0,5 mol L^{-1} (OG4), material esfoliado semelhante ao anterior e com o uso do ultrassom com 50% (OG10), 70% (OG11) e 90% (OG12) da potência são demonstrados na Figura 33.

Pode se observar que a haste de grafite proveniente de pilhas apresenta no início da análise um aumento de massa devido a oxidação pela atmosfera em que se encontra, na qual é eliminado na primeira perda de massa. Sua decomposição ocorre em

aproximadamente na faixa de temperatura de 530-800 °C, representando cerca de 85% de massa. Ao analisar as curvas dos materiais esfoliados, observa-se comportamento semelhantes entre as amostras, apresentando de três a quatro perdas de massa. De acordo com o tipo de curva apresentado pelas amostras, observa-se a presença de decomposição em múltiplas etapas sem produto intermediário estável. Esta baixa estabilidade térmica, quando comparada ao grafite ocorre pela diminuição das interações de van der Waals entre as camadas devido a esfoliação e a presença de grupos oxigenados na estrutura.

Figura 33 – Termogramas de TGA das amostras de grafite, OG4, OG10, OG11 e OG12.



Fonte: Autora.

As curvas de termogravimetria de OG4 e OG10 se sobrepõem no termograma, ou seja, o material esfoliado utilizando 50% da potência de ultrassom por 1 hora indica que ocorreu apenas a diminuição do tamanho das partículas do material e não houve a esfoliação propriamente dito, o que facilita a dispersão em água, resultado demonstrado anteriormente na imagem da Figura 28. De acordo com o termograma, é possível observar em torno de três degraus de perda de massa, a primeira perda ocorre em <100 °C que representa a evaporação da água adsorvida no material, a segunda perda ocorre entre 100-450 ºC na qual representa a degradação de grupos funcionais oxigenados e da estrutura de carbonos, e entre 450-800 °C observa-se a perdas de massa da amostra pela combustão da estrutura de carbono, principalmente da estrutura grafítica que representam em torno de 30 % do material.

O percentual de perda de massa em cada região térmica característicos destes materiais está na Tabela 4. Seguindo a tabela e as faixas de temperatura característicos desses materiais, observa-se a presença de 2,2 a 8,0% em massa de água adsorvida nos materiais, de 15-18,1% em massa proveniente de grupos oxigenados e de 64-70,8% em massa da estrutura de anéis aromático de carbono. A porcentagem de grupos oxigenados corrobora com as análises anteriores de EDS e DRX, demonstrando que o material esfoliado apresenta baixo teor de oxigênio (<24%) no material.

Tabela 4 – Variação da massa de acordo com a faixa de temperatura das amostras de grafite, OG4, OG10, OG11 e OG12.

Temperatura (ºC)	**Grafite**	**OG4**	**OG10**	**OG11**	**OG12**
	Massa (%)				
25 a 100	+ 4,8*	- 4,5	- 4,5	- 8,0	- 2,2
100 a 360	- 4,8*	- 15,0	- 15,0	- 16,1	- 18,1
360 a 1000	- 82,8	- 70,8	- 70,8	- 64,0	- 66,2
Resíduo	17,2	9,7	9,7	11,9	13,5

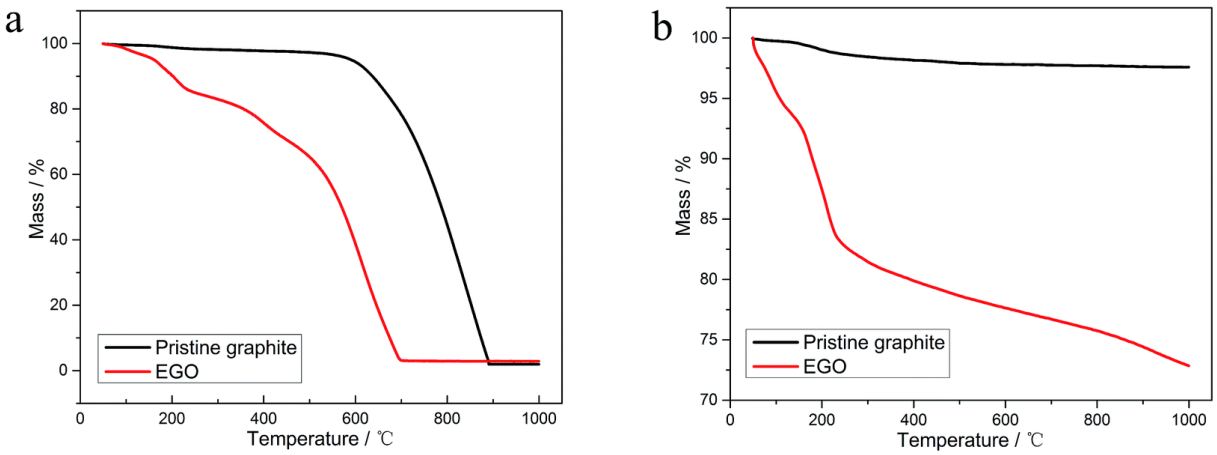
* Valor atribuído na faixa de 25 ºC a 158 ºC e 158 ºC a 360 ºC
Fonte: Autora.

Comparando os termogramas, as curvas termogravimétricas obtidas e com o apresentado no estudo por Farivar [34], observa-se que os materiais esfoliados apresentam comportamentos semelhantes ao óxido de grafeno, mas com pouca água adsorvida na superfície dos materiais. Nos termogramas do grafite, observa-se que a faixa de temperatura de decomposição obtida está levemente deslocada para menores temperaturas (~700 ºC para ~570 ºC), este efeito é atribuído a atmosfera altamente oxigenada em que a amostra foi analisada, na qual facilita a decomposição do grafite devido a oxidação da superfície.

Este efeito também ocorre para os materiais esfoliados neste estudo. Após a perda da degradação dos grupos oxigenados, apenas a estrutura carbônica está presente, de forma a facilitar a decomposição do grafite pela oxidação da superfície. As faixas de temperatura em que ocorrem as perdas mássicas estão levemente deslocados para temperaturas mais baixas, de 550 ºC para 430 ºC e de 700-800 ºC para aproximadamente 500-700 ºC. Este efeito ocorre devido a atmosfera em que as análises foram realizadas. No estudo de Farivar [34] , as amostras foram expostas em ar atmosférico (21% de oxigênio e 78% de nitrogênio), enquanto que as do presente estudo foram realizadas em atmosfera de oxigênio puro, o que resulta em um deslocamento ou até mesmo de uma pequena mudança de comportamento, como demonstrado pelo estudo de Zhang *et. al.* [53] (Figura 34) e Kumar *et. al.* [54] onde é realizado a

análise do mesmo material em ar atmosférico e atmosfera de nitrogênio. Assim, os materiais esfoliados (OG10, OG11 e OG12) aparentam ser óxido de grafeno, mas observa-se a presença de óxido de grafite, uma vez que a última perda de massa dos materiais esfoliados ocorre na mesma faixa de combustão do grafite, resultado que corrobora com as análises de DRX (Figura 32) pela presença do pico em ~26,6º (2θ).

Figura 34 – Termogramas de TGA das amostras de grafite puro (*pristine graphite)* e óxido de grafite eletrolítico (EGO) em a) ar atmosférico e b) atmosfera de nitrogênio [53].



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizou um estudo da utilização do grafite proveniente de pilhas de zinco-carbono como precursor para a síntese de óxido de grafeno. Os materiais esfoliados pelo método de esfoliação eletroquímica ou esfoliação eletroquímica/ultrassom foram caracterizados por técnicas de FTIR, DRX, MEV, espectroscopia Raman e TGA.

A eficiência do processo de esfoliação do grafite foi avaliada. Observa-se que a esfoliação do grafite independe da marca precursora do grafite, a concentração do eletrólito influencia na quantidade esfoliada, sendo com 0,1 mol L^{-1} (7%), 0,5 mol L^{-1} (30%) e 1,0 mol L^{-1} (42%). O uso do pré-tratamento em solução ácida melhora a esfoliação em torno de 12%. Assim, no quesito de quantidade esfoliada do grafite, a utilização de um pré-tratamento em ácido por 24 horas e esfoliação eletroquímica com a concentração do eletrólito de 1,0 mol L^{-1} é a melhor escolha.

Os resultados de caracterização dos materiais esfoliados apenas por esfoliação eletroquímica demonstram que o material produzido se apresenta na forma de aglomerado com elevada heterogeneidade nas dimensões. Imagens de MEV revelam a presença de alguns aglomerados com início da esfoliação, sendo observado o aumento da distância interplanar nas bordas das camadas o que aparenta ser óxido de grafite. Além disso, observa-se um certo grau de oxidação devido a rugosidade em sua estrutura. Entretanto, vale ressaltar que as análises de MEV foram realizadas com o material seco, após secagem em estufa ao invés da retirada de uma alíquota em solução pode influenciar o resultado, pois este procedimento de secagem pode resultar em um material que teve sua estrutura parcialmente restaurada de forma a representar o grafite. As análises de TGA, EDS e DRX dos materiais esfoliados eletroquimicamente/ ultrassom apontam para um material pouco oxidado (<24%) quando comparado os óxidos de grafenos. E apresentam-se como particulados bem menores quando comparados aos que foram submetidos a apenas a esfoliação eletroquímica.

Neste estudo, não foi produzido apenas o óxido de grafeno, mas o material final aparenta ser uma mistura de óxido de grafeno, óxido de grafite e grafite. A obtenção deste material era uma possibilidade, uma vez que a utilização de grafite na sua forma de haste apresenta uma esfoliação muito mais lenta, devido a sua espessura e compactação, quando comparada com as folhas ou flocos de grafite finos, que resultam em uma maior oxidação da estrutura e possibilitam uma melhor esfoliação do material final. Apesar do material obtido, não ser o desejado, a metodologia da utilização do grafite como forma de reciclagem de materiais, mostrou ser promissora para a produção de óxido de grafeno visando a redução de custos e a sustentabilidade. Em contra partida, os resultados mostram que modificando o processo há

indicativos que o material pode ser obtido, uma vez que as variáveis aqui apresentadas têm influência na metodologia aplicada.

7 REFERÊNCIAS

1. GEORGE, A. T.; GANESAN, R.; THANGEESWARI, T. Redox Deposition of Manganese Oxide Nanoparticles on Graphite Electrode by Immersion Technique for Electrochemical Super Capacitors. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 1-7, janeiro de 2016.

2. LIN, S. S.; CHIU, K. H. An evaluation of recycling schemes for waste dry batteries – a simulation approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 330-338, abril de 2015.

3. ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 134-139, outubro de 2004.

4. FERELLA, F.; MICHELIS, I. de; VEGLIÒ, F. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. **Journal of Power Science**, v. 183, n. 2, p. 805-811, setembro de 2008.

5. BANDI, S.; RAVURI, S.; PESHWE, D. R.; SRIVASTAV, A. K. Graphene from discharge dry cell battery electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 358-369, março de 2019.

6. JARA, A. D.; BETEMARIAM, A.; WOLDETINSAE, G.; KIM, J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite – A review. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 671-689, setembro de 2019.

7. KUMAR, R.; SAHOO, S.; JOANNI, E.; SINGH, R. K.; TAN, W. K.; KAR, K. K.; MATSUDA, A. Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 78, p. 1-56, novembro de 2019.

8. AGUDOSI, E. S.; ABDULLAH, E. C.; NUMAN, A.; MUBARAK, N. M.; KHALID, M.; OMAR, N. A Review of the Graphene Synthesis Routes and its Applications in Electrochemical Energy Storage. **Critical Review in Solid State and Materials Science**, DOI: 10.1080/10408436.2019.1632793, julho de 2019.

9. SINGH, P. K.; SINGH, U.; BHATTACHARYA, B.; RHEE, H.W. Electrochemical synthesis of graphene oxide and its application as counter electrode in dye sensitized solar cell. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, n. 1, 013125-1 – 013125-8, janeiro de 2014.

10. CONTE, A. A. Ecoeficiência, logística reversa e a reciclagem de pilhas e baterias: revisão. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, n. 39, p. 124-139, março de 2016.

11. BROWN; LeMAY; BURSTEN; MURPHY; WOODWARD; STOLTZFUS. **Química – A Ciência Central**. 13º edição. Editora Pearson Makron Boosks, volume único, 2017.

12. AFONSO, J. C.; BARANDAS, A. P. M. G.; SILVA, G. A. P. da; FONSECA, S. G. da. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 573-577, agosto de 2003.

13. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 257, de 30 de junho de 1999**, publicada no DOU no 139, de 22 de julho de 1999, Seção 1, páginas 28-29.

14. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR. 10.004, de 31/11/2004**: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

15. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 401 de 4/11/2008**. Dispõe sobre os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências.

16. BRASIL, **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 10**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

17. IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Instrução Normativa Nº 8, 2012, de 03/09/2012**. Institui para fabricantes nacionais e importadores, os procedimentos relativos ao controle do recebimento e da destinação final de pilhas e baterias ou produto que as incorporem.

18. ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. **Relatório Anual ABINEE 2019**, março de 2020.

19. GREEN ELETRON. **Cartilha Informativa – Programa Green Recicla Pilha**. 2016.

20. ZHEN, Z.; ZHU, H. Structure and Properties of Graphene. **Graphene – Fabrication, Characterizations, Properties and Applications**, p. 1-12, 2018.

21. BURCHFIELD, L. A.; FAHIM, M. A.; WITTMAN, R. S.; DELODOVICI, F.; MANINI, N. Novamene: A new class of carbon allotropes. **Heliyon**, v. 3, n. 2, artigo n. e00242, fevereiro de 2017.

22. NIZAMUDDIN, S.; ABBASI, S. A.; JATOI, A. S.; SIDDIQUI, M. T. H.; BALOCH, H. A.; MUBARAK, N. M.; GRIFFIN, G. J.; ABDULLAH, E. C.; QURESHI, K.; KARRI, R. R. Microwave-Assisted Synthesis for Carbon Nanomaterials. **Nanomaterials Synthesis – Design, Fabrication and Applications**, Capítulo 5, p. 121-147, junho de 2019.

23. LIU, D.; LI, C.; WU, J.; LIU, Y. Novel carbon-based sorbents for elemental mercury removal from gas streams: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, artigo n. 123514, julho de 2020.

24. XU, Zhiping. Fundamental Properties of Graphene. **Graphene – Fabrication, Characterizations, Properties and Applications**, p. 73-102, 2018.

25. MULEY, S.; RAVINDRA N. M. Graphene: Properties, Synthesis, and Applications. In: PECH-CANUL, M., RAVINDRA, N. **Semiconductors**. Springer, Cham. P. 219-332, 2019.

26. GAMICA, Deissy J. Feria. **Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filmes finos de Ni e Cu**, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo – São Paulo, 2017.

27. BIANCO, A.; CHENG, H. M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCON, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v, 65, P. 1-6, dezembro de 2013.

28. LEE, X. J.; HIEW, B. Y. Z.; LAI, K. C.; LEE, L. Y.; GAN, S.; GOPAKUMAR, T.; RIGBY, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Enginners**, v. 98, p. 163-180, maio de 2019.

29. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.

30. KRISHNAMOORTH, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38-49, março de 2013.

31. CHILDRES, I.; JAUREGUI, L. A.; PARK, W.; CAO, H.; CHEN, Y. P. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. **New Developments in Photon and Materials Research**. p. 403-418, janeiro de 2013.

32. GOMES, M. L. M.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos**. Julho de 2015.

33. RADÓN, A.; WLODARCZYK, P.; LUKOWIEC, D. Structure, temperature and frequency dependent electrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 82-90, maio de 2018.

34. FARIVAR, F.; YAP, P. L.; HASSAN, K.; TUNG, T. T.; TRAN, D. N. H.; POLLARD, A. J.; LOSIC, D. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505-513, 2021.

35. ADETAYO, Adeniji; RUNSEWE, Damilola. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. **Scientific Research Publishing**, v. 9, n. 2, p. 207-229, abril de 2019.

36. SOUSA, Nei Carlos Oliveira. **Esfoliação eletroquímica de grafite natural com eletrólito multifuncional para obtenção de estruturas de grafeno**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie – São Paulo, 2018.

37. LIU, F.; WANG, C.; SUI, X.; RIAZ, M. A.; XU, M.; WEI, L.; CHEN, Y. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. **Carbon Energy**, v. 1, n. 2, p. 173-199, outubro de 2019.

38. LAVIN-LOPEZ, M. P.; SANCHEZ-SILVA, L.; VELVERDE, J. L. ROMERO, A. CVD-graphene growth on different polycrystalline transition metals. **AIMS Materials Science**, v. 4, n. 1, p. 194-208, 2017.

39. COSTA, Mariana C. Ferraz da. **Grafeno e seus derivados: estudo das propriedades de superfície e processos de transferência para substratos poliméricos**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie – São Paulo, 2017.

40. YU, P.; LOWE, S. E.; SIMON, G. P.; ZHONG, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5-6, p. 329-338, outubro-dezembro de 2015.

41. GUEX, L.G.; SACCHI, B.; PEUVOT, K. F.; ANDERSSON, R. L.; POURRAHIMI, A. M.; STRÖM, V.; FARRIS, S.; OLSSON, R. T. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry†. **Nanoscale**, v. 9, n. 27, p. 9562-9571, junho de 2017.

42. SANTOS, William J. dos. Materials Characterization Techniques: Applications and Features. **Scientia Plena**, v. 5, n. 6, p. 064402, junho de 2009.

43. QUEIROZ, J. R. C. de; MAROCHO, S. S.; BENETTI, P.; TANGO, R. N.; JUNIOR, L. N. Métodos de caracterização de materiais para pesquisa em odontologia. **Revista da Faculdade de Odontologia**, v. 17, n. 1p. 106-112, janeiro/abril de 2012.

44. MUNERA, J. M.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. A simple strategy to improve the yield of graphene nanosheets in the anodic exfoliation of graphite foil, **Carbon**, v. 115, maio de 2017.

45. TU, Z.; LIU, Z. LI, Y.; YANG, F.; ZHANG, L.; ZHAO, Z.; XU, C.; WU, S.; LIU, H.; YANG, H.; RICHARD, P. Controllable growth of 1-7 layers of graphene by chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 73, p. 252-258, julho de 2014.

46. GUERRERO-CONTRARAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209-220, 2015.

47. HAACK, Micheli de Souza. **Caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia Raman**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 2017.

48. YIN, F. WU, S.; WANG, Y.; WU, L.; YUAN, P.; WANG, X. Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 57-63, 2016.

49. Graphene Number of Layers Calculator From ID/IG and I2D/IG Ratio via Raman Spectroscopy – InstaNANO. Disponível em: https://instanano.com/characterization /calculator/raman/graphene-layers. Acesso em:03 de novembro de 2021.

50. WU, J. B.; LIN, M. L.; CONG, X.; LIU, H. N.; TAN, P. H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 1822-1873, 2018.

51. NEGRETI, Maria Anita de Paula. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**, Dissertação (Mestrado em Ciências – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica de São Paulo – São Paulo, 2016.

52. ~CORDEIRO, Guilherme Luís. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**, Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo, 2018.

53. ZHANG G.; WEN, M.; WANG, S.; CHEN, J.; WANG, J. Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix †. **RSC Advances**, v. 8, p. 567-579, 2018.

54. KUMAR, N. A.; CHOI, H. J.; SHIN, Y. R.; CHANG, D. W.; DAI, L.; BAEK, J. B. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. **ACSNano**, v. 6, n. 2, p. 1715-1723. 2012.