

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MARINA LETICIA ALVES FERREIRA

**ESTUDO DA GRAFITIZAÇÃO DE ESPUMA LEVE DE CARBONO OBTIDA
ATRAVÉS DA PIRÓLISE DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET)**

**BELO HORIZONTE - MG
2023**

MARINA LETICIA ALVES FERREIRA

**ESTUDO DA GRAFITIZAÇÃO DE ESPUMA LEVE DE CARBONO OBTIDA
ATRAVÉS DA PIRÓLISE DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientador: Luiz Orlando Ladeira.

Coorientador: Tarcizo da Cruz Costa de Souza

BELO HORIZONTE – MG
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

F383e

Ferreira, Marina Leticia Alves.

Estudo da grafitação de espuma leve de carbono obtida através da pirólise de polietileno tereftalato (PET) [recurso eletrônico] / Marina Leticia Alves Ferreira. – 2023.

1 recurso online (120 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Luiz Orlando Ladeira.

Coorientador: Tarcizo da Cruz Costa de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 116-120.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Grafeno - Teses. 3. Garrafas PET - Teses. 4. Passivo ambiental - Teses. 5. Pirolise - Teses. 6. Tratamento térmico - Teses. I. Ladeira, Luiz Orlando. II. Souza, Tarcizo da Cruz Costa de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ESTUDO DA GRAFITIZAÇÃO DE ESPUMA LEVE DE CARBONO OBTIDA ATRAVÉS DA PIRÓLISE DE POLIETILENO TEREFALATO (PET)"

Marina Letícia Alves Ferreira

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

299ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23 DE JANEIRO DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Tarcizo da Cruz Costa de Souza, Usuário Externo**, em 23/01/2023, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Marcio Fonseca Calixto, Usuário Externo**, em 23/01/2023, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 23/01/2023, às 19:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Orlando Ladeira, Professor do Magistério Superior**, em 24/01/2023, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2014104** e o código CRC **35449DDE**.

RESUMO

Devido à sua versatilidade e excelente custo benefício, materiais plásticos são amplamente utilizados para inúmeras aplicações e, atualmente, a maior parte é descartada indevidamente após o consumo. Este resíduo acaba por se acumular no solo e nos oceanos, onde fica por muitos anos, sofrendo lenta degradação e causando diversos problemas ambientais. O problema é crescente e as perspectivas para o crescimento do consumo e descarte do plástico são preocupantes. Buscando remover este passivo ambiental do meio ambiente, foi desenvolvida e patenteada uma técnica de produção de grafeno a partir do polietileno tereftalato (PET), um dos plásticos mais utilizados na atualidade. Esta tecnologia de transformação traz benefícios econômicos e sociais, por produzir um material de uso crescente, o grafeno, com ampla gama de aplicações em engenharia e indústria, alto valor agregado, a baixo custo, e principalmente, que contribui para a sustentabilidade. Neste trabalho foi testada, partindo da citada patente, a pirólise do PET assistida por compostos químicos com objetivo de atuarem como agentes de expansão do precursor de carbono durante tal processo. Além disto, foi estudado o efeito de tratamento térmico no material pós-pirólise, de modo a avaliar possíveis melhorias em sua estrutura cristalina, e aspectos relacionados à condutividade elétrica, visando sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Os materiais produzidos com auxílio de agentes expansivos foram comparados com o produzido sem agente. Após as caracterizações, observou-se que os melhores resultados foram obtidos utilizando melamina e ureia como agentes expansivos, visto que apresentaram resultados mais semelhantes ao grafeno, dentre os estudados. Em relação ao tratamento térmico, foram observadas melhorias significativas na condutividade elétrica. Alguns dos materiais foram testados como supercapacitores e, apesar dos resultados baixos de capacitância, demonstraram potencial para aplicação, desde que sejam realizadas algumas melhorias que precisam ser estudadas. Diante disto, o material produzido tem potencial para ser uma solução para o problema causado pelo plástico como passivo ambiental, uma vez que pode ser aplicado, se devidamente aprimorado, em aplicações de maior valor agregado, trazendo viés econômico ao material.

Palavras-chave: Grafeno; PET; Passivo ambiental, Pirólise, Tratamento térmico

ABSTRACT

Due to its versatility and excellent cost-effectiveness, plastic materials are widely used for numerous applications and, currently, most of them are improperly discarded after consumption. This residue ends up accumulating in the soil and oceans, where it remains for many years, suffering slow degradation and causing various environmental problems. The problem is growing and the prospects for growth in plastic consumption and disposal are worrying. Seeking to remove this environmental liability from the environment, a graphene production technique was developed and patented from polyethylene terephthalate (PET), one of the most used plastics today. This transformation technology brings economic and social benefits, as it produces a material that is increasingly used, graphene, with a wide range of applications in engineering and industry, high added value, low cost, and, above all, that contributes to sustainability. In this work, starting from the mentioned patent, the pyrolysis of PET assisted by chemical compounds was tested with the objective of acting as expansion agents of the carbon precursor during this process. Furthermore, the effect of heat treatment on the post-pyrolysis material was studied, in order to evaluate possible improvements in its crystalline structure, and aspects related to electrical conductivity, aiming at its application in energy storage devices. The materials produced with the aid of expanding agents were compared with those produced without agents. After the characterizations, it was observed that the best results were obtained using melamine and urea as expanding agents, since they presented results more similar to graphene, among those studied. Regarding heat treatment, significant improvements in electrical conductivity were observed. Some of the materials were tested as supercapacitors and, despite the low capacitance results, they showed potential for application, provided that some improvements are made that need to be studied. In view of this, the material produced has the potential to be a solution to the problem caused by plastic as an environmental liability, since it can be applied, if properly improved, in higher value-added applications, bringing economic bias to the material.

Keywords: Graphene; PET; environmental liability, Pyrolysis, Thermal treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das sínteses de grafeno “bottom-up” e “top-down”	22
Figura 2 - Estrutura do grafeno em camadas.....	27
Figura 3 - Moléculas de glucose e de PET.....	28
Figura 4 - Fatores contribuintes para a formação das bandas D e G no espalhamento Raman do carbono amorfo.	34
Figura 5 – Estudo sobre análise TGA de alguns materiais de carbono. a) gráficos TGA e b) DTG de amostras de controle, incluindo Grafeno poucas amadas - FLG (Gr (c)), Óxido de Grafeno reduzido - rGO (rGO (c)), Óxido de Grafeno - GO (GO (c)) e grafite (Gft (c)), mostrando suas assinaturas típicas com picos DTG característicos, e posições de pico (Tmax), devido às suas estruturas específicas apresentadas esquematicamente em b). c) Gráfico apresentando as faixas de Tmax utilizadas para a identificação qualitativa de FLG, rGO, GO e grafite e suas principais propriedades.	36
Figura 6 - Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.	37
Figura 7 - Curvas características de eletrodos de supercapacitores de carbono dupla camada nas análises: a) Voltametria Cíclica e b) Carga-descarga	38
Figura 8 - Esquema de montagem dos eletrodos para análises pelos métodos Carga e Descarga e Voltametria Cíclica.	44
Figura 9 - Material obtido pela pirólise de PET variando os agentes expansivos e substrato de crescimento.	46
Figura 10 - Espectro Raman PET Puro pirolisado.....	47
Figura 11 - Intensidades de bandas D, G e 2D para os materiais analisados..	48
Figura 12 – Largura de pico a meia altura para as bandas D e G dos materiais analisados.	49
Figura 13 - Razões ID/IG e I2D/IG para os materiais analisados.....	49
Figura 14 – Espectro Raman PET + Carbonato de Ferro pirolisado.	51
Figura 15 - Espectro Raman PET + Carbonato de Cobalto pirolisado.	51
Figura 16 - Espectro Raman PET + Oxalato de Ferro pirolisado.	52
Figura 17 – Espectro Raman PET + Oxalato de Cobalto pirolisado.....	52
Figura 18 - Espectro Raman PET + Ureia pirolisado.....	53
Figura 19 - Espectro Raman PET + Melamina pirolisado.....	53
Figura 20 - Espectro Raman PET + Cloreto de Amônio pirolisado.	54
Figura 21 - Espectro Raman PET + MgO pirolisado.	54
Figura 22 - Espectro Raman comparativo entre o material pirolisado de PET puro ou com os agentes expansivos carbonatos e oxalatos em proporção 0,02:1. .	55
Figura 23 - Espectro Raman comparativo entre o material pirolisado de PET puro ou com os agentes expansivos Ureia, Melamina e Cloreto de amônio em proporção 1:1.	55
Figura 24 - Comparativo entre as intensidades de banda D dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	56

Figura 25 - Comparativo entre as intensidades de banda G dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	57
Figura 26 - Comparativo entre as intensidades de banda 2D dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	57
Figura 27 - Comparativo entre as larguras de pico a meia altura referentes à banda D dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	58
Figura 28 - Comparativo entre as larguras de pico a meia altura referentes à banda G dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	58
Figura 29 - Comparativo entre as razões ID/IG dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	59
Figura 30 - Comparativo entre as razões I2D/IG dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	59
Figura 31 - Comparativo entre os espectros Raman do PET Puro, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	61
Figura 32 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Carbonato de Ferro, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	61
Figura 33 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Carbonato de Cobalto, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	62
Figura 34 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Oxalato de Ferro, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	62
Figura 35 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Oxalato de Cobalto, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	63
Figura 36 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Ureia, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	63
Figura 37 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Melamina, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	64
Figura 38 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Cloreto de Amônio, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.....	64
Figura 39 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + MgO, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.	65
Figura 40 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET Puro: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	66
Figura 41 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Carbonato de Ferro: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	67
Figura 42 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Oxalato de Ferro: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.....	68
Figura 43 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Carbonato de Cobalto: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	68
Figura 44 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Oxalato de Cobalto: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	69
Figura 45 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Ureia: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	70

Figura 46 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Melamina: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	70
Figura 47 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Cloreto de Amônio: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	71
Figura 48 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + MgO: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.	72
Figura 49 - Comparativo entre as curvas TGA do PET Puro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	73
Figura 50 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Carbonato de Ferro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	74
Figura 51 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Carbonato de Cobalto antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	75
Figura 52 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Oxalato de Ferro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	75
Figura 53 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Oxalato de Cobalto antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	76
Figura 54 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Ureia antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	77
Figura 55 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Melamina antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	77
Figura 56 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Cloreto de Amônio antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	78
Figura 57 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + MgO antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.	79
Figura 58 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET antes do tratamento térmico pós-pirólise.	80
Figura 59 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET após tratamento térmico pós-pirólise.	81
Figura 60 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Carbonato de Ferro antes do tratamento térmico pós-pirólise.	82
Figura 61 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Carbonato de Ferro após tratamento térmico pós-pirólise.	83
Figura 62 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Carbonato de Cobalto antes do tratamento térmico pós-pirólise.	84

Figura 63 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Carbonato de Cobalto após tratamento térmico pós-pirólise.	85
Figura 64 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Ferro antes do tratamento térmico pós-pirólise.	86
Figura 65 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Ferro após tratamento térmico pós-pirólise.	87
Figura 66 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Cobalto antes do tratamento térmico pós-pirólise.	88
Figura 67 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Cobalto após tratamento térmico pós-pirólise.	89
Figura 68 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Ureia antes do tratamento térmico pós-pirólise.	90
Figura 69 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Ureia após tratamento térmico pós-pirólise.	91
Figura 70 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Melamina antes do tratamento térmico pós-pirólise.	92
Figura 71 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Melamina após tratamento térmico pós-pirólise.	93
Figura 72 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Cloreto de Amônio antes do tratamento térmico pós-pirólise.	94
Figura 73 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Cloreto de Amônio após tratamento térmico pós-pirólise.	95
Figura 74 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + MgO antes do tratamento térmico pós-pirólise.	96
Figura 75 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + MgO após tratamento térmico pós-pirólise.	97
Figura 76 - Medidas de condutividade elétrica dos materiais analisados antes do tratamento térmico pós-pirólise.	98
Figura 77 - Medidas de condutividade elétrica dos materiais analisados após tratamento térmico pós-pirólise.	99
Figura 78 - Medidas de condutividade elétrica dos materiais analisados antes e após tratamento térmico pós-pirólise para efeito de comparação.	99
Figura 79 - Aumento percentual da condutividade elétrica dos materiais analisados após o tratamento térmico pós-pirólise.	100
Figura 80 - Gráficos de Voltametria Cíclica para os materiais produzidos com Melamina, Oxalato de Ferro e Oxalato de Cobalto pós tratamento térmico pós-pirólise: a) em diferentes escalas; b) na mesma escala.	102
Figura 81 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com melamina, pós tratamento térmico pós-pirólise.	103
Figura 82 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com oxalato de cobalto, pós tratamento térmico pós-pirólise.	104

Figura 83 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com oxalato de ferro, pós tratamento térmico pós-pirólise.	105
Figura 84 - Resultados da análise de Carga e Descarga do material produzido com melamina, pré tratamento térmico pós-pirólise.....	107
Figura 85 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com oxalato de ferro, pré tratamento térmico pós-pirólise.	108
Figura 86 - Gráficos de Voltametria Cíclica para os materiais produzidos com Melamina, Oxalato de Ferro pré-tratamento térmico pós-pirólise em mesma escala.....	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Proporção em massa dos insumos utilizados na pirólise.	39
Quadro 2 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET Puro.	66
Quadro 3 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Carbonato de Ferro.	67
Quadro 4 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Oxalato de Ferro.	68
Quadro 5 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Carbonato de Cobalto.	69
Quadro 6 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Oxalato de Cobalto.	69
Quadro 7 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Ureia.	70
Quadro 8 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Melamina.	71
Quadro 9 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Cloreto de amônio.	71
Quadro 10 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + MgO.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados obtidos por Espectroscopia Raman dos materiais antes do tratamento térmico pós-pirólise.	47
Tabela 2 – Dados obtidos por Espectroscopia Raman dos materiais após o tratamento térmico pós-pirólise.	56
Tabela 3 - Resultados da análise BET dos materiais avaliados.....	101
Tabela 4 - Resultados da análise de Carga e Descarga dos para o material produzido com melamina, pós tratamento térmico pós-pirólise.....	103
Tabela 5 - Resultados da análise de Carga e Descarga do material produzido com oxalato de cobalto, pós tratamento térmico pós-pirólise.....	104
Tabela 6 - Resultados da análise de Carga e Descarga do material produzido com oxalato de ferro, pós tratamento térmico pós-pirólise.....	105
Tabela 7 - Resultados da análise de Carga e Descarga dos para o material produzido com melamina, pré tratamento térmico pós-pirólise.	107
Tabela 8 - Resultados da análise de Carga e Descarga dos para o material produzido com oxalato de ferro, pré tratamento térmico pós-pirólise.....	108

LISTA DE SIGLAS

CVD - *Chemical Vapour Deposition*

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho

GO - Óxido de Grafeno

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PET - Polietileno tereftalato

PCA - Material a ser pirolisado contendo PET + Cloreto de amônio

PCC - Material a ser pirolisado contendo PET + Carbonato de cobalto

PCF - Material a ser pirolisado contendo PET + Carbonato de ferro

PM - Material a ser pirolisado contendo PET + Melamina

PP - Material a ser pirolisado contendo PET puro

POC - Material a ser pirolisado contendo PET + Oxalato de cobalto

POF - Material a ser pirolisado contendo PET + Oxalato de ferro

POM - Material a ser pirolisado contendo PET + Óxido de magnésio

PU - Material a ser pirolisado contendo PET + Ureia

rGO - Óxido de grafeno reduzido

SG - Grafeno *strutted*

TGA - *Thermogravimetric Analysis*

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UHV - Ultra-high vacuum

WWF - World Wildlife Fund for Nature

LISTA DE SIMBOLOS

%	Porcentagem	[]
°C	Graus Celsius	[]
3D	Tridimensional	[]
A	Amper	[]
C	Condutividade elétrica	[S]
cm	Centímetro	[]
CO	Monóxido de carbono	[]
CO ₂	Dióxido de carbono	[]
d	Declividade da curva	[]
ε	Eficiência de Coulomb	[%]
E	Eficiência Energética	[%]
Fe ₂ (CO ₃) ₃	Dióxido de Silício	[]
f	Fator de correção (4,5325)	[]
F	Faraday	[]
g	Gramma	[]
h	Hora	[]
H ₂ O	Água	[]
K	Kelvin	[]
m	Metro	[]
MgO	Óxido de magnésio	[]
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio	[]
s'	Espessura média da pastilha	[mm]
s	Segundo	[]
S	Siemens	[]
SiC	Carbeto de Silício	[]
SiO ₂	Dióxido de Silício	[]
TPa	Terapascal	[]
V	Volt	[]
W	Watts	[]
ZnSe	Seleneto de zinco	[]
ρ	resistividade	[Ω]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 GRAFENO	21
3.1.1 MÉTODOS DESCENDENTES	22
3.1.1.1 CLIVAGEM MECÂNICA OU ESFOLIAÇÃO MECÂNICA	22
3.1.1.2 ESFOLIAÇÃO MECÂNICA EM FASE LÍQUIDA	22
3.1.1.3 ESFOLIAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE	23
3.1.1.4 DESCOMPACTAÇÃO DE UM NANOTUBO	23
3.1.2 MÉTODOS ASCENDENTES	23
3.1.2.1 CRESCIMENTO EPITAXIAL EM CARBETO DE SILÍCIO	23
3.1.2.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD)	24
3.1.2.3 MÉTODO <i>BLOWN SUGAR</i>	24
3.2 PLÁSTICOS	25
3.3 PET	26
3.3.1 GENERALIDADES	26
3.3.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO PET	26
3.4 PRODUÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE PET	26
3.5 AGENTES EXPANSIVOS	29
3.5.1 CARBONATO DE FERRO:	29
3.5.2 CARBONATO DE COBALTO:	30
3.5.3 OXALATO DE FERRO:	30
3.5.4 OXALATO DE COBALTO:	30
3.5.5 FERRO E COBALTO	30
3.5.6 CLORETO DE AMÔNIO	31
3.5.7 MELAMINA	31
3.5.8 UREIA	31
3.6 SUBSTRATOS DE CRESCIMENTO	32
3.6.1 GENERALIDADES	32
3.6.2 ÓXIDO DE MAGNÉSIO	32
3.7 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-PIRÓLISE	32
3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	33
4 METODOLOGIA	39
4.1 PREPARO DA ESPUMA LEVE DE CARBONO	39

4.2	TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-PIRÓLISE.....	40
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	41
4.3.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	41
4.3.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	42
4.3.3	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	42
4.3.4	ANÁLISE POR ADSORÇÃO GASOSA DE N ₂ – MÉTODO BET.....	42
4.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	42
4.3.6	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	43
4.3.7	ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO - APLICAÇÃO COMO SUPERCAPACITOR.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1	PIRÓLISE DE PET.....	46
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	47
5.2.1	AVALIAÇÃO CONSIDERANDO OS AGENTES EXPANSIVOS E SUBSTRATO DE CRESCIMENTO.....	47
5.2.2	AVALIAÇÃO CONSIDERANDO O TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-PIRÓLISE.....	56
5.3	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (FTIR).....	65
5.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	73
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	79
5.6	ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	97
5.7	ANÁLISE POR ADSORÇÃO GASOSA DE N ₂ – MÉTODO BET.....	100
5.8	ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO – APLICAÇÃO COMO SUPERCAPACITOR.....	101
5.9	ANÁLISE GERAL.....	109
6	CONCLUSÕES.....	112
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114

1. INTRODUÇÃO

O primeiro plástico sintético produzido no mundo foi a Baquelita, no ano de 1907. A indústria mundial de plásticos teve início neste momento, porém seu rápido crescimento na produção global iniciou-se em 1950. De lá até 2015, a produção anual de plásticos aumentou em quase 200 vezes, e em 2015 alcançou o número de 381 milhões de toneladas, aproximadamente equivalente à massa de dois terços da população mundial (RITCHIE e ROSER, 2018).

Segundo dados apresentados por Windsor *et al.* (2019), de toda essa produção, a grande maioria é descartada, aproximadamente 79%, sendo uma pequena parte desta incinerada. Aproximadamente apenas 20% do plástico produzido é destinado à reciclagem no mundo, o que varia bastante de acordo com os países. O resíduo gerado é de enorme potencial poluidor, além da possível toxicidade que pode causar ao meio em que é degradado ao longo dos mais de 400 anos em que permanecerá para decomposição (WWF – *World Wide Fund for Nature*, 2019).

Existe uma ampla gama de materiais plásticos (por exemplo, politereftalato de etileno, polietileno de alta densidade, cloreto de polivinila, polietileno), conforme Windsor *et al.* (2019); e eles estão presentes em diversas formas e setores industriais, sendo em sua maioria, aproximadamente 42%, na forma de embalagens (RITCHIE e ROSER, 2018).

O descarte do plástico ocorrendo de maneira indiscriminada faz com que ele siga diversas rotas até seu ponto final de acumulação, como pelo ar, pelos rios e além de poluir ao longo destes fluxos, se acumulam em abundância nos oceanos e também no solo. Além disso, devido à vasta gama de tamanhos em que é encontrado, pode causar danos não apenas de forma macro, mas também através da ingestão e acúmulo em organismos de diversos seres vivos (WINDSOR *et al.*, 2018). Segundo estudos da fundação da velejadora britânica Ellen MacArthur, juntamente com a consultoria McKinsey, que foram apresentados no Fórum Econômico Mundial de Davos – encontro anual entre os principais líderes políticos e investidores para discussões sobre o panorama econômico e político mundial – em 2016, estima-se que, se for mantida a conduta

atual em relação ao plástico e seu descarte, em 2050 haverá mais plástico do que peixes no oceano (WORLD ECONOMIC FORUM, 2016).

De acordo com a WWF (2019), somente em 2016, no mundo, 310 milhões de toneladas de resíduo plástico foram geradas, entretanto, apenas 63% deste montante chegaram a um ciclo controlado de tratamento de resíduos. O resíduo gerado neste ano equivale a 2200 garrafas plásticas de água para cada ser humano no planeta. Os 63% de resíduos bem administrados se dividiram em 28% dispensados em aterros sanitários regulamentados, onde ficam por mais de 400 anos para degradação, 15% destinados à incineração, e apenas 20% destinados à reciclagem. Estes dados evidenciam a necessidade de promover adequada destinação a este resíduo, que se mostra um passivo ambiental que merece atenção. A alternativa da reciclagem é muito interessante, porém não muito popular. Devido ao seu baixo custo produtivo, não é tão interessante economicamente investir na reciclagem do plástico, processo que acaba se tornando mais caro pela coleta do resíduo, e com isso o processo não alcança mundialmente muito mais que 20% do resíduo gerado (WWF – *World Wide Fund for Nature*, 2019).

Uma pesquisa realizada por Leslie *et. al.* (2022) demonstrou que as partículas de plástico são biodisponíveis para absorção na corrente sanguínea humana. Os dados para as concentrações no sangue foram gerados para uma gama de cinco tipos de plásticos e foi demonstrado que 77% dos doadores participantes carregavam uma massa quantificável de partículas plásticas em seu sangue. Os padrões de tipos e concentrações de polímeros variaram por amostra e o polietileno tereftalato (PET), foi o mais encontrado. A concentração máxima de PET analisada em uma amostra de sangue foi de 2,4 µg/ml, sendo que o limite de quantificação definido para este método foi de 0,43 µg/ml. O estudo de Leslie *et. al.* (2022) sugere que uma compreensão da exposição dessas substâncias em humanos e o risco associado a tal exposição é necessária para determinar se a exposição a partículas de plástico é ou não um risco para a saúde pública. Diante do exposto, nota-se que a quantidade de riscos que a alta taxa de deposição de plásticos no meio ambiente tem aumentado, pois a cada dia novos efeitos de tal situação tem sido estudados e descobertos.

Motivados por essa problemática, buscando uma solução que pudesse contribuir para a redução de tal resíduo e transformá-lo em algum produto com valor agregado que viabilizasse economicamente sua remoção do meio ambiente, Ladeira *et al.* (2017), desenvolveram e fizeram um pedido de patente para produção de uma espuma leve de grafeno a partir da pirólise de PET.

Conforme Segundo e Vilar (2016), o grafeno é um material de ampla aplicabilidade tecnológica e industrial, que vem sendo estudado recentemente por apresentar resultados excelentes em diversas aplicações. Por apresentar excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, pode ter aplicabilidade em sistemas variados como dispositivos eletrônicos e células de energia solar. Os autores supracitados descrevem em sua revisão alguns processos para obtenção de grafeno, a partir de grafite, hidrocarbonetos, nanotubos de carbono e apresentam desvantagens em cada processo citado, como as temperaturas de operação, tempo de processo, alto custo, material produzido com impurezas ou defeitos, dentre outros, cada processo com sua particularidade.

A tecnologia desenvolvida por Ladeira *et al.* (2017) é promissora e possui inúmeras vantagens, como maior autonomia na produção, devida ao baixo custo, condições brandas e facilidade de obtenção de matéria-prima, possibilidade de obtenção de um produto com qualidade adequada a determinadas aplicações e principalmente, permite atuar no conceito de remoção de um passivo ambiental que é sua matéria-prima. O processo aumenta extremamente o valor agregado no PET pós-consumo, podendo assim, gerar interesse econômico em sua remoção do meio ambiente, e trazer uma alternativa adequada para o seu descarte.

Diante do exposto, este trabalho visa à melhoria da espuma leve de grafeno produzida pela pirólise de PET em baixas temperaturas, em busca de grafeno de melhor qualidade para aplicações específicas; o que se dará através de testes de diferentes agentes expansivos em seu processo produtivo, além da aplicação de tratamento térmico pós-pirólise para promover maior grafitização ao material, buscando então melhoria em sua qualidade.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de diferentes agentes expansivos e de um substrato de crescimento, na produção da espuma leve de carbono, bem como o tratamento térmico pós-pirólise deste material, buscando obter melhorias na cristalinidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.2.1 Realizar a pirólise de PET com a presença, ou não, de diferentes agentes expansivos ou de substrato de crescimento;
- 2.2.2 Comparar as amostras, através de análises morfológicas e estruturais, para verificar os efeitos da presença dos agentes e do substrato de crescimento;
- 2.2.3 Aplicar aos materiais produzidos, tratamento térmico em atmosfera controlada e realizar de testes, antes e após tratamento térmico, para avaliação do mesmo na grafitação e seu efeito na estrutura morfológica do material.
- 2.2.4 Testar a aplicação como supercapacitores, dos melhores resultados obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GRAFENO

De acordo com Geim (2009), o grafeno é o material mais fino conhecido no universo e o mais forte já medido. Ele é a forma bidimensional em camada única do carbono, sendo categorizado em monocamada (*monolayer*), bicamada (*bilayer*) ou poucas camadas (*few-layers*). Tal material possui portadores de carga que exibem enorme mobilidade intrínseca, têm massa efetiva zero e podem viajar por micrômetros sem espalhar à temperatura ambiente. O grafeno tem potencial para sustentar densidades de corrente seis ordens de magnitude maiores do que a do cobre, apresenta condutividade térmica e rigidez recordes, é impermeável a gases e reconcilia qualidades conflitantes como fragilidade e ductilidade, ainda segundo Geim (2009).

De acordo com Zhu *et al.* (2010), o grafeno possui elevada área superficial específica teórica ($2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), alta mobilidade elétrica intrínseca ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$), alto módulo de Young (aproximadamente 1,0 TPa) e condutividade térmica (aproximadamente $5000 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Apresenta também, alta transmitância óptica (aproximadamente 97,7%) e boa condutividade elétrica (até $2 \times 10^3 \text{ S/cm}$). Devido a tais propriedades tão variadas, o grafeno possui uma ampla gama de possibilidades de aplicação. Dentre elas podem ser citadas aplicações na área de eletrônicos, nanocompósitos, sensores, filmes condutores, filtros, e os estudos no tema se ampliam a cada dia, pois o interesse comercial no material é crescente em diferentes ramos.

Desde a demonstração do fácil isolamento do grafeno a partir da esfoliação do grafite, em 2004, por Novoselov, Geim e colaboradores, tal material tem atraído a atenção da comunidade científica. O interesse é não apenas em suas inúmeras aplicações, mas também em sua síntese (AVOURIS, 2012).

A síntese de grafeno pode ser tratada através de duas abordagens: descendente (*top-down*) e ascendente (*bottom-up*). A Figura 1 obtida do trabalho de Edwards e Coleman (2012) esquematiza tais abordagens sendo que a

descendente, contempla o rompimento de camadas empilhadas de grafite para produzir folhas únicas de grafeno, e os métodos ascendentes em sintetizar grafeno a partir de carbono proveniente de variadas fontes.

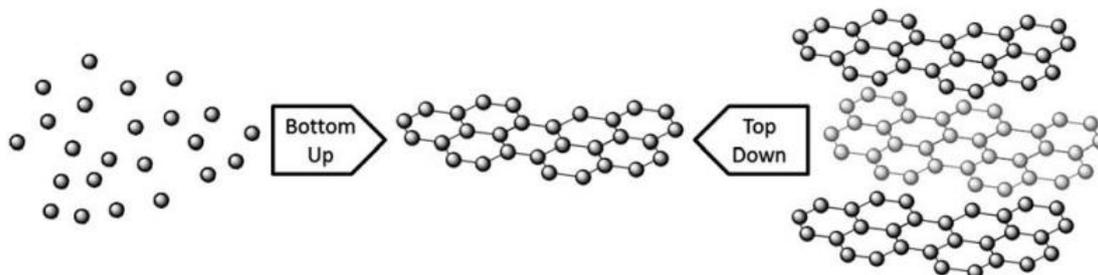


Figura 1 - Esquema das sínteses de grafeno “bottom-up” e “top-down”
Fonte: Edwards e Coleman (2012)

3.1.1 Métodos descendentes

3.1.1.1 Clivagem mecânica ou esfoliação mecânica

Conhecido como o método da fita adesiva, o método consiste na esfoliação mecânica do grafite usando fita adesiva para separar as camadas, sendo o primeiro método utilizado para isolar experimentalmente o grafeno, conforme relatado por Edwards e Coleman (2012).

O processo pode gerar grafeno com poucas, duas ou uma camada e pode ser repetido com o uso de uma nova fita limpa com a fita contendo grafeno para separar em novas camadas cada vez mais finas. O processo é lento, mas apresenta resultados de alta qualidade (WHITENER JR. e SHEEHAN, 2014).

3.1.1.2 Esfoliação mecânica em fase líquida

O grafite é adicionado em uma solução com surfactantes que evitam a reaglomeração das folhas de grafeno. Os grupos hidrofóbicos do surfactante interagem com os orbitais p do grafeno, e os hidrofílicos estabilizam as folhas em água. Tais surfactantes podem apresentar as desvantagens de serem de difícil remoção, e foi demonstrado que sua presença pode afetar propriedades elétricas e eletroquímicas do grafeno, segundo Edwards e Coleman (2012). A solução supracitada passa pelo processo de sonificação no qual obtém-se a energia necessária para separar as folhas de grafeno, que são removidas da

solução para posteriormente passar por outros processos de interesse (WHITENER JR. e SHEEHAN 2014).

3.1.1.3 Esfoliação de óxido de grafite

De acordo com Edwards e Coleman (2012), a redução do óxido de grafite é o método de obtenção de grafeno mais utilizado industrialmente. O óxido de grafite é sintetizado por oxidação de grafite utilizando ácidos concentrados e oxidantes fortes. A obtenção de grafeno se dá pela esfoliação de óxido de grafite em óxido de grafeno (GO), seguido pela redução do óxido de grafeno para produzir grafeno. O material resultante é geralmente denominado 'Óxido de grafeno reduzido' (rGO).

3.1.1.4 Descompactação de um nanotubo

Segundo Bhuyan *et al.* (2016), este método químico produz nanofitas de grafeno, tiras finas alongadas com bordas retas. A largura do nanotubo irá definir algumas propriedades do grafeno formado.

3.1.2 Métodos ascendentes

3.1.2.1 Crescimento epitaxial em Carbetto de Silício

A formação de grafeno em carbetto de silício (SiC) se dá através da sublimação preferencial de silício da superfície de SiC seguida da grafitação dos átomos de carbono em excesso deixados para trás. Este processo ocorre em altas temperaturas e é geralmente realizado em condições de ultra-alto vácuo (UHV). O processo de sublimação preferencial também pode ser induzido por irradiação de elétrons pulsados (EDWARDS e COLEMAN, 2012).

Existem dois processos de crescimento epitaxial, que por sua vez dependem do substrato utilizado. Quando o substrato e o filme depositado são do mesmo material, o processo é denominado camada homo-epitaxial, e se o filme e substrato são de materiais diferentes, é chamado de camada hetero-epitaxial (BHUYAN *et al.*, 2016). O processo de produção do grafeno a partir do crescimento em carbetto de silício tem considerável importância tecnológica por produzir grafeno de elevada qualidade. Os filmes produzidos são contínuos, mesmo ao longo das bordas, e podem ser de cristal único em distâncias de

dezenas de microns ou mais. A morfologia da superfície de SiC é o principal fator determinante para o tamanho do cristal (WHITENER JR. e SHEEHAN, 2014).

3.1.2.2 Deposição Química de Vapor (CVD)

Segundo Bhuyan *et al.* (2016), a deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition – CVD*) compreende à reação química em que moléculas de um precursor de carbono utilizado no processo, são aquecidas e alteradas para um estado gasoso. O substrato é difundido em precursores desintegrados termicamente e se deposita em filmes finos, cristalinos, sólidos, precursores líquidos ou gasosos na superfície do substrato. A deposição de grafeno de alta qualidade do processo CVD geralmente é feita em vários substratos de metal de transição, como níquel e cobre. De acordo com Whitener Jr. e Sheehan (2014), quando os hidrocarbonetos são expostos a um aquecimento em superfície metálica sob vácuo, o metal catalisa a perda de hidrogênio e dissolve o carbono restante, formando uma camada de carbeto metálico. Conforme a temperatura cai, as camadas superficiais de carbeto metálico saturam e precipitados de carbono gráfico se formam na superfície.

3.1.2.3 Método *Blown Sugar*

Wang *et al.* (2013), inspirados pela arte alimentar ancestral “*blown sugar*”, que pode ser traduzido como açúcar soprado, desenvolveram uma técnica de sopro de açúcar com o intuito de produzir um grafeno 3D autossuficiente, o qual denominaram grafeno *strutted* (SG). O método trouxe bons resultados, apresentando um grafeno de altas condutividade elétrica, área superficial específica, resistência mecânica e elasticidade, sendo que sua produção é considerada fácil, de baixo custo e alto rendimento. Ainda de acordo com o trabalho de Wang *et al.* (2013), a síntese ocorre por meio do aquecimento controlado de glucose e cloreto de amônio (NH_4Cl). Uma espécie de xarope feito dos reagentes é fundido e gradualmente polimerizado, enquanto gases de NH_4Cl são liberados.

Com o tempo, são formados polímeros derivados de glucose, como a melanoidina, em várias bolhas grandes. As paredes da bolha tem espessura reduzida gradualmente com a liberação e sublimação do gás, até que paredes

de polímero se formam como membranas gráficas ultrafinas em alta temperatura (WANG *et al.*, 2013).

3.2 PLÁSTICOS

Segundo a Fundação Henrich Boll (2020), o plástico é um material versátil, com propriedades e aplicações variadas, e por isso é amplamente utilizado no mundo. Em contrapartida, é um material de lenta degradação, tornando-se um resíduo que permanece por mais de quatrocentos anos no ambiente, o que o torna um passivo ambiental muito importante e nocivo. Ainda de acordo com a Fundação Henrich Boll (2020), entre 1950 e 2017, cerca de 9,2 bilhões de toneladas de plástico foram produzidas, sendo a maior parte usada em embalagens de uso único, e menos de dez por cento do plástico já produzido foi reciclado. Há uma grande preocupação sobre os resíduos plásticos nos oceanos, que segundo um estudo lançado pela *World Wildlife Fund for Nature – WWF* (2019), é lançado um volume de aproximadamente 10 milhões de toneladas por ano. Este problema é bastante discutido, no entanto, a poluição plástica do solo pode ser de 4 a 23 vezes maior que nos mares segundo dados da Fundação Heinrich Böll (2020).

Ainda de acordo com a Fundação Heinrich Böll (2020), as propriedades versáteis do plástico fazem com que ele seja excelente para diversas aplicações, e sua baixa razão entre custo e benefício. Sua aplicação passa pelos setores de eletroeletrônicos, transportes, bens de consumo, têxteis, construção civil, embalagens entre outros. Seus malefícios variam desde sua produção, na qual há elevada emissão de CO₂; seu uso, onde pode haver liberação de agentes químicos; até sua destinação final, onde ele se torna um grave passivo ambiental.

Segundo a WWF (2019), muito plástico é gerado, mas pouco se recicla, e por ser um material de baixo custo produtivo, este resíduo não gera grande interesse em sua reutilização e reciclagem, que é de extrema importância e necessidade para o meio ambiente, porém de pouco interesse para a indústria. É necessário agregar valor a este resíduo, para que ele passe a ser de interesse econômico, e assim se torne um investimento retirá-lo do meio ambiente.

3.3 PET

3.3.1 Generalidades

O Polietileno tereftalato – PET, representa aproximadamente 9% da quantidade de plástico produzido em todo o mundo conforme dados da Fundação Heinrich Böll (2020). O PET é um polímero termoplástico, tais polímeros possuem a capacidade de se tornarem fluidos através de aquecimento e manter suas propriedades após retornar ao estado inicial com seu resfriamento. Tal característica propicia a moldagem deste material, o que confere aumento no número de aplicações possíveis. Além disso, é estável térmica e quimicamente, de fácil processamento, possui alta resistência mecânica, é leve e de baixo custo de produção (ARAO, 2016).

3.3.2 Decomposição térmica do PET

Levchik & Weil (2014) realizaram uma análise quantitativa dos gases de decomposição do PET usando um sistema de análise termogravimétrica (TGA). Os gases gerados à temperatura de 450°C, onde a curva TGA apresentou a taxa máxima, foram ácido benzóico, dióxido de carbono, monóxido de carbono e derivados do ácido benzóico. Os autores acreditavam que o dióxido de carbono, ácido benzóico e os ésteres aromáticos foram desenvolvidos na fase inicial de decomposição e relataram que obtiveram um espectro subtraindo o espectro em 400°C do espectro em 500°C que sugeriu que mais ácido benzóico é desenvolvido a 500°C. O espectro de subtração também mostrou ésteres de ácido tereftálico.

Samperia *et al.* (2004) trouxeram em seu trabalho que a pirólise do PET puro ocorre através da formação primária (a cerca de 300°C) de oligômeros cíclicos, que irão se decompor (a cerca de 400°C) para gerar acetaldeído e oligômeros contendo anidrido. Neste mesmo trabalho, foi visto que a viscosidade do PET a temperaturas acima de 300°C é reduzida consideravelmente.

3.4 PRODUÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE PET

Uma forma promissora para destinação dos resíduos de PET é a produção de grafeno tridimensional (3D), a partir de sua pirólise. Este processo produtivo vem da tecnologia com pedido de patente depositado por Ladeira *et*

al. (2017), que consiste em pirolisar o material de PET pós-consumo, obtendo uma estrutura de grafeno tridimensional (3D) de qualidade e com baixo custo, retirando um passivo ambiental e dando a ele uma finalidade econômica com alto valor agregado.

Para realização da pirólise, o material é aquecido até que seja degradado, e ao atingir a temperatura de degradação, libera gases e substâncias como o ácido tereftálico e forma uma estrutura composta apenas por carbono. Devido aos anéis aromáticos presentes na molécula de PET, o formato de ciclo hexagonal de carbono é favorecido, o que é excelente para a formação preferencial de grafeno, que é composto por uma malha cíclica de ciclos hexagonais de carbono, semelhante a um favo de mel, como ilustrado na Figura 2.

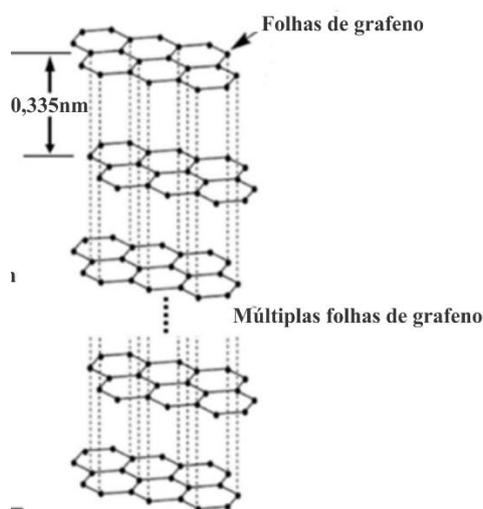


Figura 2 - Estrutura do grafeno em camadas.
Fonte: Adaptado de Hung *et al.* (2018).

Na Figura 2 também é possível observar que a estrutura é dada em camadas, e o interesse de obtenção é um grafeno com poucas camadas, que apresentará maior qualidade. O polietileno tereftalato (PET) é um polímero termoplástico, apresenta temperatura de fusão entre 250 a 270°C e temperatura de transição vítrea próxima de 75°C (LADEIRA *et al.*, 2019).

Tendo em vista que a molécula de glucose é formada apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio, e pode apresentar um ciclo em sua estrutura, podemos compará-la com o Polietileno tereftalato (PET) como visto na Figura 3. O PET

possui apenas carbono, oxigênio e hidrogênio e um ciclo em sua estrutura molecular. A solução de glucose é altamente viscosa, e o mesmo pode ser dito do PET ao ser aquecido e entrar na temperatura de transição vítrea. A solução glicólica é capaz de envolver os agentes expansivos, e quando estes se decompõem e liberam gases, a estrutura formada é de uma camada a cada vez mais fina de grafeno. A estrutura do grafeno é composta apenas por carbono, sendo possível produzi-lo a partir da glucose. Nesta linha, é também possível produzi-lo através do PET, que ainda possui uma vantagem em relação à glucose para a produção de grafeno, a presença de anéis aromáticos em sua composição, que servirão como “direcionadores” para a formação da estrutura hexaédrica do grafeno, ao invés de carbono amorfo. O PET é então, um potencial precursor de grafeno.

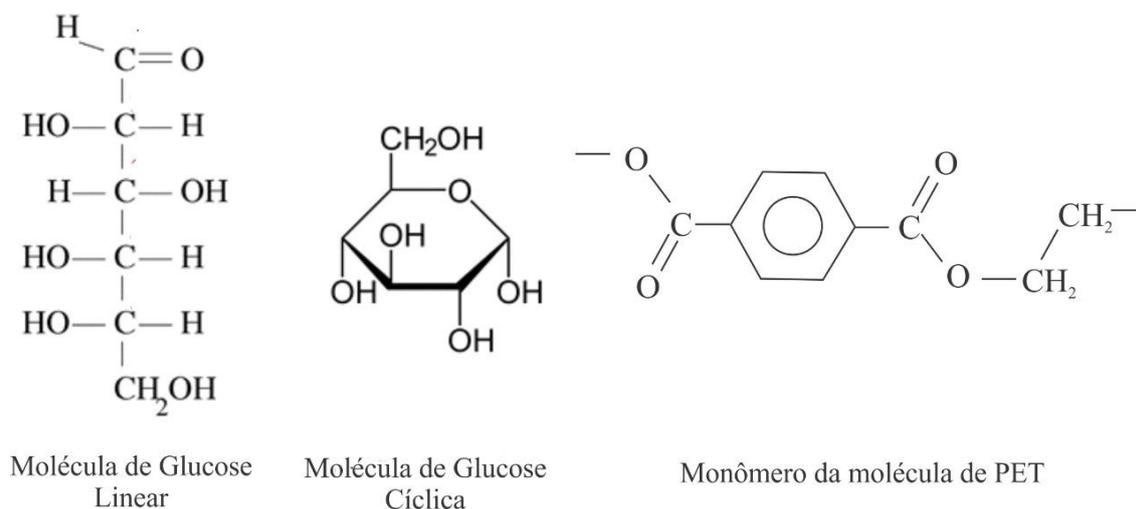


Figura 3 - Moléculas de glucose e de PET.
Fonte: Próprio autor.

Durante o processo de aquecimento, o PET adquire forma fluida a aproximadamente 270°C e durante esta fase, é interessante haver um agente expansivo misturado ao material, que será envolvido pelo PET e ao ser degradado, liberará gases, formando uma espuma. Tal espuma irá propiciar a formação de paredes finas de carbono grafítico, com poucas camadas. O material formado será como uma espuma leve, de baixa densidade.

Em 2019, Ladeira *et al.* solicitaram o depósito patentário de nova tecnologia para a cobertura de materiais cerâmicos com grafeno, tendo também como precursor de carbono o PET. Outros trabalhos tem sido realizados com a

produção de material nanoestruturado de carbono a partir de resíduo de PET. Kamali *et al.* (2019), realizou a pirólise de PET na presença de sal fundido (cloreto de sódio), obtendo um material carbonáceo com alta condutividade elétrica, e baixo custo de produção. Elessawy *et al.* (2019) utilizou ureia com PET para produção de grafeno 3D dopado com nitrogênio, os materiais preparados neste trabalho, apresentaram excelente desempenho como material de eletrodo supercapacitor. Mu *et al.* (2020) carbonizou resíduos de plástico PET seletivamente em nanofolhas de carbono porosas tridimensionais (3D) utilizando MgO como substrato de crescimento, atuando como um catalisador, pois posteriormente foi removido para prosseguimento das etapas. O material final produzido também apresentou altos valores de capacitância.

Os interesses em pesquisas nesta área têm crescido, e os resultados se mostram cada vez mais interessantes.

3.5 AGENTES EXPANSIVOS

O ideal é que o agente expansivo tenha temperatura de degradação maior que o ponto de fusão do PET e menor que a temperatura de degradação do mesmo. Assim, a liberação dos gases do agente expansivo ocorre quando o PET está na forma fluida, propiciando um processo como o *blowing sugar*, onde as bolhas serão formadas (LADEIRA *et al.*, 2017).

Além da liberação de gases, é possível que algum componente do agente expansivo fique retido à estrutura do grafeno, portanto, o material final formado poderá ter diferentes aplicações conforme o agente expansivo, não só pela estrutura formada, mas também pelos compostos presentes.

Diante do exposto, alguns agentes que contenham Ferro ou Cobalto podem funcionar como agentes catalisadores para as ligações de carbono devido à afinidade entre os elementos.

3.5.1 Carbonato de Ferro:

O carbonato de ferro(III) ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$), precipitado de cor vermelha, pode ser obtido através da reação química entre carbonato de sódio e cloreto de ferro.

Decompõe-se a aproximadamente 367°C em dióxido de carbono e óxido de ferro (MORA *et al.*, 2019).

3.5.2 Carbonato de Cobalto:

O carbonato de cobalto é um precipitado de cor lilás, que pode ser obtido pela reação entre carbonato de sódio e sulfato de cobalto. Sua temperatura de decomposição é a aproximadamente 332°C e os produtos liberados são dióxido de carbono e óxido de cobalto (OUYANG *et al.*, 2020). Mu *et. al.* (2020) utilizaram óxido de cobalto como catalisador do processo de produção de grafeno a partir de PET e o removeram no final, os resultados deste trabalho apresentaram um material com elevadas propriedades de capacitância.

3.5.3 Oxalato de Ferro:

O oxalato de Ferro é um precipitado de cor amarelada, que se decompõe em estágios, variando de 230 a 530°C aproximadamente, liberando ao longo deste processo gases de CO, CO₂ e H₂O (HERMANEK *et al.*, 2006).

3.5.4 Oxalato de Cobalto:

O oxalato de cobalto é um precipitado de cor rósea. Sua decomposição se dá em estágios, com liberação de gases CO, CO₂ e H₂O, com temperatura variando de aproximadamente 180 a 400°C (MAJUMDAR *et al.*, 2008). Sua temperatura de decomposição e a presença de cobalto motivam seu experimento como agente expansivo do processo de produção do grafeno a partir de PET.

3.5.5 Ferro e Cobalto

De acordo com Araújo (2013), a habilidade de metais de transição em catalisar a formação de estruturas de carbono, está relacionada com a atividade catalítica de tais materiais para decompor hidrocarbonetos, formar carbetos e à possibilidade de difusão do carbono entre estes materiais rapidamente. Devido à solubilidade do carbono na solução metálica destes materiais e também à estrutura eletrônica dos mesmos, eles apresentam alta atividade. Os metais de transição possuem orbitais *d* não preenchidos e por isso conseguem interagir com hidrocarbonetos. Ao reagir com carbono, um metal de transição tenderá a

sobrepõem seus orbitais d com os orbitais p do carbono, assim, a reatividade do metal será determinada pelo número de vazios na camada de valência. Isso interfere na solubilidade do carbono, que é elevada no ferro.

Ainda segundo Araújo (2013), os metais com camada d completa possuem baixo grau de interação com o carbono, enquanto metais com muitas vacâncias terão interação tão forte, que formarão carbeto altamente estáveis. Cobalto e Ferro apresentam algumas vacâncias, interagem satisfatoriamente com o carbono, formam carbeto metaestáveis que seguirão para posterior decomposição e grafitização, mostrando-se ideais para o processo.

3.5.6 Cloreto de Amônio

O cloreto de amônio é um sal que se decompõe em ácido clorídrico e amônia. Ambos os gases podem contribuir como agentes expansivos no processo de pirólise de PET pois serão liberados a aproximadamente 350°C, temperatura em que o PET se apresenta em estado líquido, e sua liberação neste momento propicia a formação de uma espuma leve de grafeno (WU *et al.*, 2019).

3.5.7 Melamina

A melamina é um composto sólido a temperatura ambiente, encontrado na forma de pó branco, formado por carbono, nitrogênio e hidrogênio. Em sua decomposição libera gás de amônia e por isso pode ser utilizada como agente expansivo no processo de produção de grafeno a partir de PET. A interação da melamina neste processo pode ajudar também, protegendo o grafeno contra o excesso de oxidação (YANG *et al.*, 2016).

3.5.8 Ureia

Dentre as várias fontes de nitrogênio, a ureia é uma que possui alto teor do mesmo (46% em peso), e pode reagir com grupos que contenham oxigênio, por isso a ureia pode ser um importante agente expansivo no processo de produção de grafeno. A dopagem de grafeno com compostos nitrogenados é um objeto de estudo para melhorar propriedades capacitivas, portanto, a ureia pode apresentar resultados interessantes (ELESSAWY *et al.*, 2019).

3.6 SUBSTRATOS DE CRESCIMENTO

3.6.1 Generalidades

Os substratos de crescimento atuam no processo de produção de grafeno por pirólise de PET como espécies de catalisadores, que terão como objetivo a produção de grafeno de poucas camadas. Eles atuam se colocando entre camadas de grafeno, aumentando a distância entre camadas, promovendo a formação de folhas espessadas deste material (MU *et al.*, 2020).

3.6.2 Óxido de Magnésio

Conforme Mu *et al.* (2020) pesquisas como a de Dong *et al.* (2019) indicam que é viável utilizar MgO como um modelo rígido, ou um *template* para o preparo de nanofolhas de carbono bidimensionais, apesar da probabilidade de ocorrência de empilhamento de tais folhas devido à interação *pi stacking*. O MgO funcionará como uma espécie de catalisador para a formação de grafeno, favorecendo as ligações carbono-carbono (MU *et al.*, 2020).

3.7 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-PIRÓLISE

Gonçalves *et al.* (2009) realizaram tratamento térmico do carbono vítreo reticulado, variando a temperatura entre 700°C e 2000°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 1L.h⁻¹, com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento nas propriedades físico-químicas do material e qual seria sua influência nas possíveis aplicações. As análises apresentaram resultados positivos, apresentando melhora nas propriedades, especialmente eletroquímicas. Segundo os autores as melhorias na condutividade ocorrem entre 1000 e 1300°C. Também foi observado um aumento da grafitação de acordo com as análises obtidas.

Botas *et al.* (2012) avaliaram o tratamento térmico de óxido de grafeno e grafite em temperaturas que variaram de 127°C a 2400°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL.min⁻¹. Os resultados apontaram para perda de oxigênio na estrutura, e também de alguns grupos funcionais, sendo que a perda aumentava conforme o aumento da temperatura. Além disso, este trabalho mostrou que a razão entre a intensidade das bandas D e G no espectro Raman (indicador de grafitação da estrutura) variava de maneira crescente até próximo

de 1000 °C e reduziu a partir de 2000 °C, o que significa que até próximo de 1000 °C havia mais defeitos na estrutura do que vibrações representantes de ligações de carbono sp^2 . Dos valores apresentados não havia nenhum entre 1000 e 2000 °C, portanto, não há maiores detalhes relacionados a este intervalo.

3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Para avaliar a qualidade do grafeno produzido, são necessárias análises que possam avaliar a estrutura formada. Lehman *et al.* (2011) fizeram uma revisão considerando quais as análises são mais importantes para avaliar a qualidade de um material composto de carbono. No trabalho em questão o material avaliado era composto de nanotubos de carbono, porém as mesmas análises podem ser aplicadas em outros materiais carbonáceos. Dentre as análises citadas pelos autores, está Espectroscopia Raman, que fornece informações sobre as características estruturais e eletrônicas do material, com a banda D indicando os defeitos presentes no material e a banda G, que corresponde à vibração no plano de átomos de carbonos sp^2 . O ideal é que a banda D seja a menor possível e a banda G a maior possível.

De acordo com Oliveira *et al.* (2019), o espectro Raman do grafeno e seus derivados apresenta três bandas principais: a banda D, a banda G e a banda 2D. Höfelmann (2013) pontua que para estruturas gráficas desordenadas de carbono, as bandas G e D apresentam picos próximos de 1580 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , respectivamente.

Ainda conforme Oliveira *et al.* (2019), a banda D pode ser formada como resultado de imperfeições estruturais, derivadas da inserção de grupos oxigenados no plano de carbono podendo também, demonstrar a formação de carbonos com hibridização sp^3 . Já a banda G se relaciona com a vibração no plano de átomos de carbono sp^2 . Tal banda aponta a qualidade da rede gráfica do material, ao avaliar a hibridização sp^2 da estrutura, o que permite uma avaliação da cristalinidade do material. Sobre a banda 2D, estes autores mencionam que esta corresponde ao “espalhamento de segunda ordem da banda D”. A banda 2D aparece próximo a 2675 cm^{-1} e pode apresentar informações a respeito do número de camadas de grafeno. Os autores completam ainda que devido às mudanças na estrutura eletrônica do material

conforme o empilhamento de camadas, variações na banda 2D podem ser explicadas pelo fenômeno de dupla ressonância, mais sensível para essa banda. De acordo com Calgaro & Lopez (2016), a razão entre as intensidades da banda 2D pela banda G (I_{2D}/I_G) se correlaciona fortemente com o número de camadas de grafeno. Conforme Tu *et al.* (2014), quando o número de camadas de grafeno é elevado de monocamada para multicamadas, a banda 2D é alargada e o pico G é intensificado. Tais autores também chegaram ao conhecimento de que grafeno de monocamada possui $I_{2D}/I_G > 2$ e o de dupla camada possui I_{2D}/I_G entre 1 e 2.

Ferrari e Robertson (2001) em seus estudos, sugeriram que mudanças microestruturais em filmes de carbono amorfo podem ser analisadas conforme posição, largura e intensidade dos picos das bandas G e D. A Figura 4 mostra um esquema adaptado dos fatores que os autores consideraram afetar a altura, largura e a posição dos picos para carbono amorfo.

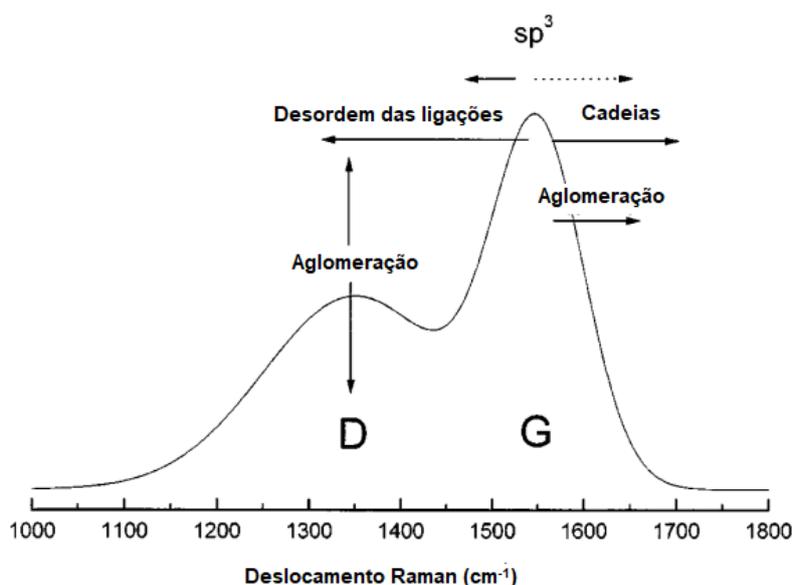


Figura 4 - Fatores contribuintes para a formação das bandas D e G no espalhamento Raman do carbono amorfo.

Fonte: Ferrari e Robertson (2001) (Adaptada)

O modelo descreve o comportamento da posição do pico G e da razão I_D/I_G (intensidade dos picos), que pode ter relação com os tamanhos dos aglomerados dos sítios sp^2 na amostra. Ferrari e Robertson (2001) chegaram à conclusão de que ao conhecer a razão I_D/I_G , a largura e a posição da banda G,

é possível estimar o tamanho do aglomerado em filmes de carbono amorfo hidrogenado, por exemplo.

Höfelmann (2013) usa o mesmo princípio em seu trabalho e conclui que a posição máxima do pico G para grafite monocristalino está localizada em 1580 cm^{-1} , enquanto para filmes de carbono amorfo, a posição do pico G pode se encontrar entre 1550 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . A autora afirma que a variação da posição desses picos mostrou uma mudança na fase de agrupamento dos sítios de sp^2 ou variação na quantidade de hidrogênio em sua amostra, o que pode ter reduzido o tamanho dos aglomerados de carbono sp^2 e convertido anéis em cadeias. Este aspecto aumenta a desordem topológica, mas diminui da desordem estrutural, representado pelo aumento do espaçamento entre as bandas D e G. A largura a meia altura da banda G é alterada pela desordem estrutural, seu aumento indica desordem nos aglomerados grafíticos do material. Um material grafítico microcristalino apresenta banda D estreita, com pico próximo a 1355 cm^{-1} , originado da desordem estrutural do material. Já o carbono amorfo hidrogenado apresenta larga banda D, pois também incorpora informações sobre defeitos durante a formação dos anéis de carbono com diferentes coordenações.

Esta análise é complementada pela espectroscopia de infravermelho (FTIR) que é uma técnica utilizada para avaliar a presença de grupos funcionais ou as ligações entre elementos na estrutura. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV apresentam a morfologia do material formado (LEHMAN *et al.*, 2011).

Farivar et al. (2021) realizaram um estudo onde avaliaram as curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os materiais FLG (*few-layers graphene* – Grafeno de poucas camadas), óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e grafite. Tais curvas serviriam como base para avaliação de outros materiais, compostos por diferentes proporções dos materiais estudados, simulando aqueles que são vendidos pela indústria, com o objetivo de avaliar se a técnica de TGA é adequada para avaliar se a composição do material vendido comercialmente é suficientemente pura. A Figura 5 apresenta as curvas base e um breve resumo do comportamento de tais materiais. Ao longo do trabalho, os

autores apresentam as curvas dos materiais compostos de diferentes composições e misturas dos materiais base. Portanto, esta análise também auxilia na compreensão do material de estudo deste trabalho.

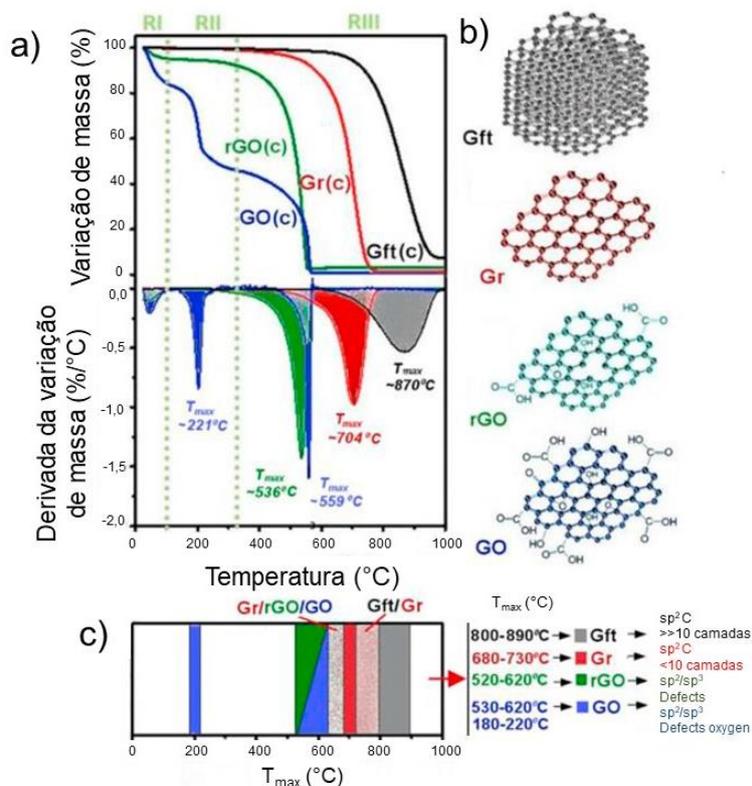


Figura 5 – Estudo sobre análise TGA de alguns materiais de carbono. a) gráficos TGA e b) DTG de amostras de controle, incluindo Grafeno poucas amadas - FLG (Gr (c)), Óxido de Grafeno reduzido - rGO (rGO (c)), Óxido de Grafeno - GO (GO (c)) e grafite (Gft (c)), mostrando suas assinaturas típicas com picos DTG característicos, e posições de pico (T_{max}), devido às suas estruturas específicas apresentadas esquematicamente em b). c) Gráfico apresentando as faixas de T_{max} utilizadas para a identificação qualitativa de FLG, rGO, GO e grafite e suas principais propriedades.

Fonte: FARIVAR et al. (2021) (Adaptada)

De posse do conhecimento das propriedades estruturais podem ser adicionadas análises voltadas para o objetivo de aplicação daquele material, tais como análise de condutividade elétrica, toxicidade, magnetismo, dentre outras conforme os objetivos.

Alguns materiais poliméricos podem atuar como condutores de eletricidade. Polímeros condutores são formados por ligações duplas conjugadas, que formam superposição de nuvens eletrônicas, o que contribui para a condução de elétrons. A Figura 6 apresenta uma escala de condutividade, em S.cm⁻¹, de materiais que variam de isolantes a metais, e nela está localizada a região característica dos polímeros condutores (MEDEIROS *et. al.*, 2012).

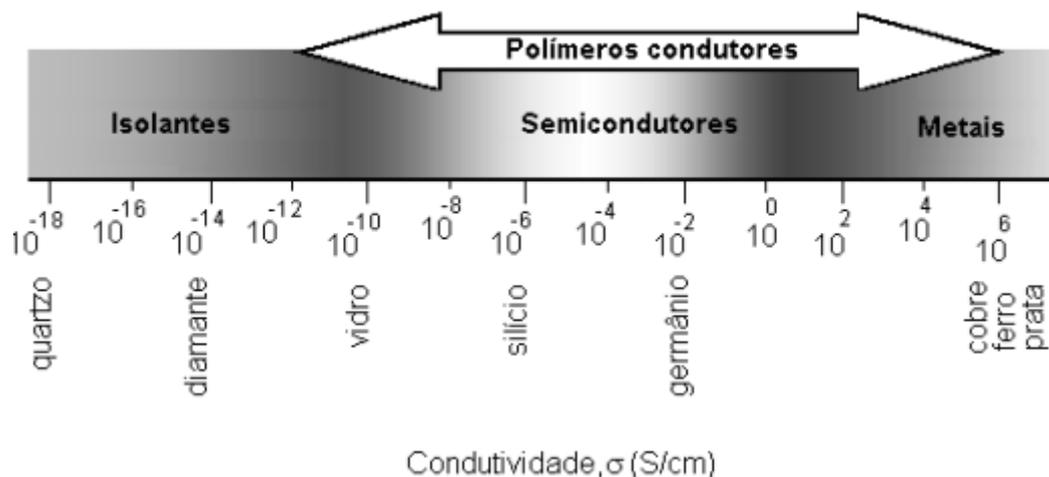


Figura 6 - Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.

Fonte: MEDEIROS et. al. (2012)

Ainda conforme Medeiros *et. al.* (2012), polímeros condutores são constituídos por uma cadeia principal, de ligações simples e duplas alternadas ou conjugadas entre si, e enquanto uma ligação simples (ou sigma) é forte, contendo elétrons mais localizados, a ligação pi contém elétrons menos localizados, o que a torna mais fraca. Desta forma, estes elétrons pi tem mais mobilidade em relação aos elétrons sigma. Os autores complementam ainda que, para existir condução, é necessária a remoção de elétrons, ou sua adição por meio de dopagem, e conseqüente formação de vacâncias na estrutura. Assim, quando um elétron se move, ele deixa uma vacância que será ocupada por outros elétrons sucessivamente. Desta forma, tem origem a condução elétrica em polímeros, através do movimento eletrônico entre as vacâncias (MEDEIROS *et. al.*, 2012).

Dadas as propriedades relacionadas à condutividade elétrica presentes em materiais poliméricos compostos por carbono, é possível utilizá-los em aplicações eletrônicas. De acordo com Dubal *et. al.* (2015), a utilização de materiais de carbono como supercapacitores de dupla camada tem resultados promissores, apresentando resultados representativos do aumento da densidade de energia em relação aos capacitores convencionais e densidade de potência muito maior (embora com densidade de energia menor) do que baterias. Os autores apresentam as curvas características para este tipo de

material nas análises de voltametria cíclica (a) e carga-descarga (b), como pode ser visto na Figura 7.

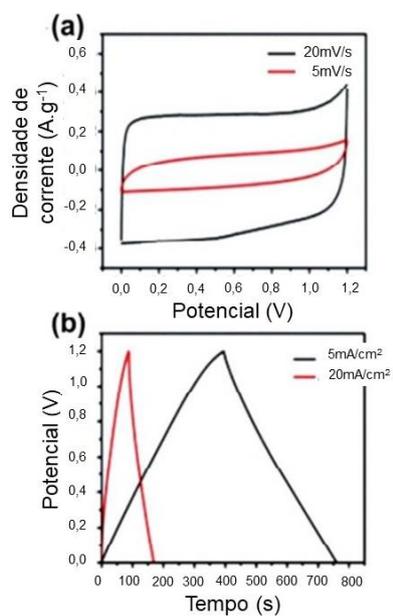


Figura 7 - Curvas características de eletrodos de supercapacitores de carbono dupla camada nas análises: a) Voltametria Cíclica e b) Carga-descarga
Fonte: Dubal *et. al.* (2015) (Adaptada)

4 METODOLOGIA

O material para este estudo foi produzido seguindo o processo BR 10 2017 021032 4 com depósito de patente colocado por Ladeira *et al.* (2017), onde foi realizada pirólise de PET e foram adaptados alguns parâmetros para estudo e avaliação dos resultados conforme tais variações.

O material utilizado foi o PET MP-05, adquirido da empresa Micropet. Trata-se de um material resultante do processo de micronização do PET, o qual possui distribuição granulométrica entre as faixas de 40 a 70 mesh (entre 0,237 e 0,420 mm).

4.1 PREPARO DA ESPUMA LEVE DE CARBONO.

As variações para a produção de diferentes espumas leves de carbono foram preparadas considerando as composições apresentadas no Quadro 1. As quantidades apresentadas estão em função da massa de PET utilizada, considerando a proporção.

Quadro 1 - Proporção em massa dos insumos utilizados na pirólise.

Amostra	PET	Agente expansivo/ substrato de crescimento	Material utilizado como agente expansivo ou substrato de crescimento
PP	1	-	Nenhum
PCF	1	0,02	Carbonato de Ferro
PCC	1	0,02	Carbonato de Cobalto
POF	1	0,02	Oxalato de Ferro
POC	1	0,02	Oxalato de Cobalto
PCA	1	1	Cloreto de amônio
PU	1	1	Ureia
PM	1	1	Melamina
POM	1	1	Óxido de Magnésio

Fonte: Próprio autor.

Os materiais utilizados junto ao PET são agentes expansivos, com exceção do Óxido de Magnésio, utilizado como substrato de crescimento. As amostras compostas de PET + agente expansivo ou substrato de crescimento, foram submetidas a agitação por 24h em moinho de bolas, com rotação de 10 rpm, para homogeneização dos pós.

As amostras PP, PCF, PCC, POF, POC foram colocadas em recipientes cerâmicos, abertos, empilhados, em um reator fechado dentro de uma mufla (Elektro Therm), sem atmosfera controlada, com aquecimento da temperatura ambiente até 450°C em 4h, de 450°C até 750°C em 3h e fixa em 750°C por mais 3h. Após isto o equipamento foi programado para resfriamento até a temperatura ambiente. O material então foi removido e armazenado para posterior tratamento térmico. Os materiais PCA, PU, PM e POM passaram por igual processo com diferença apenas na atmosfera, controlada por fluxo de argônio a 1500 cm³.min⁻¹. A variação de controle da atmosfera se deu para que não houvesse oxigênio que pudesse promover oxidação do material formado. Nos primeiros casos não seria possível visto que nos próprios agentes expansivos havia a presença de oxigênio.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-PIRÓLISE.

O tratamento térmico pós-pirólise consiste em manter o material sob alta temperatura durante determinado tempo, em atmosfera controlada com gases inertes ou que favoreçam o processo desejado. Neste caso, o tratamento térmico pós-pirólise da espuma leve de carbono produzida pela pirólise de PET, tem o objetivo de promover maior grafitação da estrutura de carbono, e redução de defeitos através da remoção de grupos funcionais. A temperatura precisa ser elevada até um valor que garanta que os materiais carbonáceos se grafitem. Segundo Botas *et. al.* (2013), esta temperatura de grafitação se dá a partir de 2000°C, porém, no presente estudo, o equipamento utilizado possuía limitação de alcance de temperatura de 1300°C e por isso a metodologia foi adaptada. A atmosfera controlada com gases inertes não pode conter oxigênio, para não favorecer a oxidação do material, e pode conter certa porcentagem de hidrogênio, que pode reagir com os grupos funcionais das bordas, removendo-os da estrutura, e reduzindo a quantidade de defeitos estruturais do material.

De cada amostra, foram retirados 10 g, que foram moídos por 48h cada, em moinho de bolas. Posteriormente, este material foi colocado em um cadinho e adicionado a um reator tubular composto por um forno MTI GSL1600X e um tubo de quartzo, para tratamento térmico, que foi realizado em cada amostra separadamente.

O tratamento foi realizado aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 1300°C a 7,5°.min⁻¹, sendo que a 200°C foi ligado o fluxo de argônio através do reator, a uma taxa de 200 cm³.min⁻¹. Ao atingir os 1300°C, o forno ficou nesta temperatura por 90 min, e durante este intervalo, o fluxo de argônio foi substituído por uma mistura de gases composta de 95% nitrogênio e 5% hidrogênio, com fluxo de 100 cm³.min⁻¹. Posteriormente, a temperatura foi reduzida de 1300 até 200°C a taxa de 5°C.min⁻¹ com fluxo de argônio a 200 cm³.min⁻¹. O fluxo de gás foi interrompido quando o sistema atingiu 400°C. Ao resfriar o forno, as amostras foram retiradas e armazenadas para análise. O processo foi realizado da mesma maneira para todas as amostras.

4.3 CARACTERIZAÇÃO.

Para cada espuma de carbono produzida foram realizadas as análises a seguir, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise. As análises de Espectroscopia Raman, Espectroscopia Infravermelho (FTIR) e Análise de área superficial por adsorção gasosa de N₂ (BET), foram realizadas pela equipe da frente de caracterização do CTNano/UFMG.

4.3.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica analítica bastante utilizada para caracterização de diferentes materiais carbonosos. Tal técnica é utilizada para obtenção de informações sobre as características estruturais e eletrônicas da espuma leve de grafeno. Dentre elas a presença da banda D que indica defeitos presentes no material e a banda G, que corresponde a vibração no plano de átomos de carbonos *sp*².

Para cada amostra, foram avaliados 6 pontos diferentes para reduzir a variabilidade dos resultados. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Witec 300 alpha 38 do CTNano/UFMG, com lente objetiva de 50x e laser de potência 2,3mW e comprimento de onda 457nm.

Para melhor interpretação dos resultados, os picos obtidos dos espectros foram deconvoluídos no programa Origin Pro 8. Além disso, para obtenção dos espectros, os dados foram normalizados, para que em todos os espectros, a intensidade máxima obtida fosse igual a um, gerando melhor efeito comparativo.

4.3.2 Análise Termogravimétrica

Esta análise foi realizada no Departamento de Física da UFMG. O equipamento utilizado para tal análise foi o Perkin Elmer STA 8000, no qual a amostra foi aquecida da temperatura ambiente a 900°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹ e com fluxo de nitrogênio em 20,0 mL.min⁻¹. O gás nitrogênio foi utilizado na análise para igualar as condições de atmosfera do ensaio às condições do processo de síntese realizado.

4.3.3 Espectroscopia Infravermelho

A análise em questão visa complementar a Espectroscopia Raman, na avaliação dos defeitos presentes na estrutura do material. A análise foi realizada usando o espectrômetro PerkinElmer FTIR Frontier com um acessório de refletância total atenuada (ATR) e um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) como elemento de reflexão. Os espectros foram obtidos no intervalo espectral de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 3351 pontos.

4.3.4 Análise por Adsorção Gasosa de N₂ – Método BET

Esta análise foi realizada com intuito de conhecer a área superficial específica dos materiais produzidos com Oxalato de Ferro, Oxalato de Cobalto e Melamina, ambos após o tratamento térmico pós-pirólise. A análise foi realizada pela frente de caracterização do CTNano/UFMG, usando o equipamento “Analisador de área superficial Microtrac Belsorp-max”, com preparo de amostra 3h a 300°C, sob vácuo.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. Tais análises tem o objetivo de avaliação da estrutura morfológica do material. As imagens foram obtidas com uso do Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI, constituído de microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo, com resolução 0,8nm para o feixe eletrônico e de 10nm para o feixe iônico, distância focal: 3 mm a 99 mm, aumento 24x a 800.000x em alto e baixo vácuo.

4.3.6 Condutividade Elétrica

Como análise complementar, julgou-se importante avaliar a condutividade elétrica do material, o que pode ser um indicador de grafitação e também direcionador para possíveis aplicações.

Esta análise foi realizada no Departamento de Química da UFMG. Inicialmente os materiais, já moídos, foram macerados com teflon em pó na proporção de 10% de teflon e 90% de material para propiciar a aglomeração do material. A mistura macerada foi prensada com auxílio de pastilhador a 10 MPa durante 30 segundos e este procedimento foi realizado três vezes. As pastilhas produzidas são eletrodos na forma de discos com aproximadamente 1,2 cm de diâmetro.

As pastilhas produzidas tiveram sua espessura medida em cinco pontos distintos e a espessura média foi calculada. As medidas de resistência elétrica, em corrente contínua, foram realizadas pelo método das 4 pontas, usando o equipamento *Keithley* (EUA), modelo *238 High Current Source Measure Unit*. As medidas dos materiais prévios ao tratamento térmico pós-pirólise foram realizadas aplicando correntes de 1×10^{-6} , 3×10^{-6} , 5×10^{-6} , 7×10^{-6} e 9×10^{-6} A e as respectivas medidas de tensão foram obtidas. Para os materiais obtidos após o tratamento térmico pós-pirólise, as correntes aplicadas foram de 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} e 9×10^{-4} A. As correntes utilizadas foram definidas e padronizadas no momento da análise, conforme as aplicações de corrente geravam resposta no equipamento. Através do gráfico de corrente versus tensão, obteve-se o valor da declividade. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

Para se obter o valor da resistividade, utilizou-se a equação 1

$$\rho = f * d * s' \quad (1)$$

Onde:

ρ = resistividade

f = Fator de correção = 4,5325 (Giroto & Santos, 2002)

d = declividade da curva

s' = espessura média da pastilha

Como a condutividade é o inverso da resistividade, calculou-se a condutividade como na equação 2.

$$C = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Onde C é a condutividade.

Foi calculado um valor médio de condutividade para cada amostra de material.

4.3.7 Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo - aplicação como supercapacitor

Para avaliação da possibilidade de aplicação do material produzido como supercapacitor, foram selecionados três dos melhores resultados obtidos na análise de condutividade elétrica, e realizados testes pelas técnicas de Voltametria Cíclica e Carga e Descarga.

Para ambas as técnicas foram realizadas montagens de eletrodos, esquematizados conforme a Figura 8, sendo o meio ácido sulfúrico concentrado a 1 molar.

As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

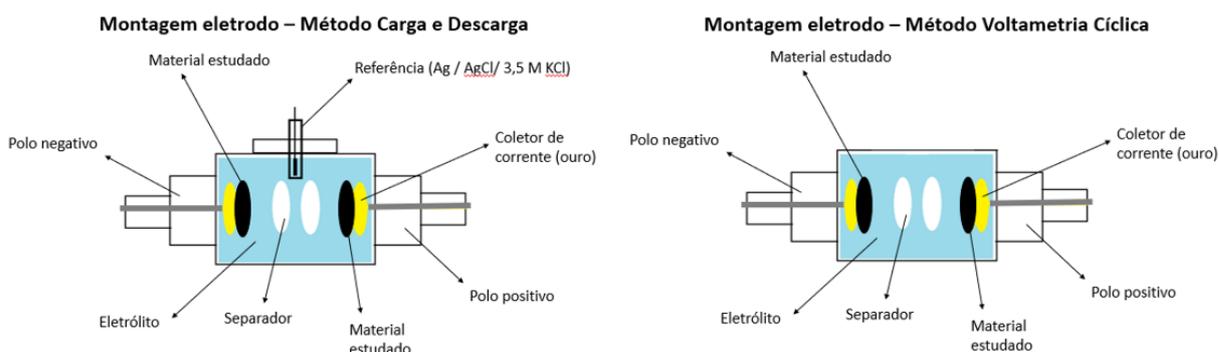


Figura 8 - Esquema de montagem dos eletrodos para análises pelos métodos Carga e Descarga e Voltametria Cíclica.

Fonte: Próprio autor (2022)

No método Carga e Descarga, foram aplicadas correntes de 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5A e foram obtidas as respostas das curvas de potencial de carga e descarga do eletrodo de referência e também do eletrodo em estudo, sendo este para os eletrodos positivo e negativo.

No método Voltametria Cíclica as taxas de varredura utilizadas foram de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e uma janela de potencial de 0 a 1V.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Pirólise de PET

Os materiais obtidos no processo de pirólise de PET podem ser vistos na Figura 9. Os materiais produzidos com PET sem agente de expansão e com os agentes carbonatos de ferro e cobalto e oxalatos de ferro e cobalto apresentaram aspecto rígido e mais denso enquanto os materiais produzidos com uso de cloreto de amônio, ureia e melamina se apresentaram bastante leves e quebradiços, indicando inicialmente que houve melhor expansão com uso destes agentes. Os materiais mais rígidos continham menores proporções de agente expansivo, e seu aspecto ficou muito semelhante ao material produzido sem nenhum agente, por isso é possível inferir que os oxalatos e carbonatos, na proporção 2%, não promoveram expansão durante o processo. Já o material produzido com Óxido de Magnésio se apresentou na forma de um pó preto bastante fino e leve. O processo produtivo neste caso, se deu como a cobertura granular de carbono sobre o MgO, por este motivo o material formado se apresenta desta maneira, sendo o pó o MgO coberto por carbono.

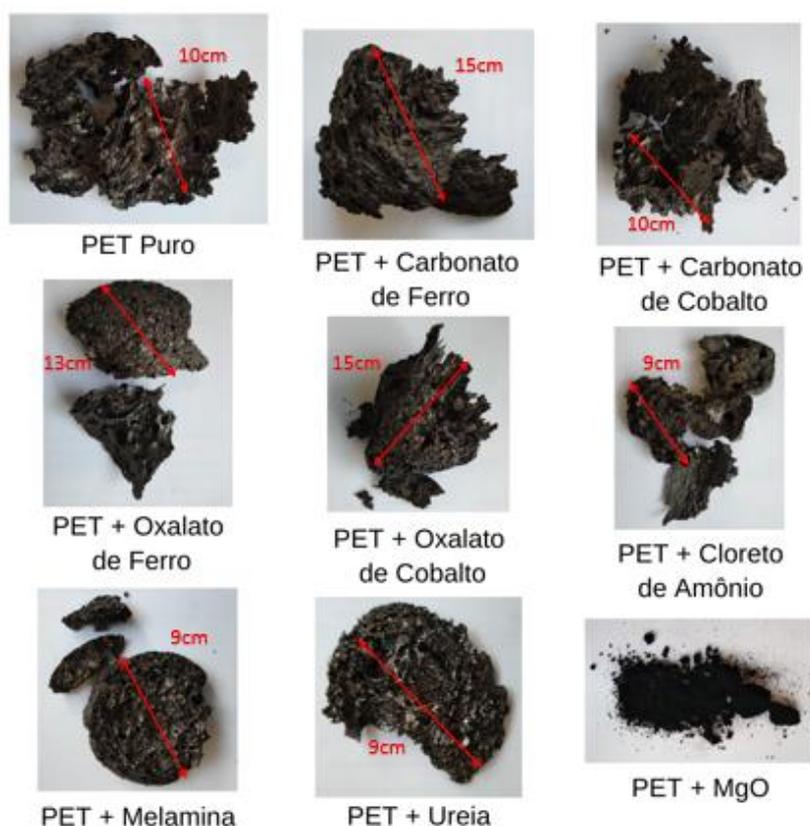


Figura 9 - Material obtido pela pirólise de PET variando os agentes expansivos e substrato de crescimento.

Fonte: Próprio autor (2021).

5.2 Espectroscopia Raman

5.2.1 Avaliação considerando os agentes expansivos e substrato de crescimento

O material obtido por meio da pirólise de PET sem uso de agentes expansivos apresentou o pico da banda D a aproximadamente 1347 cm^{-1} , e banda G a 1593 cm^{-1} e seu espectro está representado na Figura 10. Estes picos se apresentaram condizentes com a literatura, e foi observado também um pico próximo a 2921 cm^{-1} que pode ser um indício da presença da banda 2D. Foram observados picos entre 400 e 700 cm^{-1} , que podem se relacionar à presença de alguma impureza presente no PET, que se manteve após o processo de pirólise na estrutura.

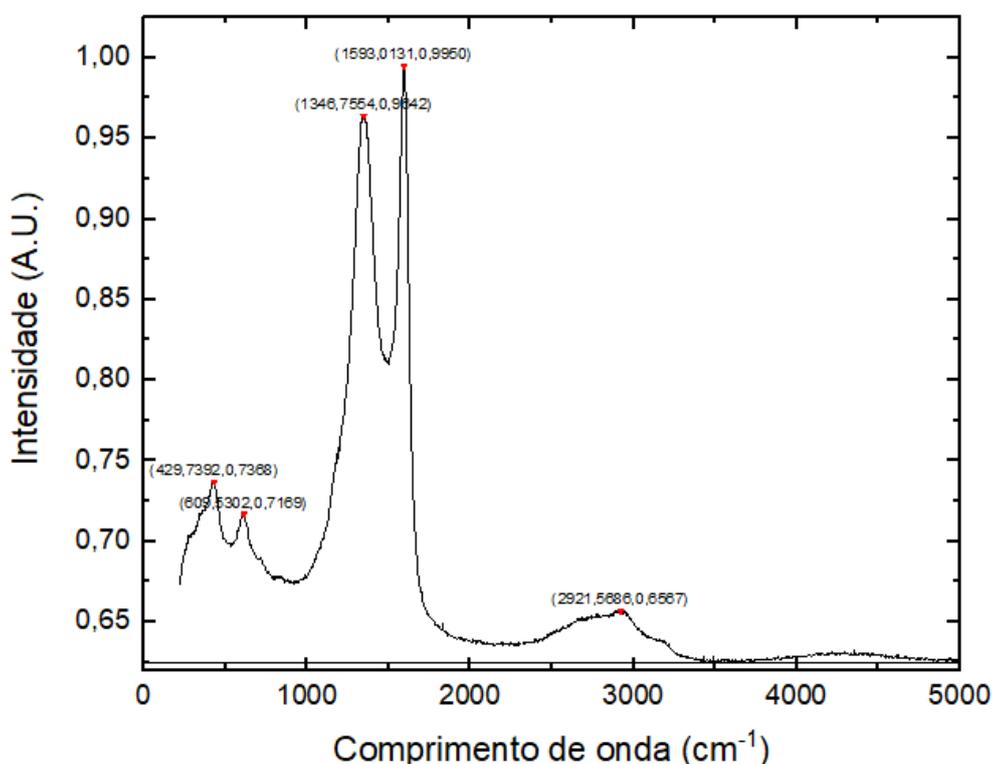


Figura 10 - Espectro Raman PET Puro pirolizado.
Fonte: Próprio autor.

As larguras de pico a meia altura para este material foram 118 cm para a banda D e 62 cm para a banda G. O valor de I_D/I_G foi de $0,97$ e I_{2D}/I_G $0,66$. Estes dados estão compilados na Tabela 1 para todos os materiais avaliados.

Tabela 1 – Dados obtidos por Espectroscopia Raman dos materiais antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Material Pirolisado	Banda D	Banda G	Banda 2D	Largura de pico a meia altura (D)	Largura de pico a meia altura (G)	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
PET	0,96418	0,99498	0,65666	118,03±4,49	61,67±2,93	0,969	0,660
PET+FeCO ₃	0,95758	0,99481	0,66174	78,26±3,68	69,58±3,08	0,963	0,665
PET+CoCO ₃	0,95507	0,99825	0,62802	78,49±3,58	45,95±2,41	0,957	0,629
PET+OxFe	0,93449	0,97854	0,63108	59,30±3,36	71,77±3,23	0,955	0,645
PET+OxCo	0,93660	0,97431	0,65415	83,54±4,38	56,33±3,17	0,961	0,671
PET+Ureia	0,96695	0,99690	0,82953	103,77±4,73	75,80±3,37	0,970	0,832
PET+Melamina	0,97793	0,99754	0,89258	78,32±5,68	35,22±3,17	0,980	0,895
PET+NH ₄ Cl	0,97044	0,99700	0,84000	34,29±3,57	62,13±4,05	0,973	0,843
PET+MgO	0,98094	0,99462	0,90538	43,29±8,18	37,31±6,65	0,986	0,910

Fonte: Próprio autor

As Figuras 11, 12 e 13 expõem graficamente os dados contidos na Tabela 1 para melhor visualização, de forma comparativa entre os materiais, dos resultados obtidos.

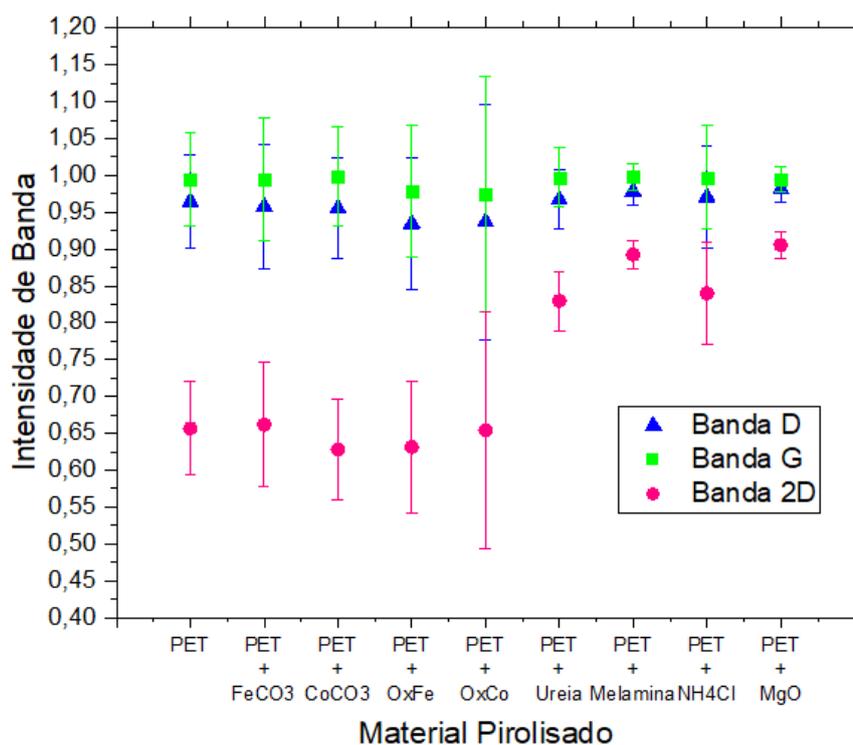


Figura 11 - Intensidades de bandas D, G e 2D para os materiais analisados.
Fonte: Próprio autor.

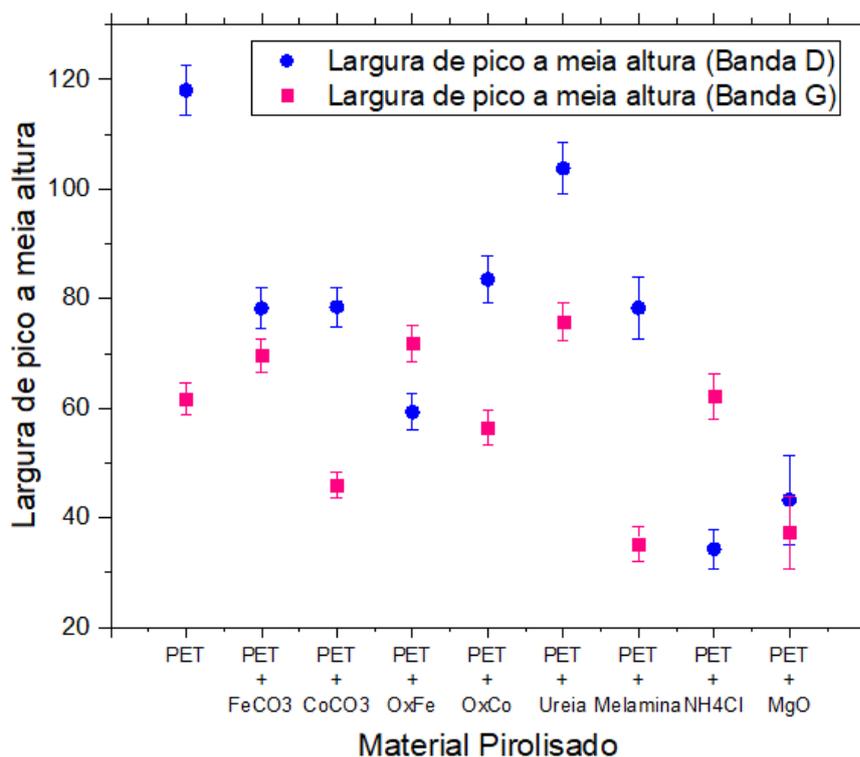


Figura 12 – Largura de pico a meia altura para as bandas D e G dos materiais analisados.
Fonte: Próprio autor.

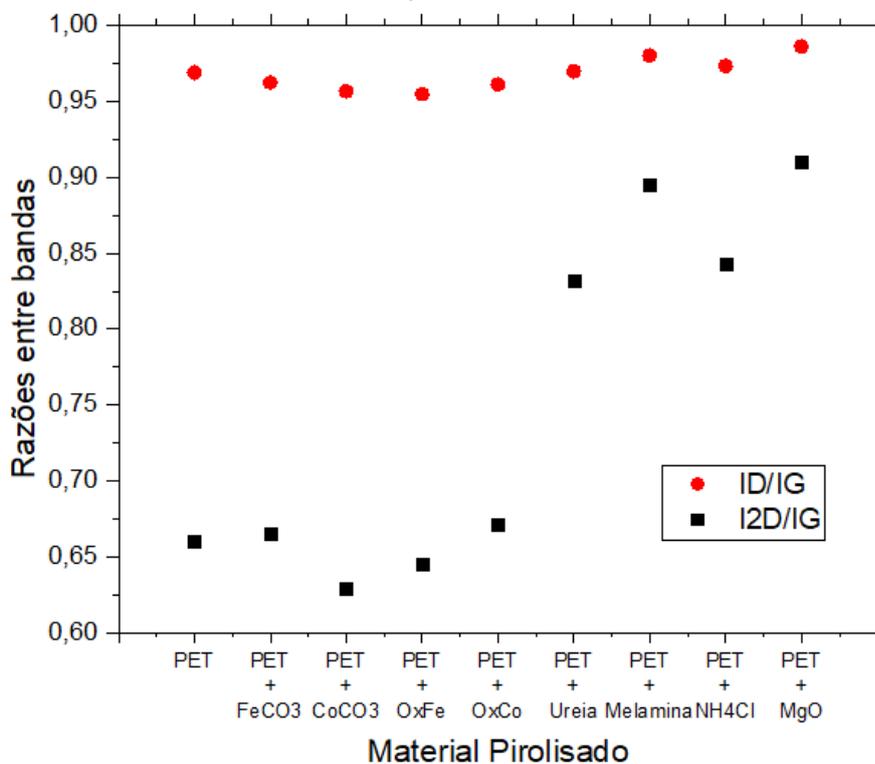


Figura 13 - Razões ID/IG e I2D/IG para os materiais analisados.
Fonte: Próprio autor.

Os resultados, de um modo geral, apresentaram valores de pico de banda G maiores do que de banda D, porém valores próximos, o que pode representar que há uma formação de estrutura com presença notável de ligações de carbono

sp^2 , porém com grande presença de defeitos. Avaliando tais resultados e fazendo a análise comparativa, é possível notar que a razão I_D/I_G foi parecida para todos os materiais pirolisados, o que apresentou menor razão foi PET com Oxalato de Ferro (0,955), que também apresentou menor intensidade da banda D (0,93449). O material com maior pico da banda G foi o PET com Carbonato de Cobalto, 0,99825.

O ponto onde os materiais mais se diferenciaram foi em relação à banda 2D. Os materiais contendo nitrogênio e o MgO apresentaram maiores intensidades nestas bandas e como consequência apresentaram maior razão I_{2D}/I_G . PET+MgO apresentou a maior razão, porém ainda não alcançou o valor entre 1 e 2, citado por Tu *et al.* (2014), como valor proposto para grafeno de dupla camada, porém, dentre os estudados, foi o que mais se aproximou. Tal consideração era esperada, e pode inclusive ser indício de que o material contém poucas camadas, denominado na literatura como “*few-layer graphene*”, uma vez que a razão chegou a se aproximar do valor proposto para o grafeno de dupla camada.

Em relação às larguras de pico a meia altura, o material que apresentou picos mais estreitos foi PET+MgO, de modo geral. PET+NH₄Cl apresentou banda D mais estreita e PET + Melamina, banda G. Picos mais largos são indício de maior desordem na estrutura cristalina do material. Schuepfer (2020), que tentou produzir carbono grafítico utilizando tratamento térmico com diferentes precursores em seu trabalho, obteve resultados de largura de pico a meia altura da banda G que variaram entre 40 e 80 cm^{-1} , resultados próximos aos obtidos neste trabalho para todos os materiais. Kamali *et al.* (2019) também usaram PET como precursor de carbono em seu trabalho e obteve I_D/I_G próximo aos deste trabalho, 0,94 e $I_{2D}/I_G = 0,2$. Um outro resultado do trabalho dos mesmos autores, variando a temperatura, apresentou I_D/I_G de 0,47 e I_{2D}/I_G de 0,52, resultados que representam maior grafitização da estrutura e indicam um material multicamadas.

Os gráficos restantes são apresentados nas Figuras 14 a 21. Os materiais contendo ferro e cobalto também apresentaram picos entre 400 e 700 cm^{-1} . De um modo geral, os gráficos mantiveram um padrão de apresentar picos nas regiões das bandas D, G e 2D, e se assemelham ao gráfico característico do óxido de grafite, apresentado no trabalho de Silva (2019).

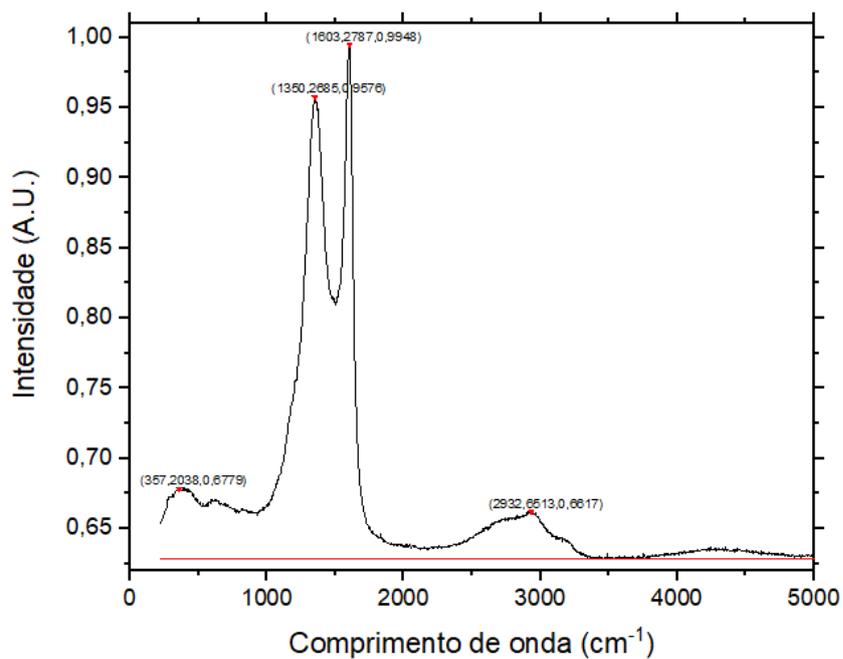


Figura 14 – Espectro Raman PET + Carbonato de Ferro pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

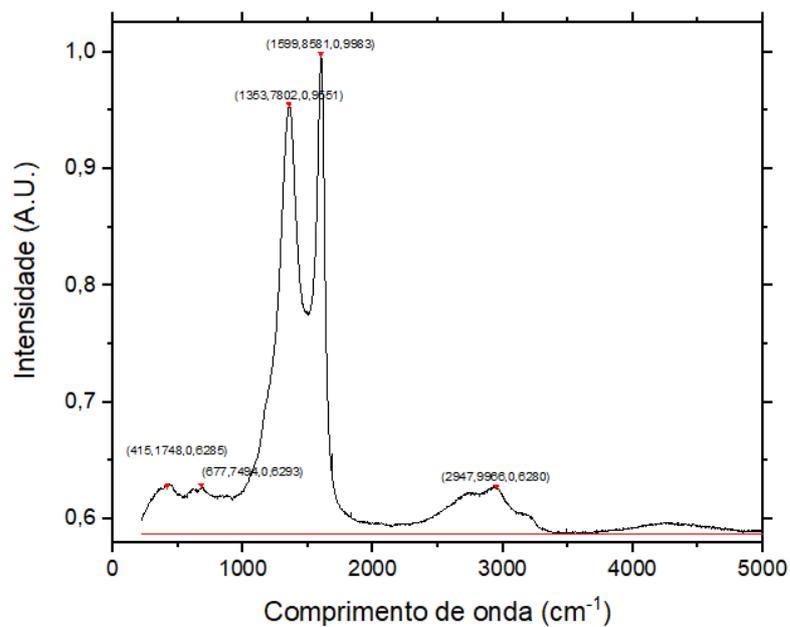


Figura 15 - Espectro Raman PET + Carbonato de Cobalto pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

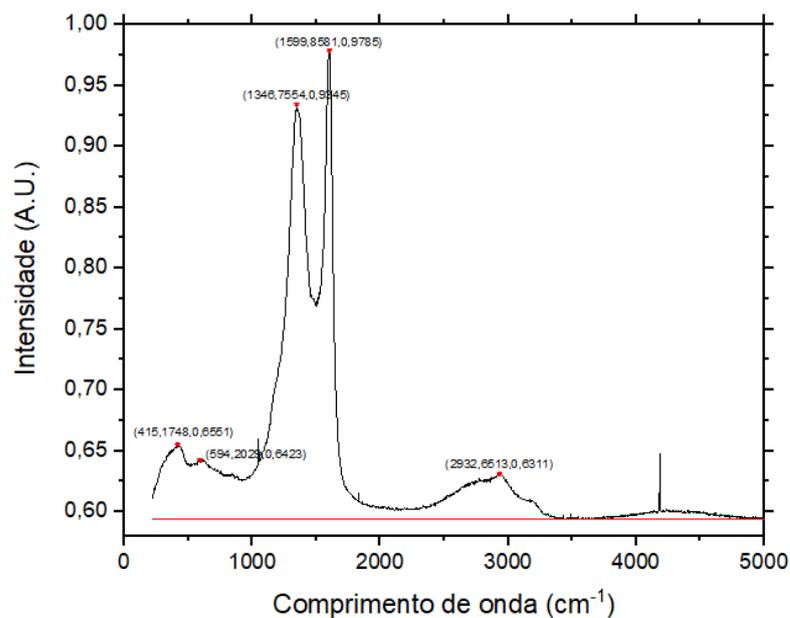


Figura 16 - Espectro Raman PET + Oxalato de Ferro pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

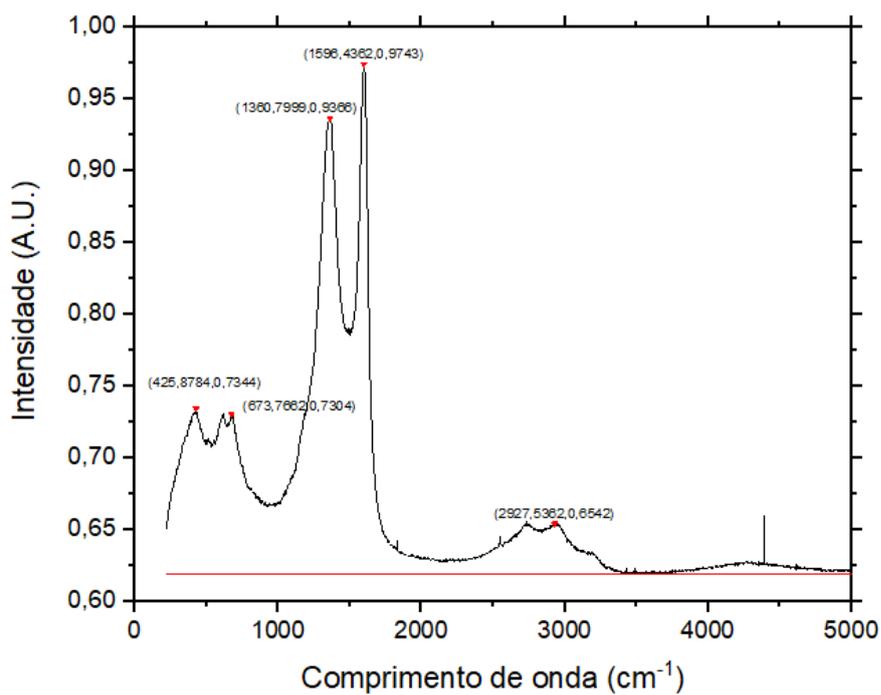


Figura 17 – Espectro Raman PET + Oxalato de Cobalto pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

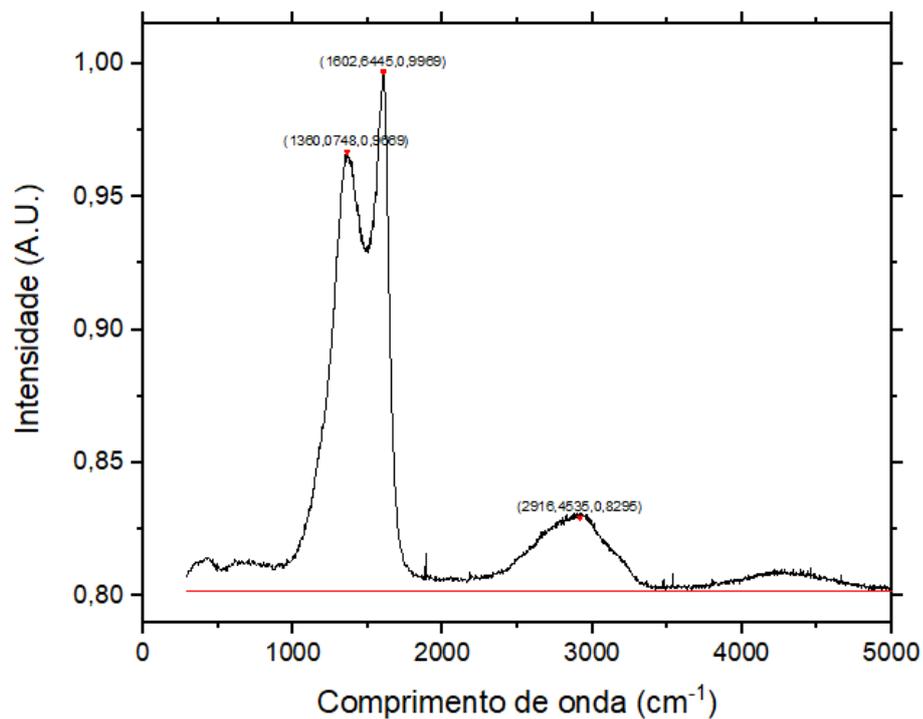


Figura 18 - Espectro Raman PET + Ureia pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

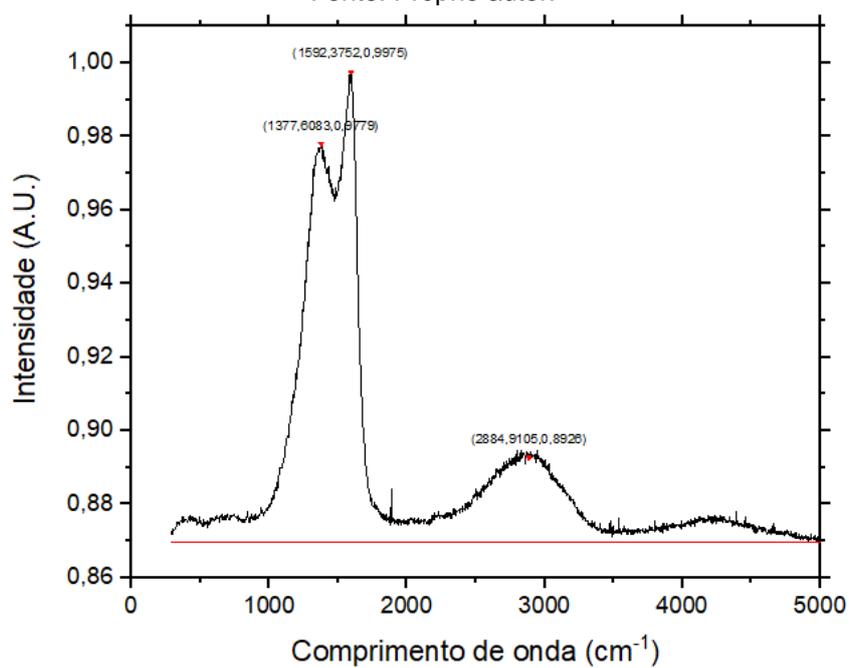


Figura 19 - Espectro Raman PET + Melamina pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

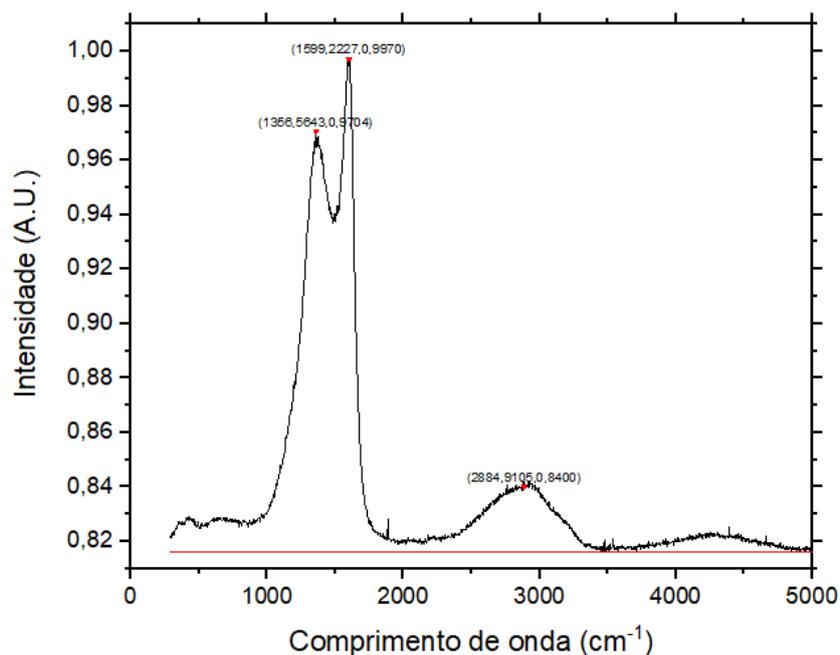


Figura 20 - Espectro Raman PET + Cloreto de Amônio pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

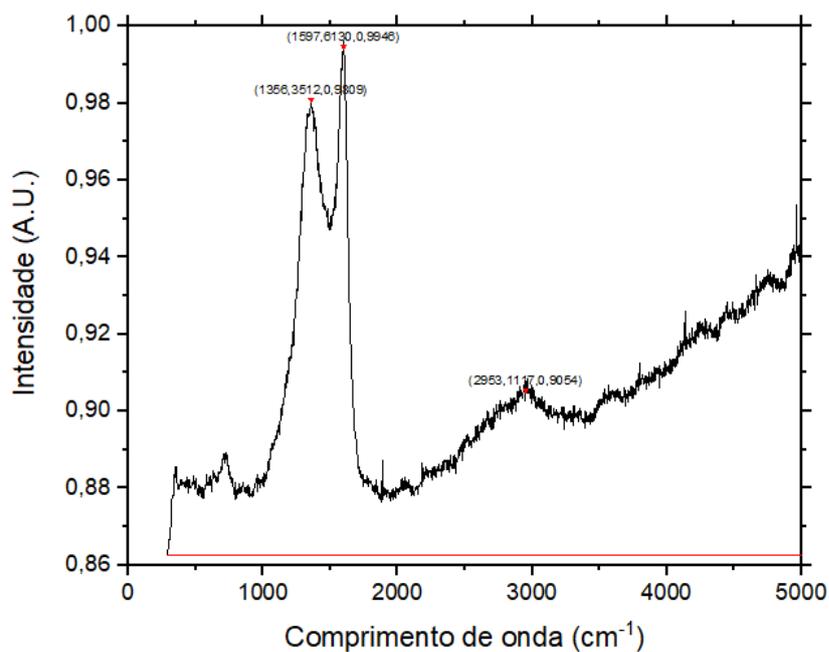


Figura 21 - Espectro Raman PET + MgO pirolisado.
Fonte: Próprio autor.

O gráfico, na Figura 22 compara o PET puro com o que foi adicionado dos oxalatos e carbonatos, pois foram colocados em mesma proporção em relação ao PET, 0,02:1. Outro gráfico, Figura 23, compara o PET Puro aos que foram produzidos com materiais nitrogenados, na proporção 1:1.

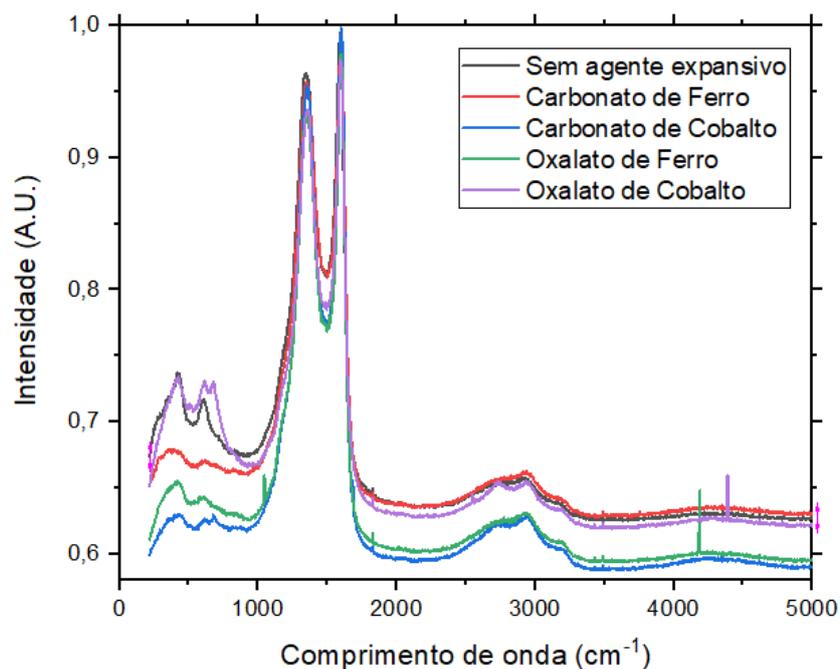


Figura 22 - Espectro Raman comparativo entre o material pirolisado de PET puro ou com os agentes expansivos carbonatos e oxalatos em proporção 0,02:1.
Fonte: Próprio autor.

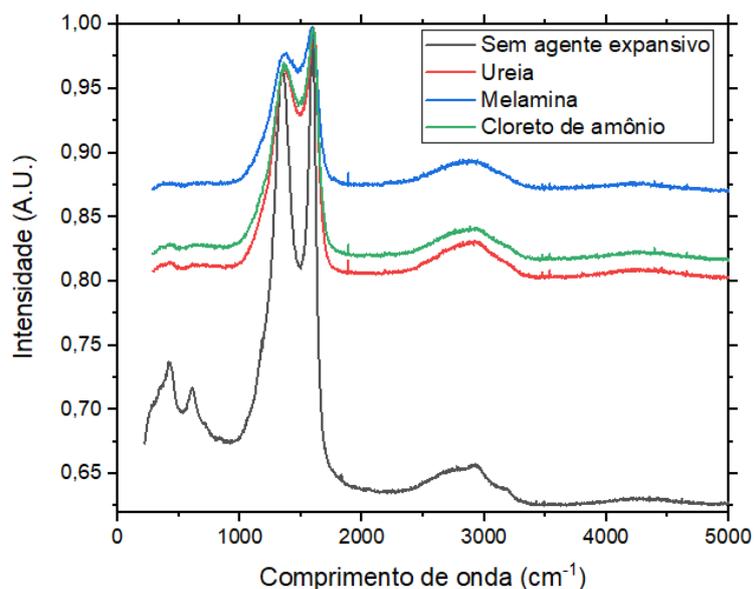


Figura 23 - Espectro Raman comparativo entre o material pirolisado de PET puro ou com os agentes expansivos Ureia, Melamina e Cloreto de amônio em proporção 1:1.
Fonte: Próprio autor.

Os gráficos demonstram que os picos ocorreram em pontos semelhantes em todas as amostras, sendo todos compostos por carbono. O material produzido com MgO não foi apresentado nesta comparação pois seu processo produtivo foi diferente.

5.2.2 Avaliação considerando o tratamento térmico pós-pirólise

Os mesmos dados obtidos para os materiais produzidos antes de passar por tratamento térmico pós-pirólise, foram obtidos também após o processo, a critério de comparação. Os dados encontram-se na Tabela 2. As representações gráficas nas Figuras 24 a 30 são comparações entre os parâmetros observados para os materiais obtidos por pirólise, antes (pré) e após (pós) passarem por tratamento térmico pós-pirólise.

Tabela 2 – Dados obtidos por Espectroscopia Raman dos materiais após o tratamento térmico pós-pirólise.

Material Pirolisado	Banda D	Banda G	Banda 2D	Largura de pico a meia altura (D)	Largura de pico a meia altura (G)	I _D /I _G	I _{2D} /I _G
PET	0,9975	0,9598	0,7462	54,15±2,07	48,4±2,24	1,039	0,777
PET+FeCO ₃	0,9959	0,9884	0,8539	49,32±2,27	50,80±2,39	1,008	0,864
PET+CoCO ₃	0,9979	0,9792	0,8602	52,51±2,00	58,09±2,36	1,019	0,878
PET+OxFe	0,9987	0,9538	0,6549	63,12±2,01	61,42±2,23	1,047	0,687
PET+OxCo	0,9712	0,9417	0,7286	69,94±2,36	61,23±2,46	1,031	0,774
PET+Ureia	0,9969	0,9767	0,8876	62,08±3,00	67,67±2,59	1,021	0,909
PET+Melamina	0,9984	0,9795	0,9035	41,90±4,32	38,89±3,47	1,019	0,922
PET+NH ₄ Cl	0,9616	0,9959	0,9061	55,35±3,99	40,46±2,40	0,966	0,910
PET+MgO	0,9852	0,9974	0,8786	45,42±2,92	40,48±2,49	0,988	0,881

Fonte: Próprio autor.

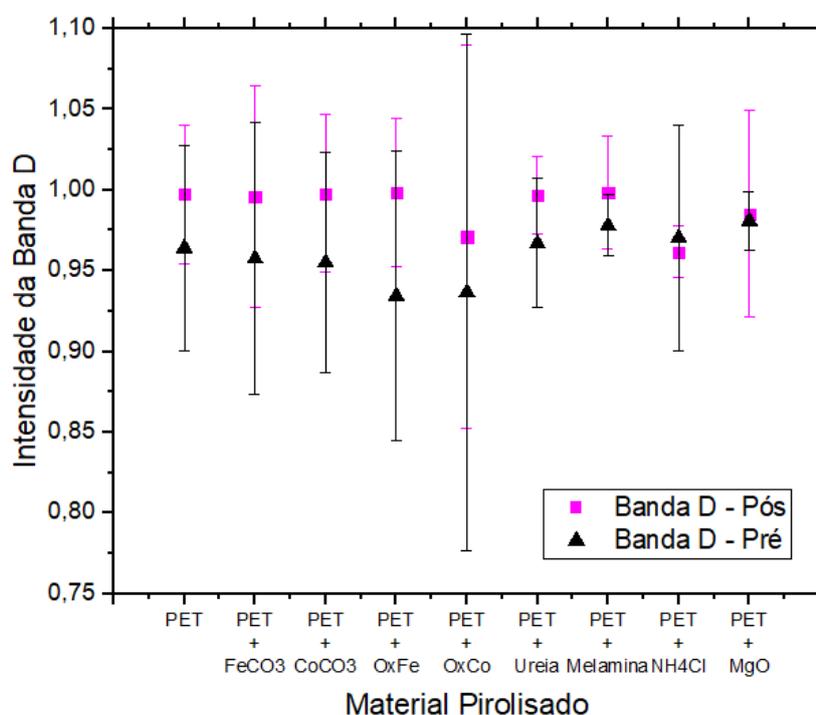


Figura 24 - Comparativo entre as intensidades de banda D dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

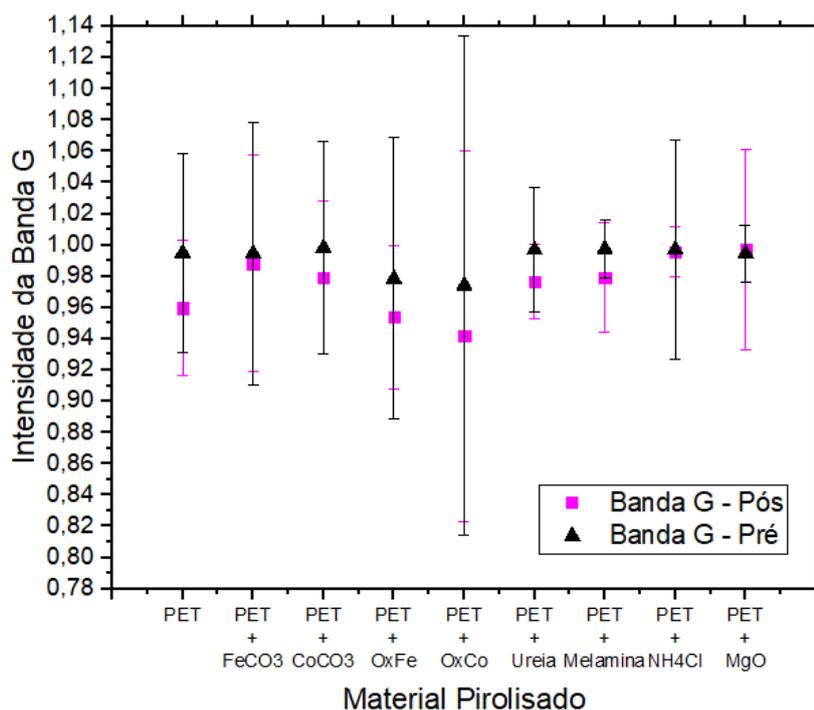


Figura 25 - Comparativo entre as intensidades de banda G dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

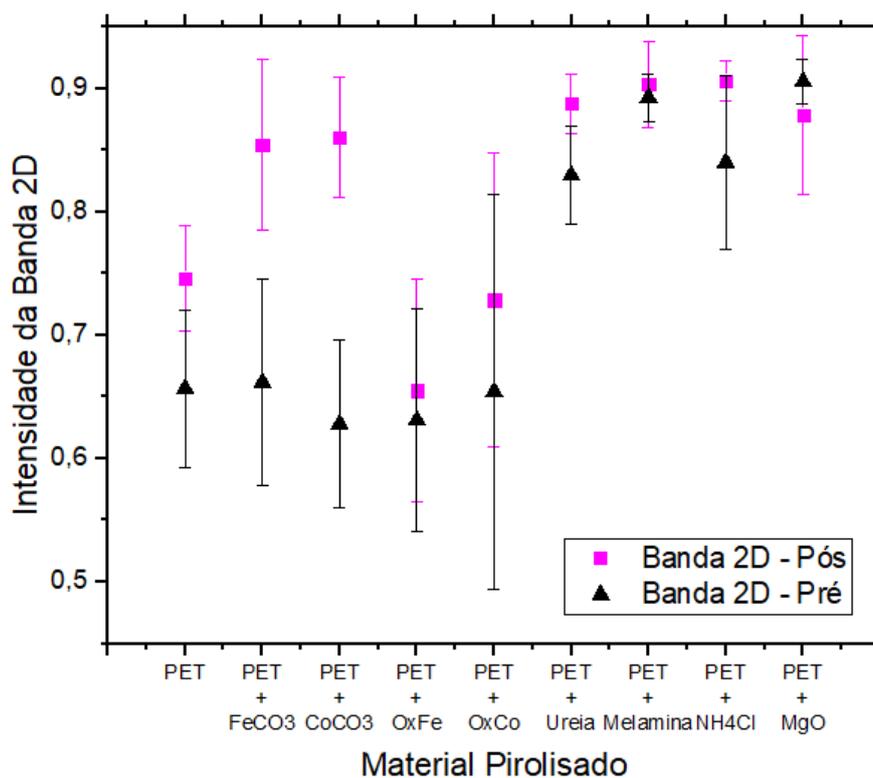


Figura 26 - Comparativo entre as intensidades de banda 2D dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

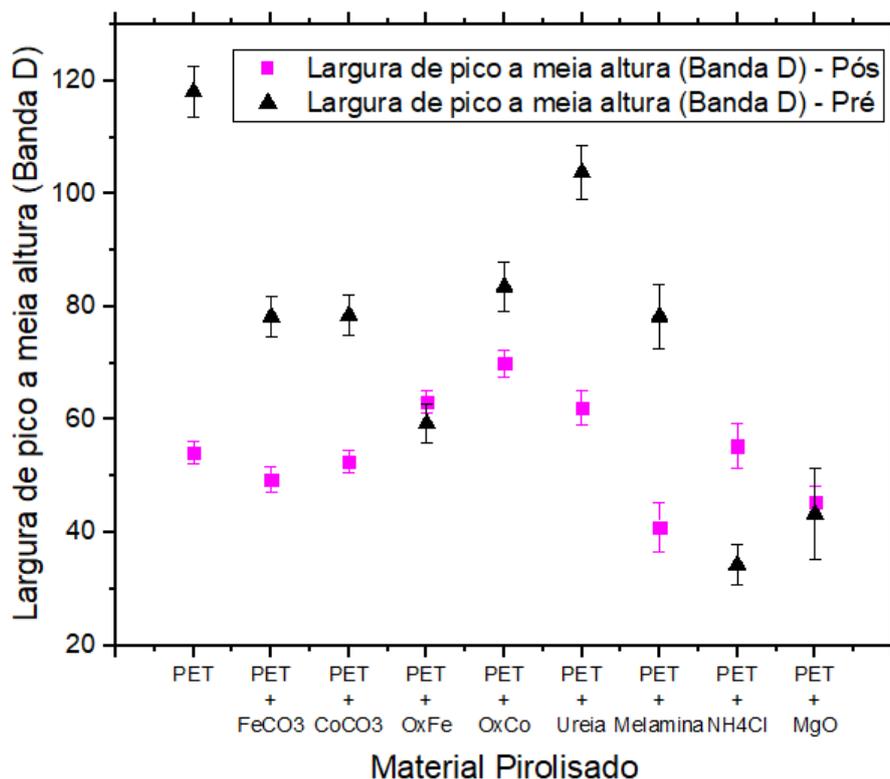


Figura 27 - Comparativo entre as larguras de pico a meia altura referentes à banda D dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

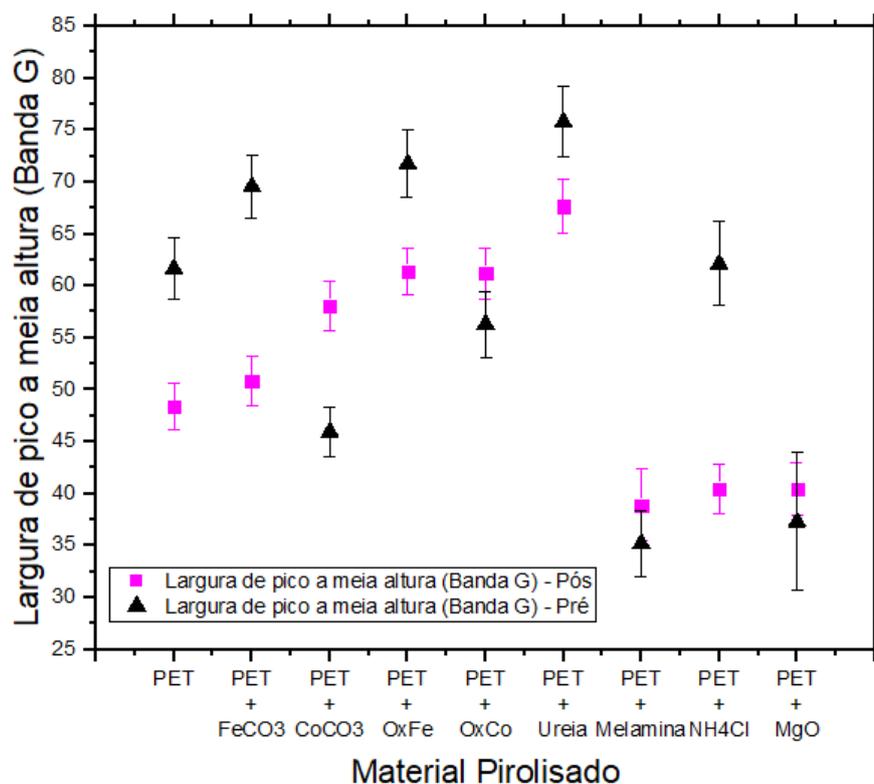


Figura 28 - Comparativo entre as larguras de pico a meia altura referentes à banda G dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

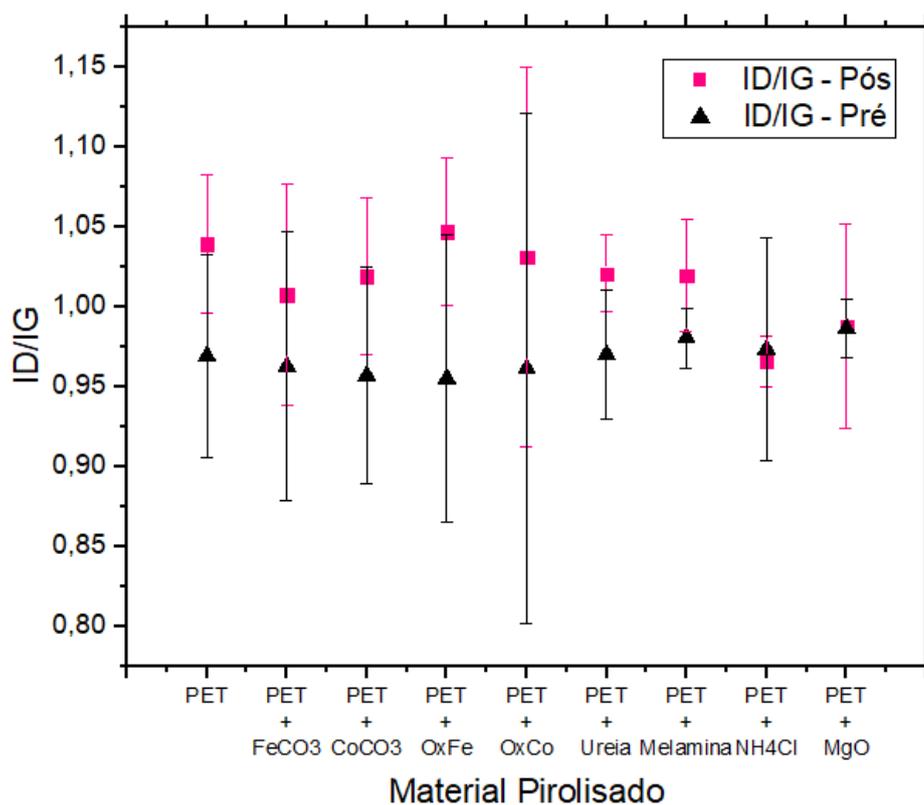


Figura 29 - Comparativo entre as razões ID/IG dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

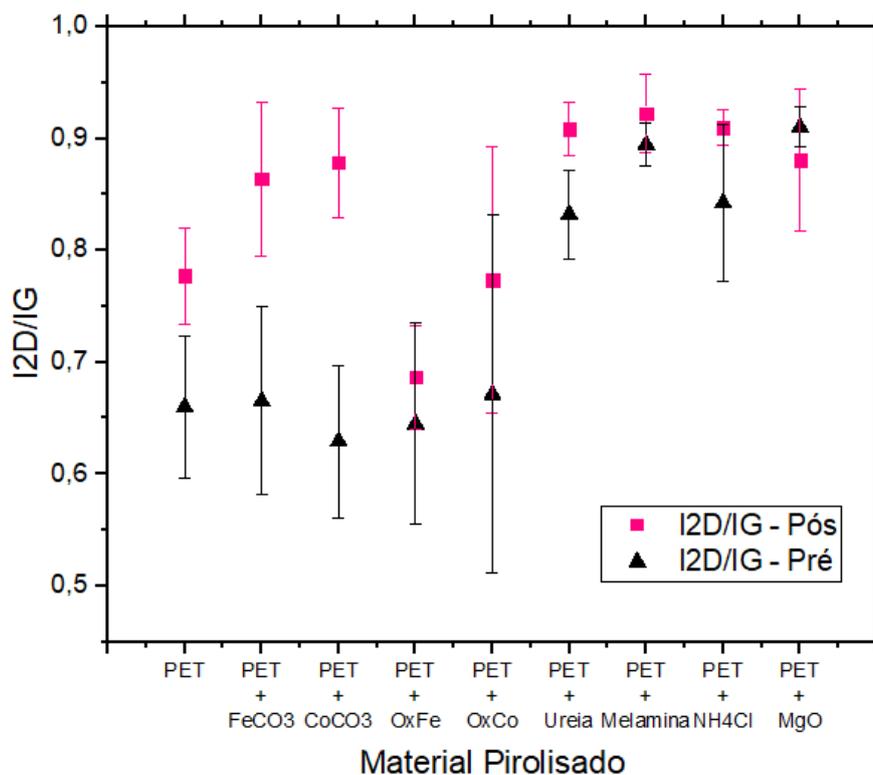


Figura 30 - Comparativo entre as razões I2D/IG dos materiais analisados, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

A intensidade de pico da banda D apresentou aumento em todos os materiais, exceto no que foi produzido usando cloreto de amônio como agente expansivo. Em contrapartida, a intensidade de pico da banda G apresentou redução, exceto para os materiais produzidos com cloreto de amônio e MgO que mantiveram este parâmetro constante. As razões I_D/I_G demonstraram aumento, porém, ao considerar o desvio padrão, estas razões podem ser consideradas equivalentes, estatisticamente.

A intensidade de pico da banda 2D aumentou na maioria dos casos, exceto o material com MgO que apresentou redução. Para este último parâmetro, foram observadas variações maiores entre os materiais pré e pós tratamento térmico pós-pirólise. A razão I_{2D}/I_G conseqüentemente aumentou na maioria dos materiais, e considerando o desvio padrão, a mudança é observada também estatisticamente.

As variações aqui apresentadas, são indícios de que o material pós-tratamento térmico pós-pirólise, devido à perda de grupos funcionais, sofreu a formação de lacunas, que se difundiram formando macro defeitos por aglomeração.

A razão I_D/I_G aumentou na maioria dos materiais, exceto para o produzido com cloreto de amônio que reduziu, e o produzido com MgO que se manteve. Conforme Botas *et. al.* (2013), este resultado se deve ao fato de durante o tratamento térmico, ocorrer a perda de alguns componentes da estrutura do material, deixando vacâncias. Este processo, segundo os autores, se continuado, promove a grafitização da estrutura, porém a altas temperaturas. Em seu trabalho, após 2000°C a razão I_D/I_G era muito baixa, próximo a 0,2. Portanto a quantidade de defeitos aumenta, devido às vacâncias, para depois ser reduzida, com a organização da estrutura, ao longo do aumento das temperaturas em um tratamento térmico.

As larguras de pico a meia altura, de modo geral, foram reduzidas apresentando picos mais estreitos, as exceções são oxalato de ferro, cloreto de amônio e MgO que apresentaram alargamento para a banda D e oxalato de cobalto, melamina e MgO para a banda G. Os dados indicam aumento de defeitos na estrutura e leve redução da organização cristalina.

Para a visualização dos resultados e avaliação do tratamento térmico pós-pirólise, foram plotados os gráficos comparando o material antes e após o tratamento, e estão representados nas Figuras 31 a 39.

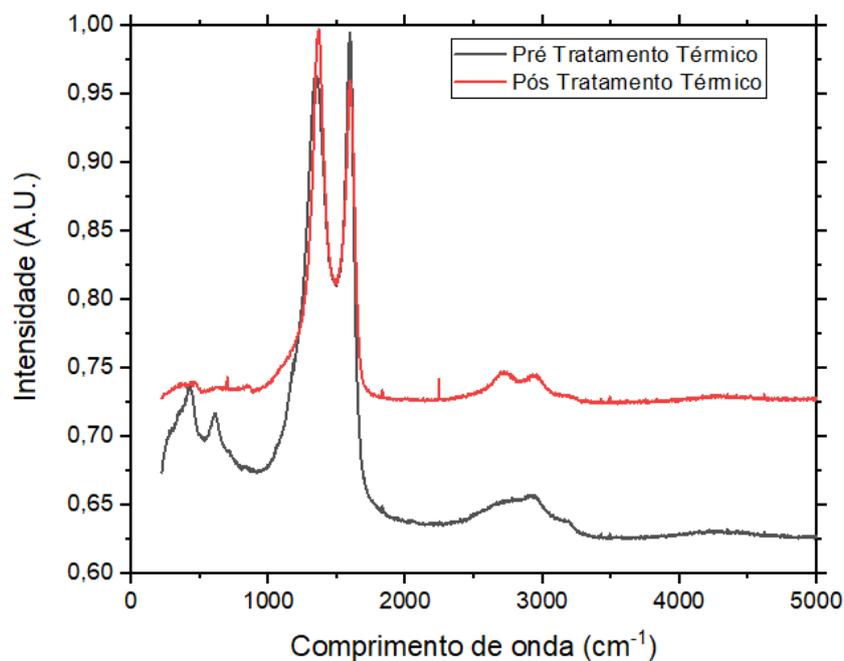


Figura 31 - Comparativo entre os espectros Raman do PET Puro, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

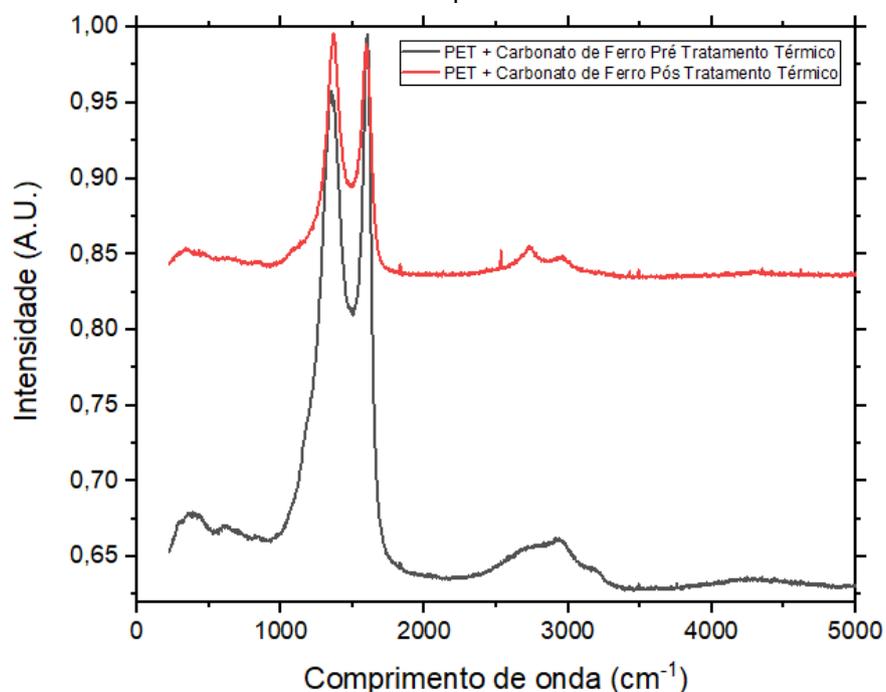


Figura 32 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Carbonato de Ferro, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

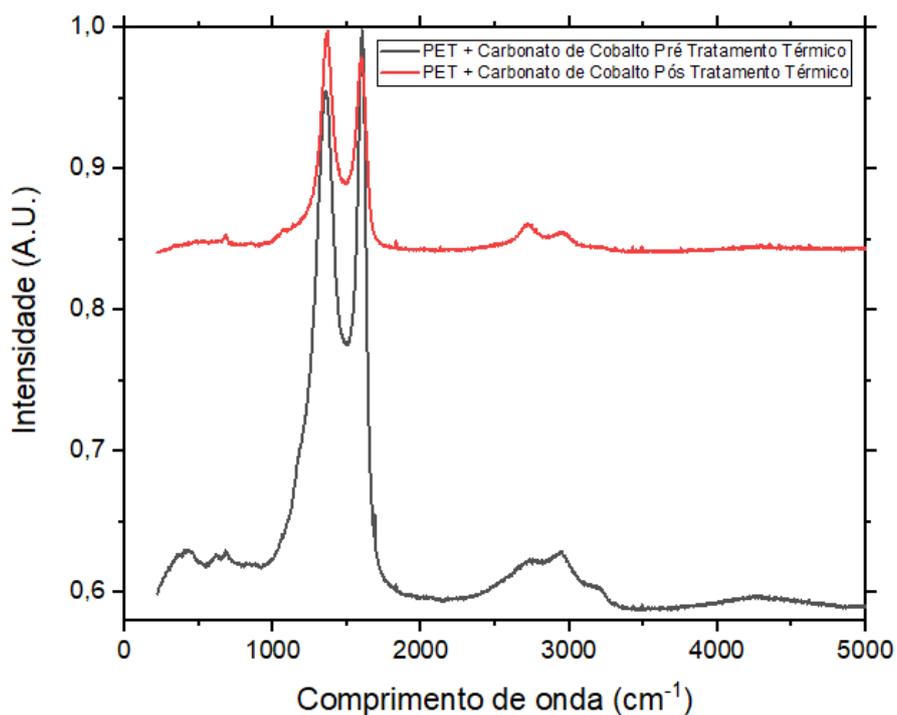


Figura 33 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Carbonato de Cobalto, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

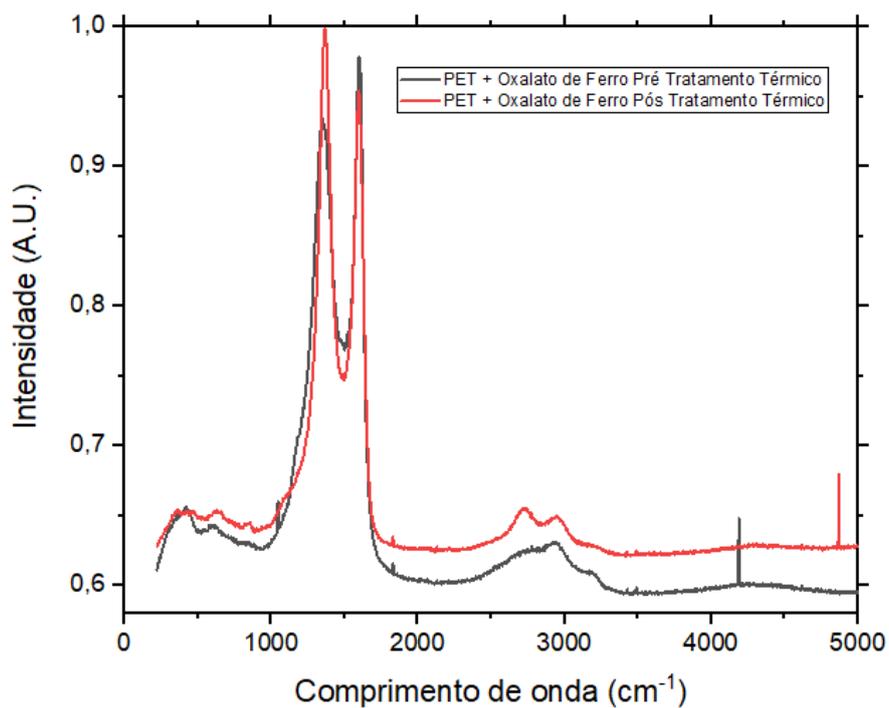


Figura 34 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Oxalato de Ferro, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

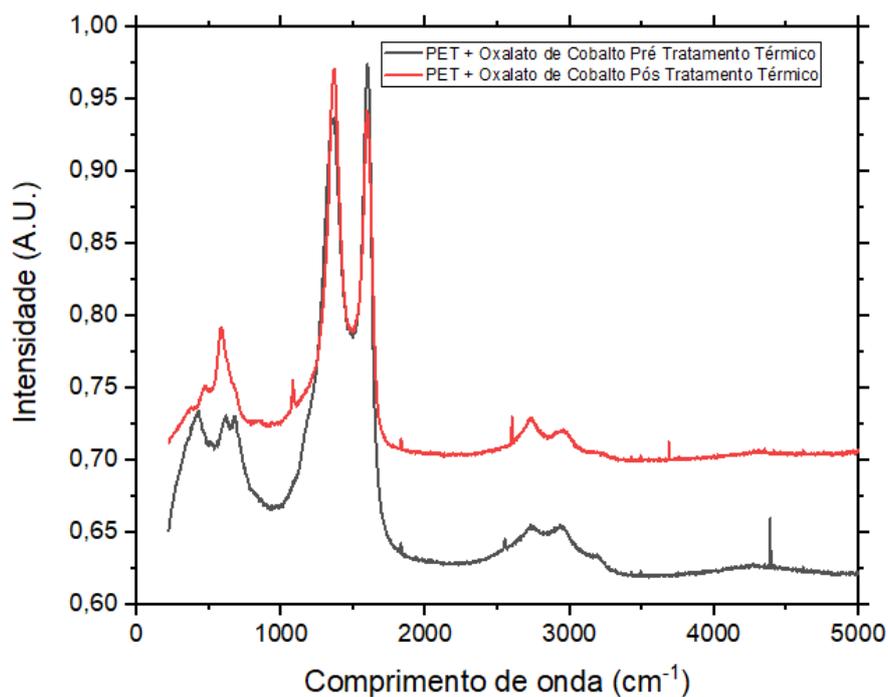


Figura 35 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Oxalato de Cobalto, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

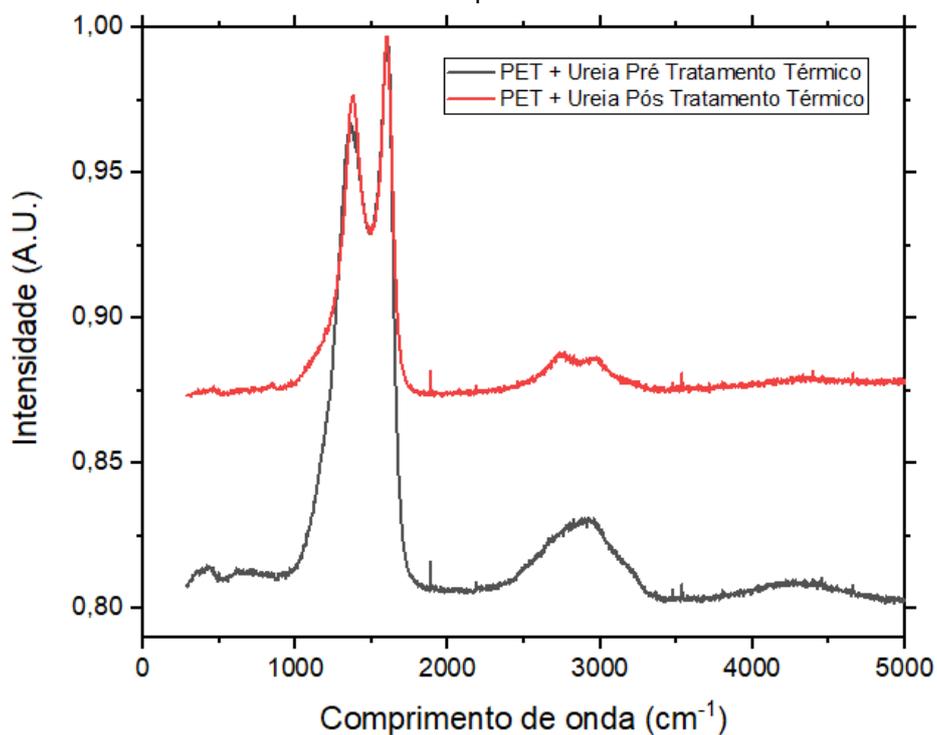


Figura 36 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Ureia, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

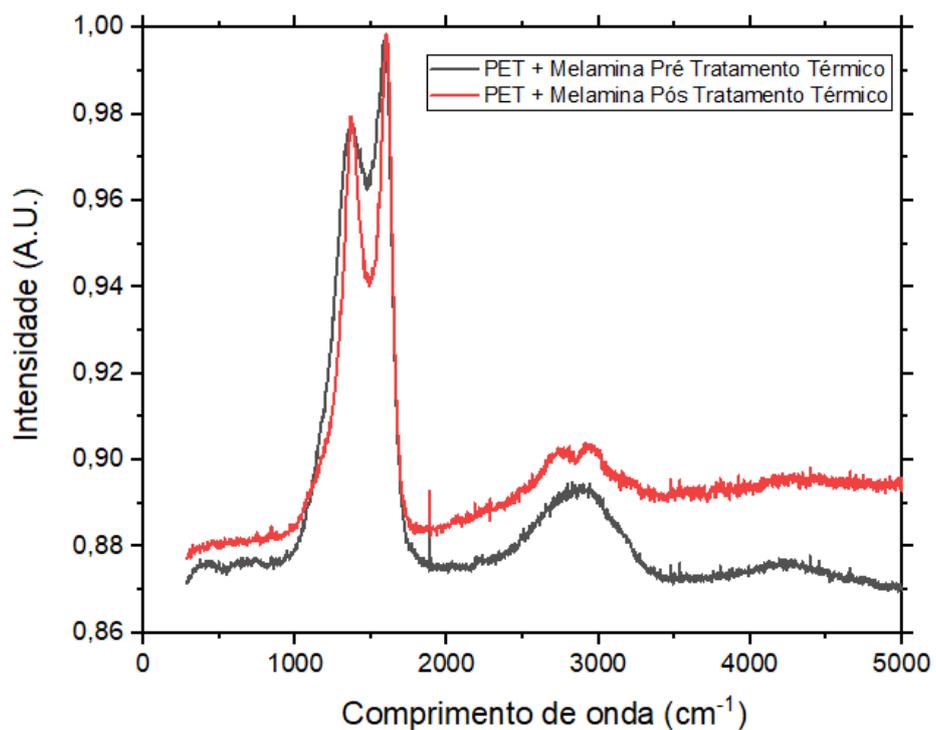


Figura 37 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Melamina, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

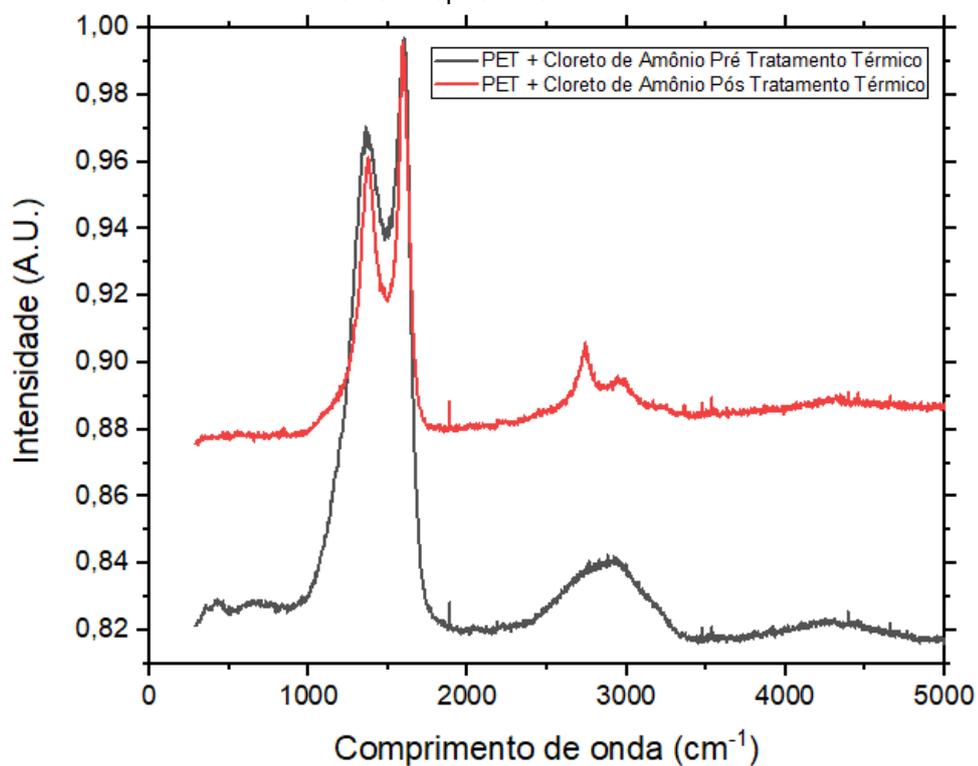


Figura 38 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + Cloreto de Amônio, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

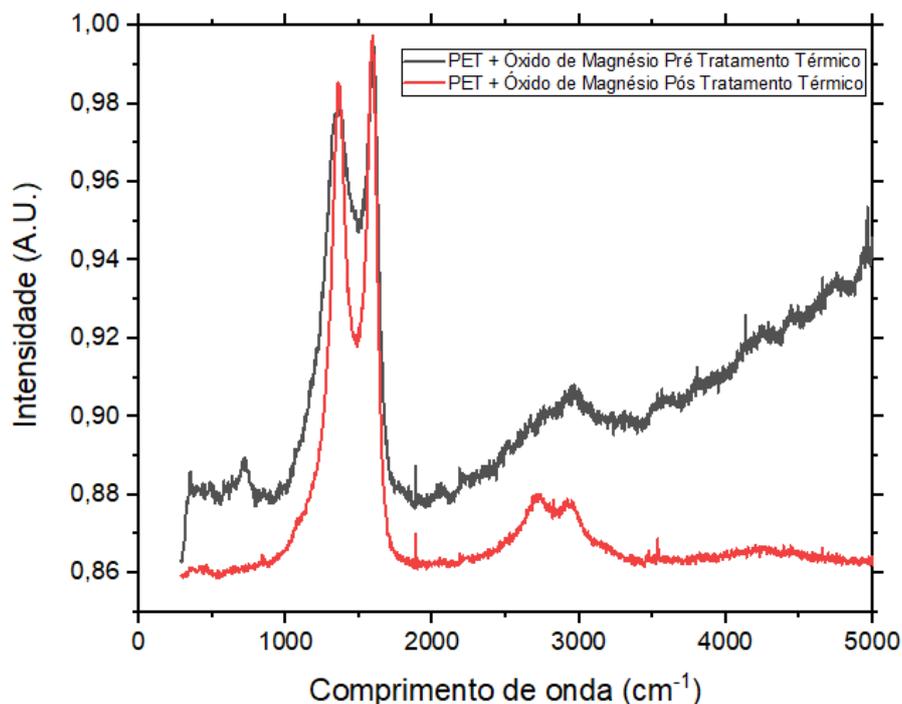


Figura 39 - Comparativo entre os espectros Raman do PET + MgO, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

5.3 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Os resultados das análises de FTIR foram obtidos e os picos de maior relevância foram identificados nos gráficos, afim de realizar comparação com dados da literatura.

Oliveira (2009) em seu trabalho fez uma classificação de grupos funcionais conforme as bandas de absorção encontradas em seu material. Dentre as bandas citadas, estavam o estiramento de O-H (livre e ligado por ponte de hidrogênio) e estiramento de N-H na região de 3300 cm^{-1} ; estiramento C-H de alifáticos nas regiões de $2940\text{-}2900$ e 2850 cm^{-1} ; estiramento C=O na região de $1720\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$; deformação de anel aromático C=C, deformação assimétrica de C-O, deformação N-H de amidas primárias na região de $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$; deformações O-H, C-H de grupos CH_2 e CH_3 na região $1400\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$, estiramento C-O de álcoois, fenóis e carboidratos em $1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ e deformação fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos em $950\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

Oliveira et al. (2019) avaliaram óxido de grafeno em seu trabalho, e encontraram picos identificados como O-H ($3416\text{-}3125$; $1402\text{-}1347\text{ cm}^{-1}$), C=O (1741 cm^{-1}), C=C ($1631\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$) e C-O-C ($1217\text{-}1108\text{ cm}^{-1}$). Pandey et al.

(2015) mostraram que os picos entre $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se devem a ligações C–O. Picos em 2364 cm^{-1} representam ligações O–C–O, e em 3350 cm^{-1} , O–H relacionado água. Conforme Merlic *et al.* (2022), os espectros de 3600 a 2700 cm^{-1} representam ligações de um elemento com hidrogênio, como por exemplo, O–H. Ainda complementam que de 2700 a 1900 cm^{-1} são ligações triplas entre dois elementos, como uma ligação tripla de carbonos ou uma ligação carbono nitrogênio, de 1900 a 1500 cm^{-1} ligações duplas e de 1500 a 500 cm^{-1} , ligações simples. A Figura 40 apresenta um comparativo entre os espectros FTIR do material produzido com PET puro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

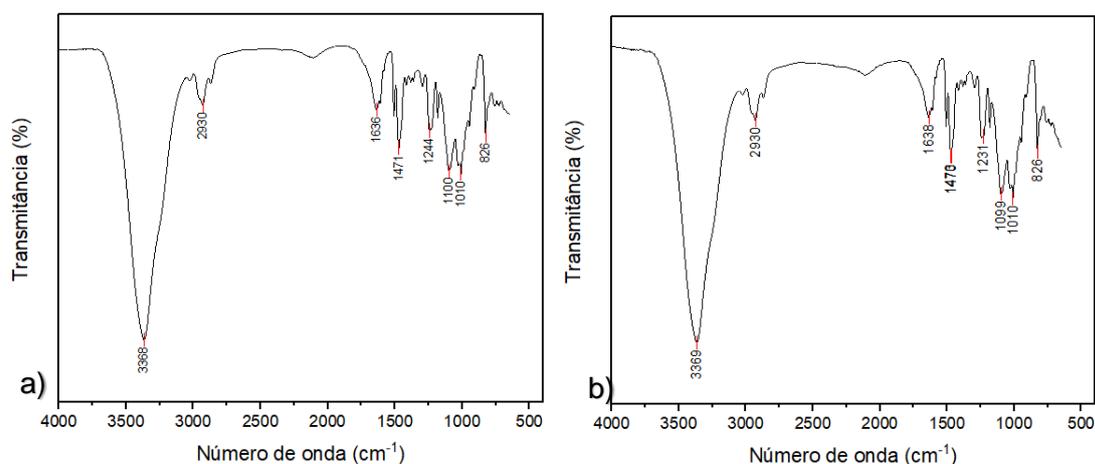


Figura 40 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET Puro: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Os gráficos obtidos para o PET puro pirolisado, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise, apresentaram os mesmos picos, o que indica que nenhuma mudança relevante foi promovida na composição da estrutura do material com o tratamento. Os picos mais representativos obtidos estão sintetizados no quadro 2 que também apresenta a composição representada por tais picos.

Quadro 2 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET Puro.

Número de onda (cm^{-1})	Composição/grupo funcional
3369-3368	O-H
2930	C-H alifáticos
1638-1636	C-O/C=C/C=O
1471-1470	O-H
1244-1231	C-H/C-H ₂ /C-H ₃
1100-1010	C-O/C-O-C
826	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

O mesmo processo foi realizado para os outros materiais e os resultados estão apresentados nas Figuras 41 a 48 e quadros 3 a 10.

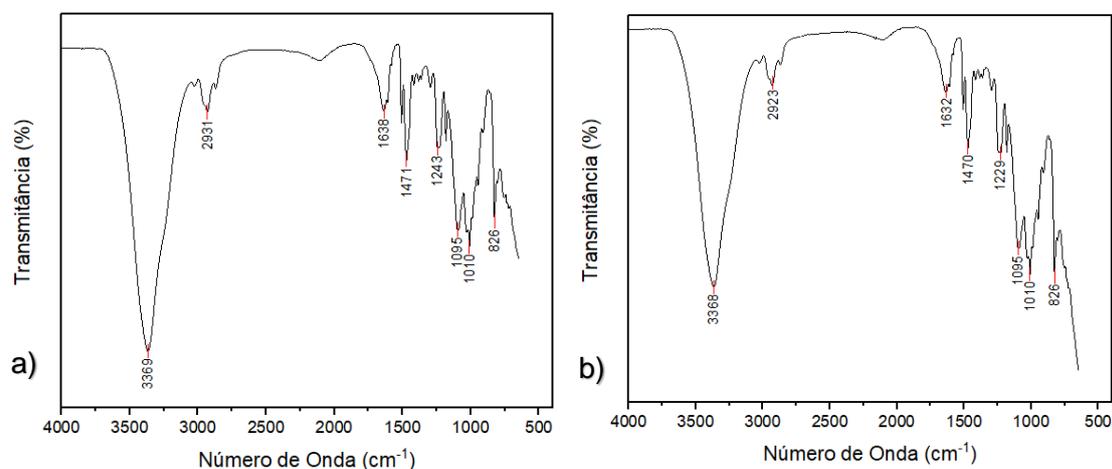


Figura 41 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Carbonato de Ferro: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 3 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Carbonato de Ferro.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
3369-3368	O-H
2931-2923	C-H alifáticos
1638-1632	C=C/C=O
1471-1470	O-H
1243-1229	C-H/C-H ₂ /C-H ₃
1095-1010	C-O/C-O-C
826	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

Conforme Lima *et al.* (2020), a região do espectro entre 800-400 cm⁻¹, representa o óxido de ferro. Os gráficos representativos dos materiais obtidos com agentes expansivos que continham ferro, Figuras 40 e 41, apresentaram pico ou declínio do gráfico nesta região.

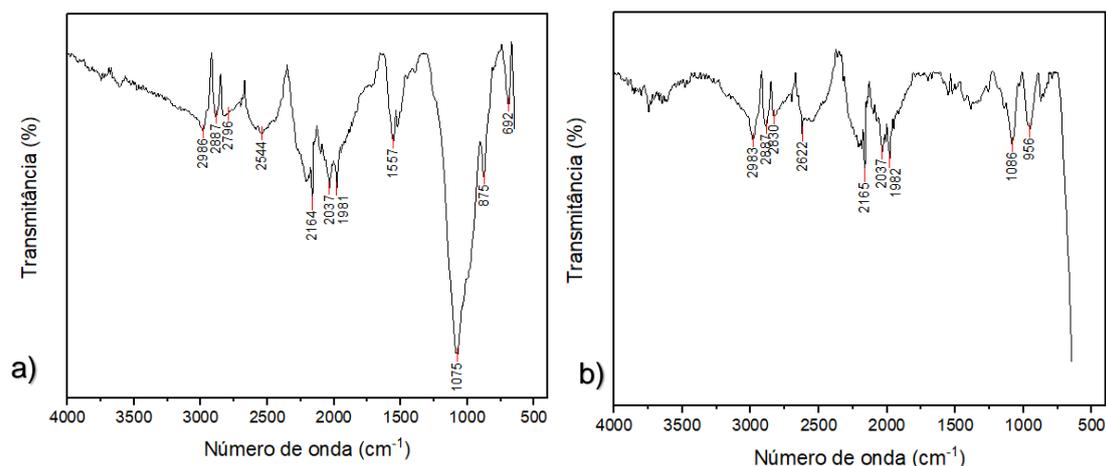


Figura 42 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Oxalato de Ferro: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 4 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Oxalato de Ferro.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
2986-2796	C-H alifáticos
2622-2544	C≡C
2165-2164	C≡C
2037-1981	C≡C
1557	C=C
1086-1075	C-O
956-875	C-H fora do plano em anéis aromáticos
692	Óxido de Ferro

Fonte: Próprio autor.

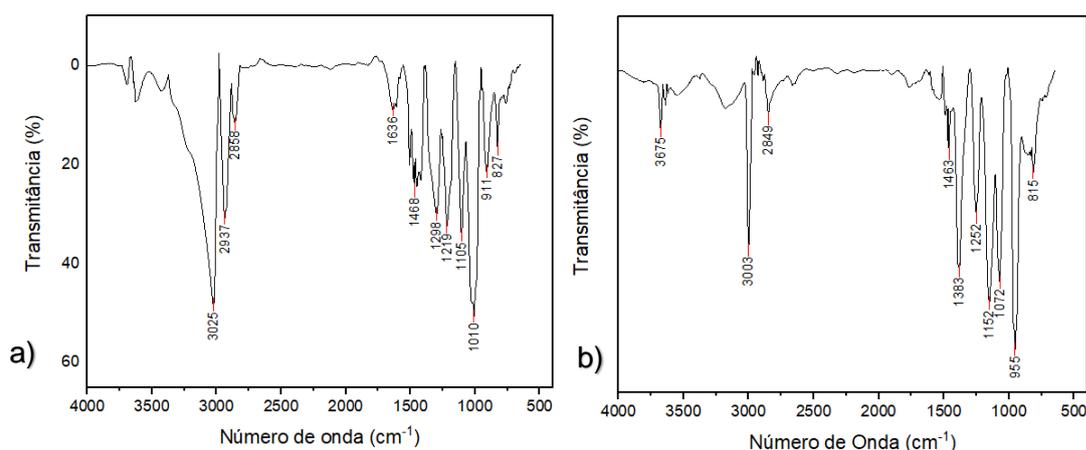


Figura 43 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Carbonato de Cobalto: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 5 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Carbonato de Cobalto.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
3675	O-H
3025-3003	O-H
2937-2849	C-H alifáticos
1636	C=C
1468-1463	O-H
1298-1252	C-O-C
1152-955	C-O/C-O-C
911-815	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

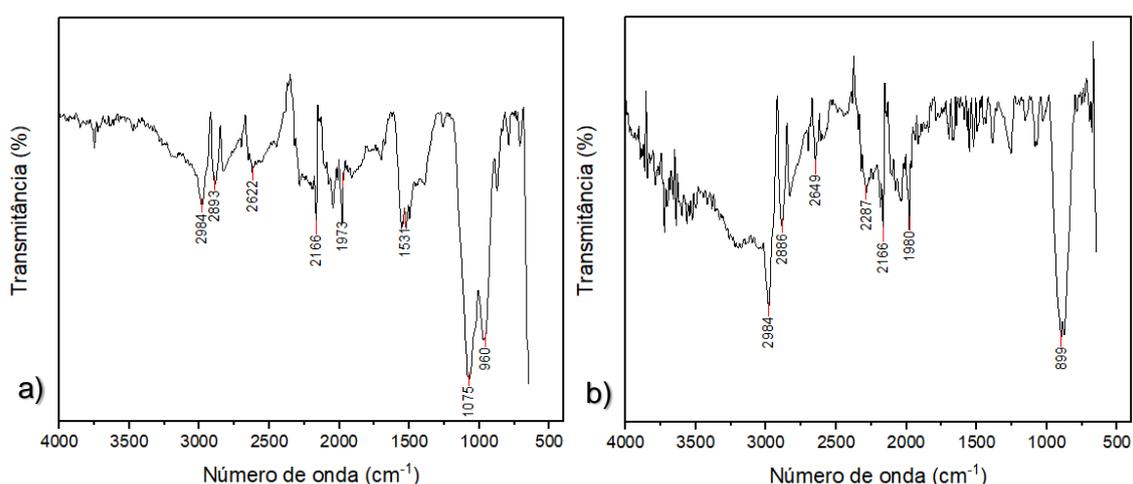


Figura 44 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Oxalato de Cobalto: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 6 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Oxalato de Cobalto.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
2984-2886	C-H alifáticos
2649-2622	C≡C
2287-2166	C≡C
1980-1973	C≡C
1531	C=C
1075	C-H fora do plano em anéis aromáticos
960-899	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

Li *et al.* (2016) apresentaram uma faixa de espectro entre 650 e 400 cm⁻¹ para o óxido de cobalto, tal faixa não foi observada nos gráficos como pico, mas sim no decaimento da curva ao fim dos gráficos presentes na Figura 43, o que

pode estar relacionado à presença de tal substância no material. Pandey *et al.* (2015) apresentaram a faixa entre 587 e 660 cm^{-1} para tal ligação.

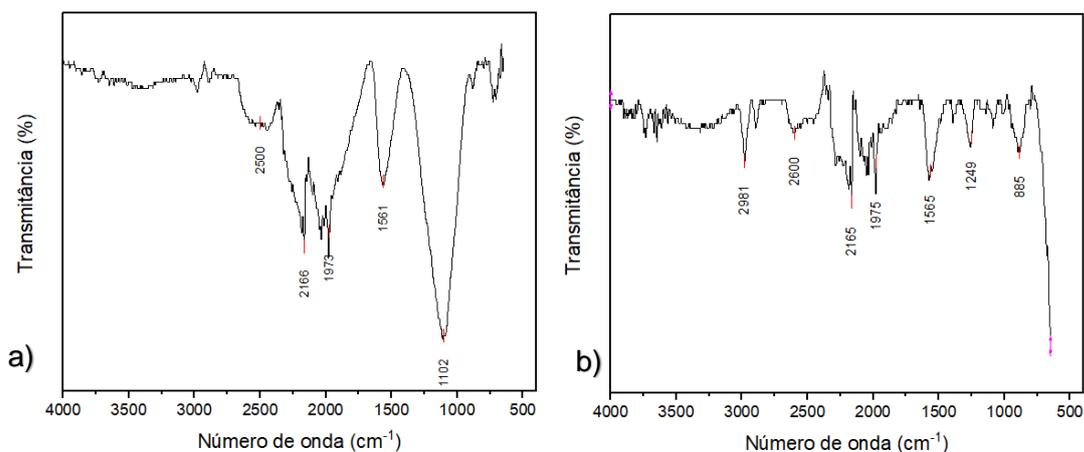


Figura 45 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Ureia: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 7 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Ureia.

Número de onda (cm^{-1})	Composição/grupo funcional
2981	O-H
2600-2500	C-H alifáticos
2166-1973	$\text{C}\equiv\text{C}/\text{C}\equiv\text{N}$
1565-1561	$\text{C}=\text{C}$
1249-1102	$\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$
855	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

Os espectros FTIR comparando o material produzido com ureia, antes e após o tratamento, mostram a remoção do grupo funcional $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

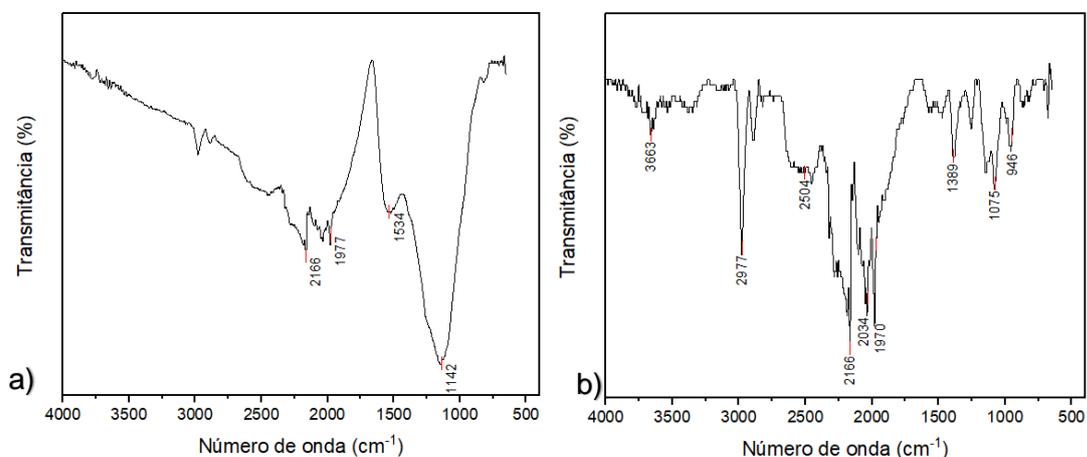


Figura 46 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Melamina: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 8 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Melamina.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
3369-3368	O-H
2931-2923	C-H alifáticos
2166-1977	C≡C/ C≡N
1638-1632	C=C
1471-1470	O-H
1243-1229	C-H/C-H ₂ /C-H ₃
1095-1010	C-O/C-O-C
826	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

Os espectros FTIR do material produzido com melamina demonstram a remoção dos grupos funcionais C-O/C-O-C e O-H, além do surgimento de um pico indicativo da ligação C-H após o tratamento.

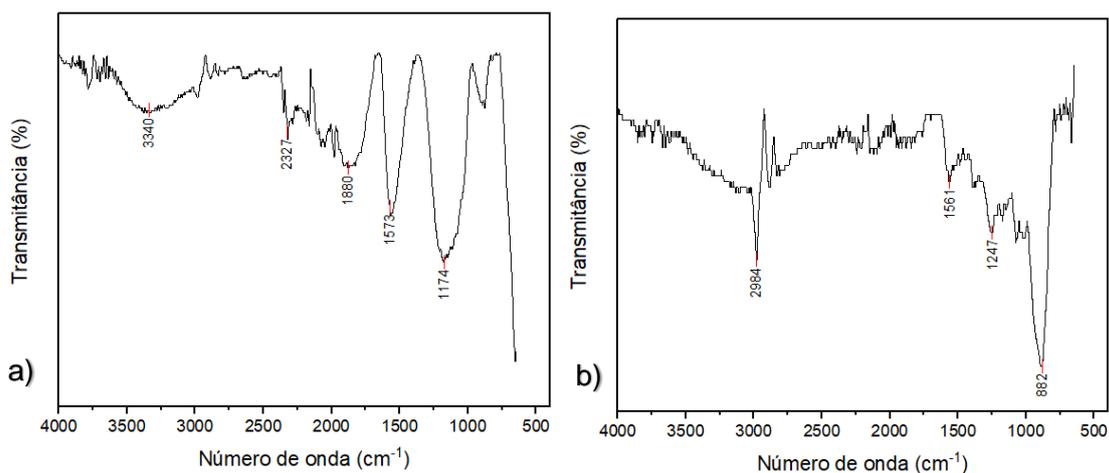


Figura 47 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + Cloreto de Amônio: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 9 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + Cloreto de amônio.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
3340	O-H
2984	C-H alifáticos
2327	C-H alifáticos
1880	C=O
1573-1561	C=C
1247-1174	C-O-C
882	C-H fora do plano em anéis aromáticos

Fonte: Próprio autor.

As perdas mais pronunciadas no material com cloreto de amônio após o tratamento térmico pós-pirólise, foram dos grupos C=O e O-H.

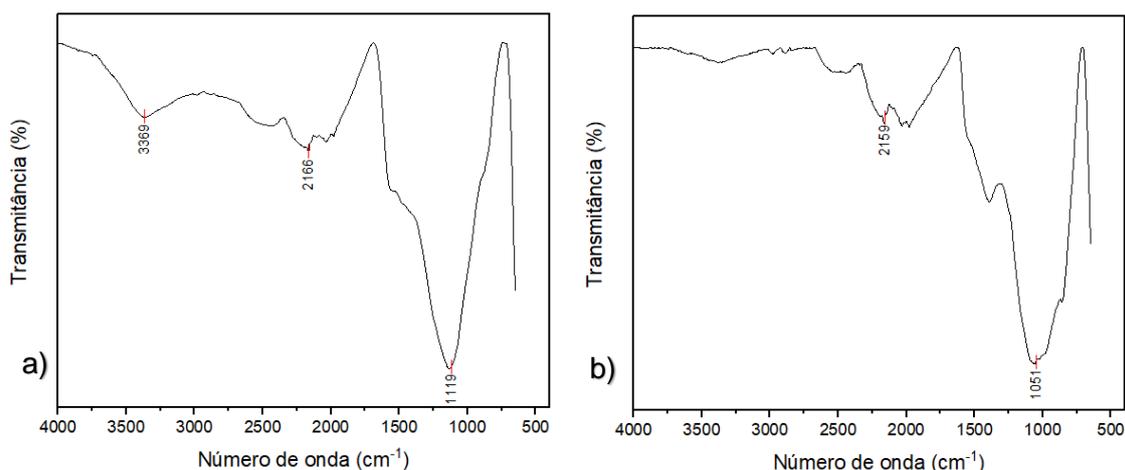


Figura 48 - Comparativo entre os espectros FTIR do PET + MgO: a) antes e b) após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 10 - Picos representativos dos grupos funcionais observados no material produzido com PET + MgO.

Número de onda (cm ⁻¹)	Composição/grupo funcional
3369	O-H
2166-2159	C≡C
1119-1051	C=C

Fonte: Próprio autor.

No material produzido com MgO, houve a remoção do grupo funcional O-H após o tratamento térmico pós-pirólise.

Pôde ser visto que há indícios da presença de ligações duplas e simples de carbono, o que é esperado para tal material, uma vez que o objetivo era a produção de um material semelhante ao grafeno, que é formado unicamente por carbonos, em ligações duplas e simples. No caso dos materiais formados, há a presença de defeitos, confirmados pela presença de outras ligações e moléculas nas estruturas. O material produzido com MgO, após o tratamento térmico pós-pirólise, apresentou apenas indícios de ligações duplas e triplas de carbono, e aparentemente perdeu seu conteúdo de água após tal tratamento térmico. Zahir *et al.* (2019) apontaram uma frequência vibracional próxima a 550 cm⁻¹ para o MgO. O pico não foi apresentado, mas ambos os gráficos apresentaram declínio ao fim, indicando ser possível que este pico fosse apresentado em uma análise com maior espectro.

5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de avaliar o material produzido e comparar as curvas de decomposição do material antes e após o tratamento térmico pós-pirólise. Considerou-se a premissa de que um material com melhor organização estrutural será mais estável termicamente, e, portanto, irá se decompor em temperaturas cada vez mais altas. Sendo assim, o esperado é que o material que passou pelo tratamento tenha sua temperatura de decomposição mais alta do que o material que não passou, caso o tratamento tenha propiciado alguma melhoria na organização estrutural. As Figuras 49 a 57 apresentam as curvas de TGA de cada material, antes e após o tratamento térmico pós-pirólise.

A Figura 49 apresenta o material produzido a partir de PET puro. O material anterior ao tratamento apresentou temperatura de degradação de 612°C e o material após o tratamento se degradou à temperatura de 686°C, sendo que ambos alcançaram o mesmo percentual final de massa, próximo de 5%. Este dado, conforme o trabalho de Farivar *et al.* (2021), apresenta um material com defeitos antes do tratamento térmico pós-pirólise, como rGO ou GO e após o tratamento, se enquadra na faixa do grafeno de configuração de carbono sp^2 e com menos de 10 camadas. Além disso, o material anterior ao tratamento apresenta uma pequena variação de massa, menor que 10%, que representa desidratação da amostra, logo no início da curva, enquanto o material após o tratamento apresenta padrão de curva mais constante no início.

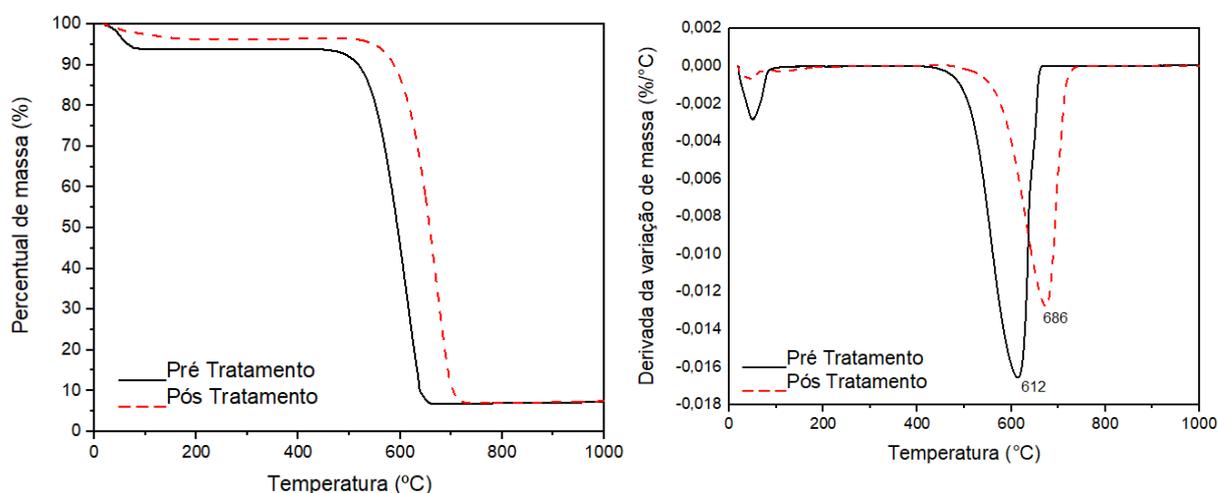


Figura 49 - Comparativo entre as curvas TGA do PET Puro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

O material formado usando carbonato de ferro como agente expansivo também apresentou o mesmo padrão nas curvas antes e após o tratamento térmico pós-pirólise que o material formado de PET puro. Neste caso, como visto na Figura 50, o afastamento entre as curvas foi maior, sendo que o material anterior ao tratamento mostrou temperatura de degradação de 512°C, se comportando como GO ou rGO. O material após o tratamento térmico pós-pirólise apresentou temperatura de degradação de 624°C, mantendo-se na faixa proposta para GO ou rGO. Neste caso, o final da decomposição do material apresentou um resíduo de 15%, sendo a composição provável de óxido de ferro.

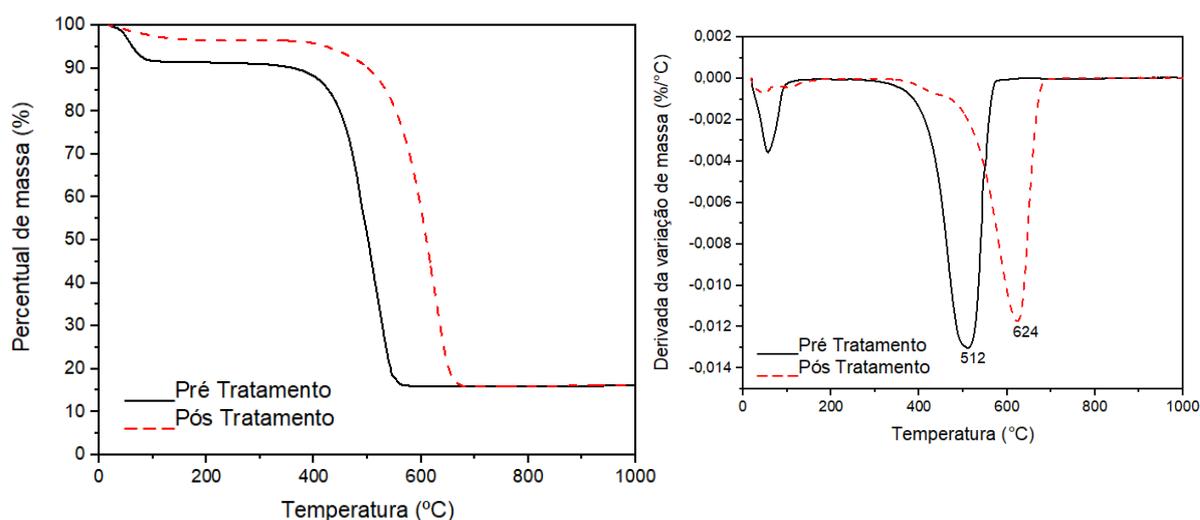


Figura 50 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Carbonato de Ferro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 51 apresenta as curvas do material produzido com carbonato de cobalto. O perfil das curvas se manteve como nos materiais anteriormente citados, sendo a porcentagem de material residual de 15%. A mudança da temperatura de degradação do material anterior e o posterior ao tratamento térmico pós-pirólise, foi de 548° para 648°C, respectivamente, representando rGO e GO inicialmente e o material após tratamento térmico pós-pirólise está em uma faixa entre GO/rGO e grafeno de poucas camadas, ainda considerando o trabalho de Farivar et al. (2021). O resíduo de aproximadamente 15% deve ser composto majoritariamente por óxido de cobalto.

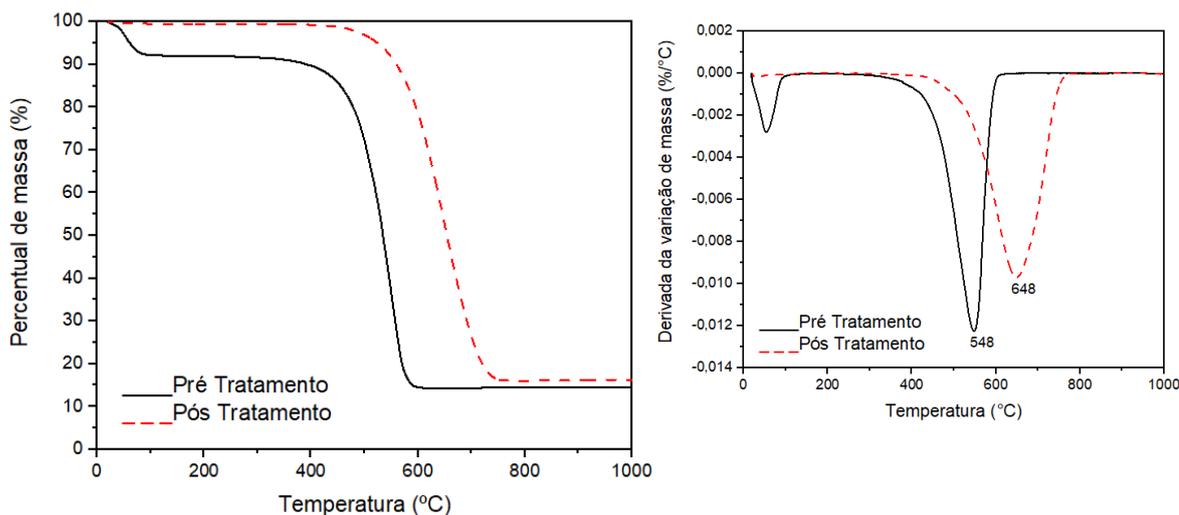


Figura 51 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Carbonato de Cobalto antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.
Fonte: Próprio autor.

A Figura 52 apresenta os resultados referentes ao material produzido com oxalato de ferro. O perfil das curvas antes e após o tratamento, neste caso, foi o mesmo, com uma pequena variação inicial de massa, seguida por uma constante até o declínio representativo da degradação do material, restando apenas 10% de resíduo, provavelmente composto por óxido de ferro. O material anterior ao tratamento se degradou em 604°C e o material posterior ao tratamento, em quase 653°C, também variando de rGO ou GO para uma faixa entre rGO/GO e grafeno conforme referência supracitada.

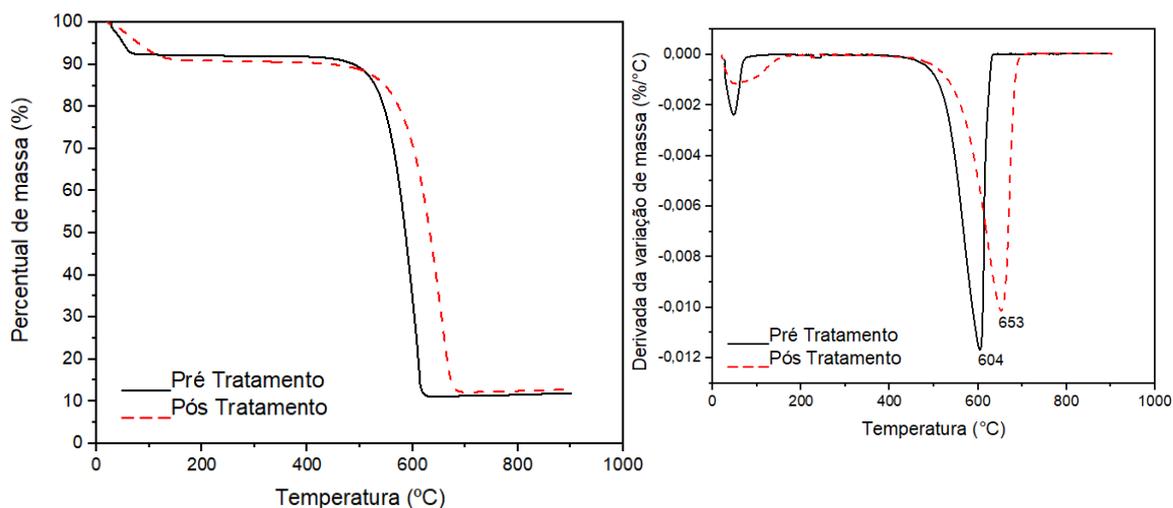


Figura 52 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Oxalato de Ferro antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.
Fonte: Próprio autor.

O material produzido com oxalato de cobalto, cujas curvas estão apresentadas na Figura 53, também apresentou padrão de curvas parecidas

com as do material produzido com oxalato de ferro, porém, neste caso o declínio inicial da curva do material tratado termicamente ocorre em temperaturas de 200 a 300°C, apresentando também pequena variação da massa. Os valores de temperatura de degradação foram de aproximadamente 590 e 690°C para os materiais pré e pós tratamento térmico pós-pirólise, respectivamente, se enquadrando nesta ordem como rGO ou GO e Grafeno, conforme Farivar et al. (2021). O resíduo de 10% tem composição provável de óxido de cobalto.

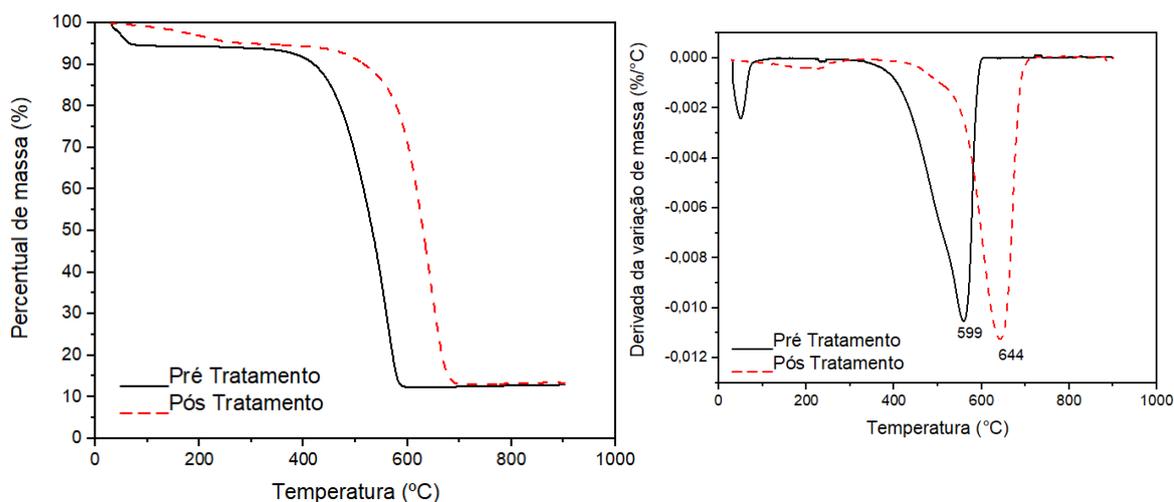


Figura 53 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Oxalato de Cobalto antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 54 apresenta os resultados do material produzido com ureia. O material anterior ao tratamento térmico pós-pirólise mostrou uma temperatura de degradação de 589°C referente a GO ou rGO. Após o tratamento térmico pós-pirólise o material se comportou de maneira semelhante à do grafeno do trabalho de Farivar et al. (2021), se degradando à temperatura de 742°C, que está na faixa entre grafeno e grafite, finalizando com 10% de resíduo. A alta temperatura de degradação é um indício de que este material apresenta uma das estruturas mais organizadas e com maior cristalinidade dentre os estudados, exigindo uma maior energia para sua degradação.

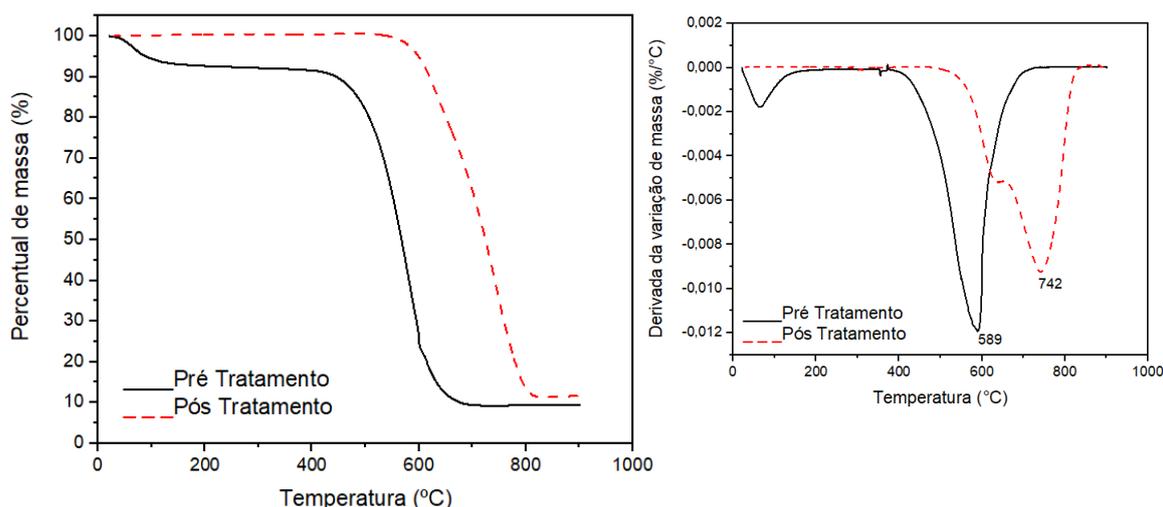


Figura 54 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Ureia antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

O material produzido com o uso de melamina, representado na Figura 55, apresentou curvas semelhantes entre si, porém a curva do material após o tratamento mostrou que o material manteve sua massa constante até o início da decomposição, após os 600°C, e se degradou a uma temperatura de 683°C, um pouco maior do que o material anterior ao tratamento, 647°C, que teve menos material restante do que o material posterior ao tratamento. O material se comportou de maneira semelhante ao grafeno, em especial, após o tratamento térmico pós-pirólise devido ao perfil da curva.

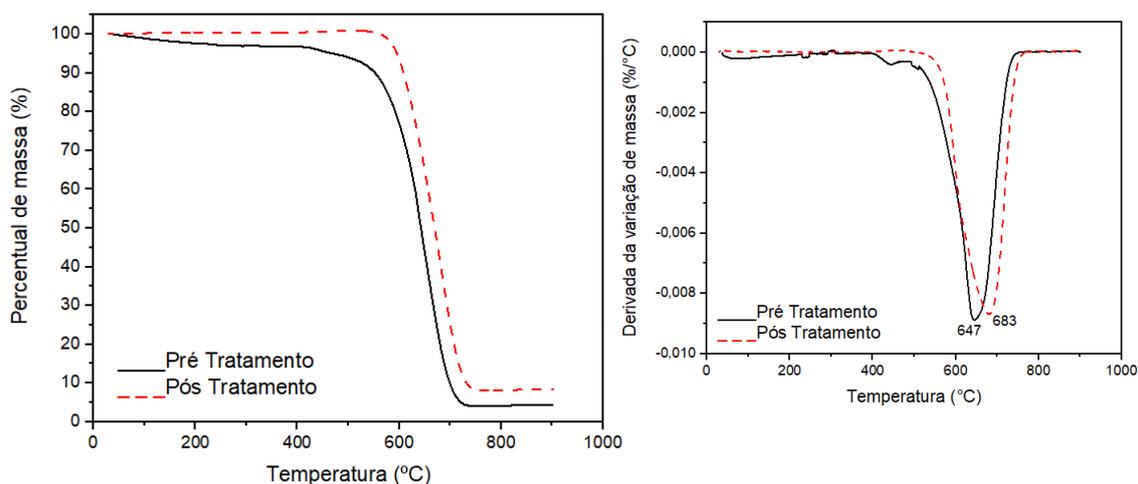


Figura 55 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Melamina antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 56 traz o material produzido com o uso de cloreto de amônio. O material antes do tratamento térmico pós-pirólise apresentou duas temperaturas

em que houve maior degradação do material, 518 e 638°C e menos de 10% de resíduo. Este material se assemelhou ao grafeno com relação à temperatura de degradação, mas ao rGO no perfil da curva. Após o tratamento, o material apresentou temperatura de degradação de 586°C, ainda característico de rGO/GO, com 20% de material residual. Ambos os resíduos podem representar impurezas na amostra. Esta hipótese é reforçada pelo fato de as caracterizações deste material não obterem resultados semelhantes aos de Ladeira *et. al.* 2017, indicando que o material obtido não foi o esperado.

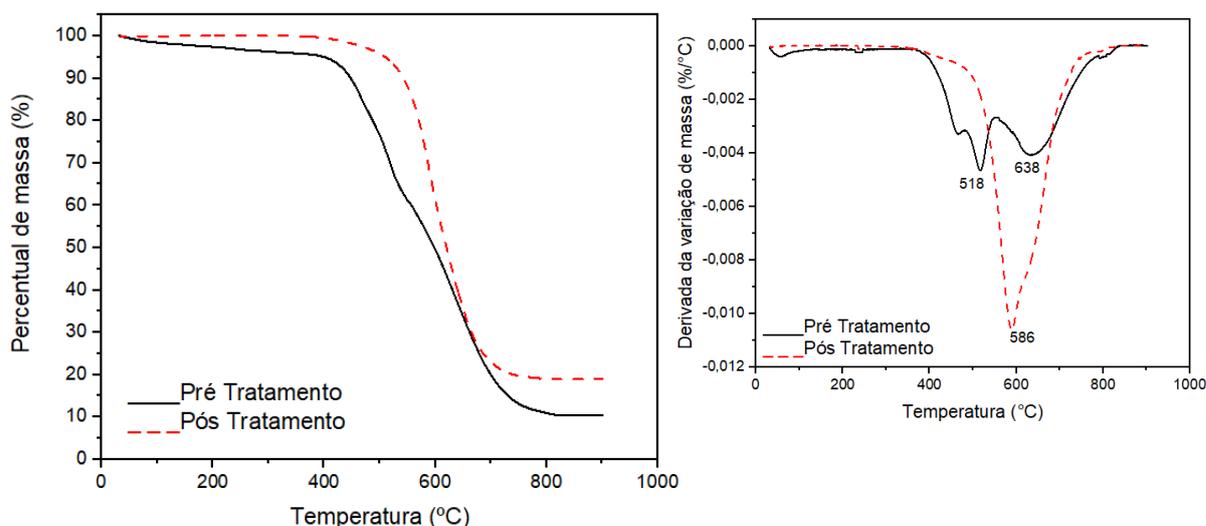


Figura 56 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + Cloreto de Amônio antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

O material formado com o uso de MgO, com os gráficos representados na Figura 57, apresentou temperatura de degradação de 504°C e resíduo da amostra de pouco mais que 75%. O material posterior ao tratamento apresentou temperatura de degradação de 604°C, deixando um residual de aproximadamente 82% da amostra. Segundo os dados do trabalho dos autores Farivar *et al.* (2021), o material apresentou resultados semelhantes a rGO ou GO. Este material aparentemente tem alta resistência térmica, mais que os outros observados neste estudo, uma vez que foi submetido ao mesmo processo de análise, nas mesmas condições de temperatura, e apresentou de 20 a 25% de degradação da amostra, enquanto do restante, ao menos 80% das amostras sofreram decomposição. Isto se deve ao fato do material ser composto por grande quantidade de óxido de magnésio.

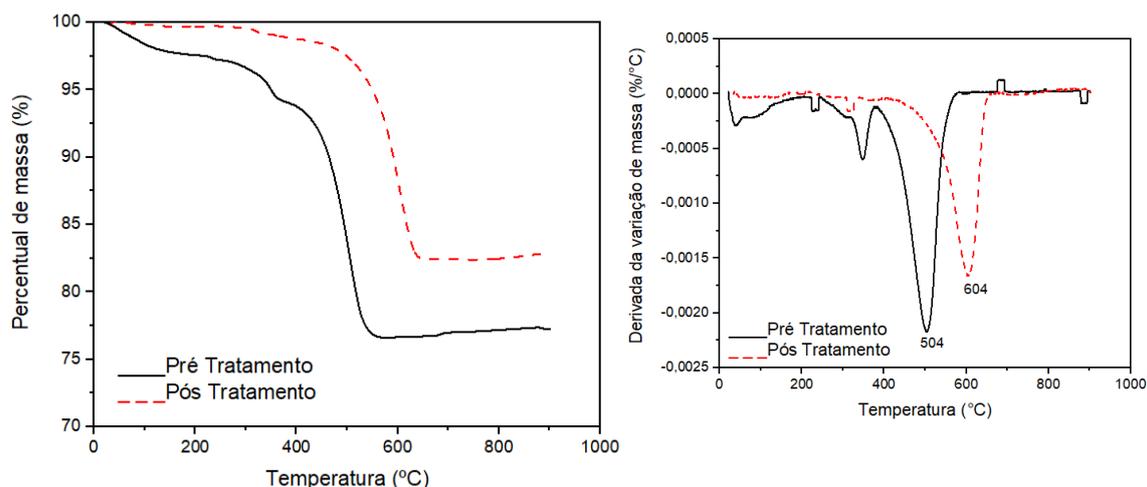


Figura 57 - Comparativo entre as curvas TGA do PET + MgO antes e após o tratamento térmico pós-pirólise e respectivas derivadas de variação de massa.

Fonte: Próprio autor.

Observa-se nos materiais com carbonato de cobalto, ureia, melamina, cloreto de amônio e MgO, que houve maior quantidade de resíduo no material que passou pelo tratamento térmico pós-pirólise, em relação ao que não passou.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra de PET pirolisado tem imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentadas na Figura 58. Tal material apresentou imagens semelhantes ao trabalho de Castro *et. al.* (2018), em que também foram observadas estruturas semelhantes a grãos, pouco planas. Algumas estruturas mais planas foram observadas, esta conformação é um indicativo de organização na estrutura.

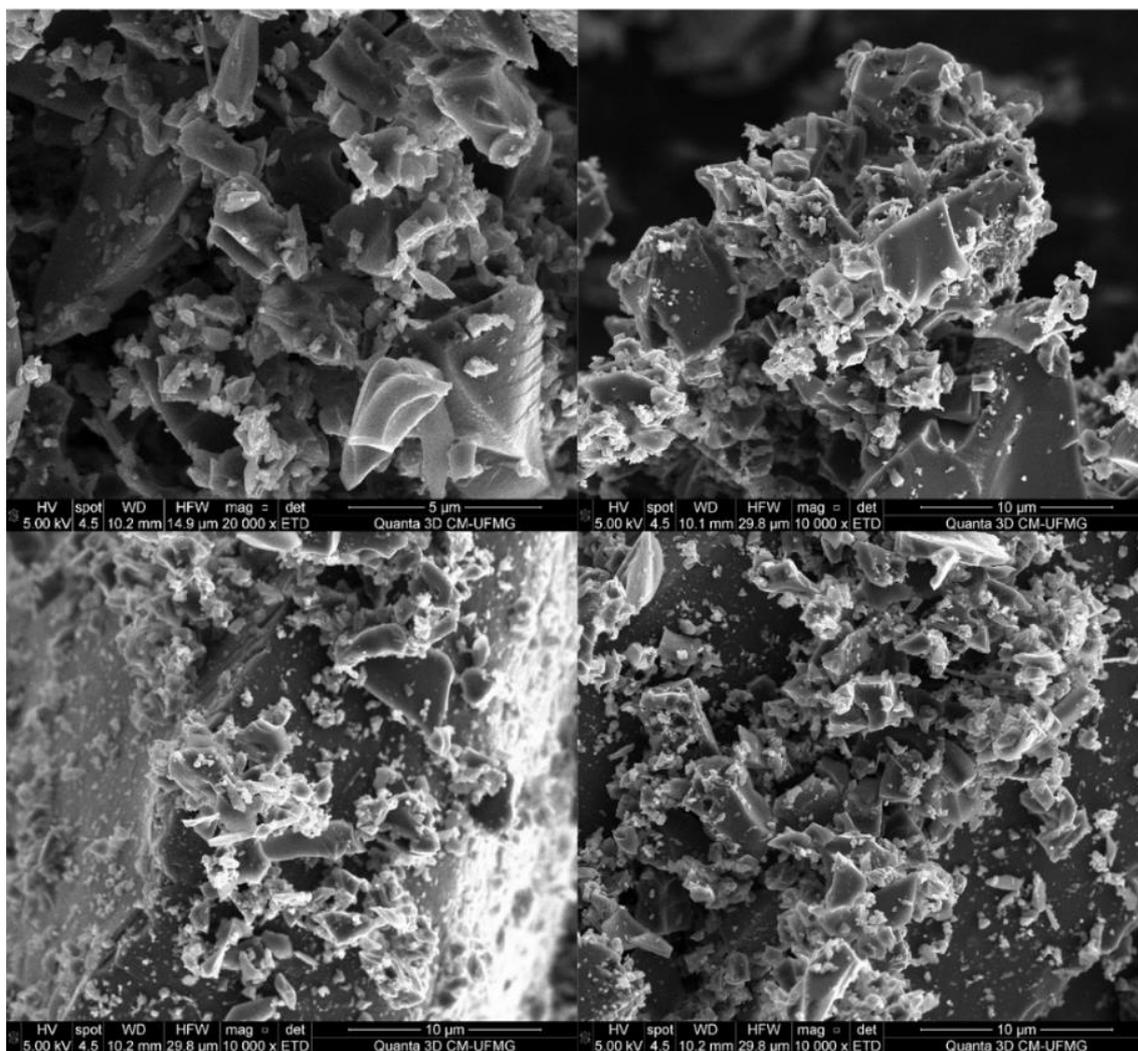


Figura 58 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 59 apresenta o mesmo material após passar pelo tratamento térmico pós-pirólise. Foram observadas placas planas extensas e espessas.

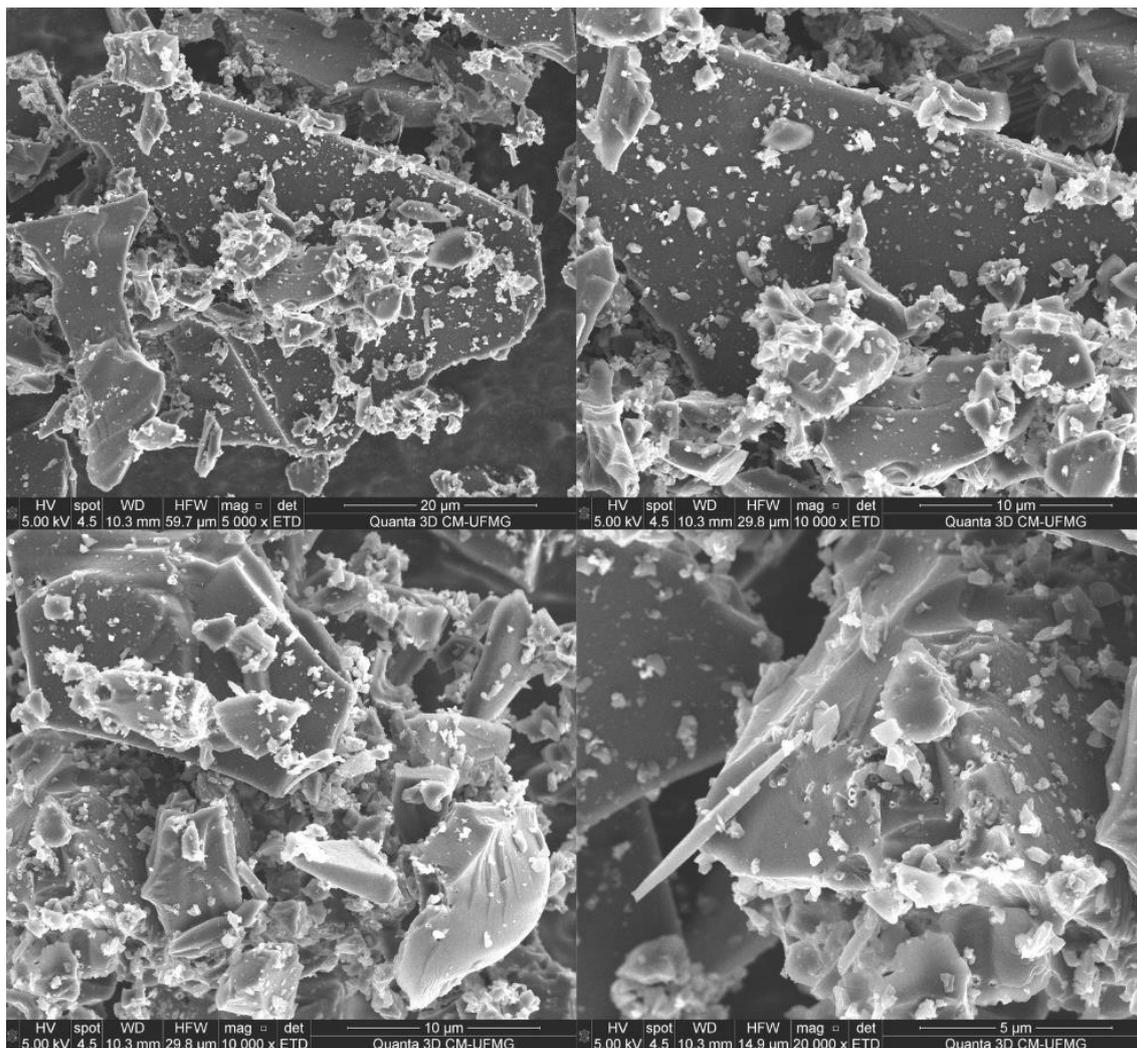


Figura 59 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

O material produzido usando carbonato de ferro como agente expansivo (Figura 60) apresentou como resultados, imagens semelhantes ao obtido por Ladeira et. al. (2019) contendo alguns aglomerados e algumas estruturas planas, os autores afirmaram que de acordo com seus resultados, o PET, utilizado como fonte de carbono, promoveu a formação de estruturas gráficas, com características equivalentes a grafeno multicamadas. Castro et. al. (2018) também utilizaram PET como precursor de carbono e obtiveram imagens de MEV semelhantes, com estruturas de alta rugosidade, porém não foram observadas estruturas planas representativas da organização estrutural. A morfologia do nanocompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (óxido de grafeno reduzido) obtido por Silva et. al. (2019) também é formada por grande quantidade de aglomerados na estrutura.

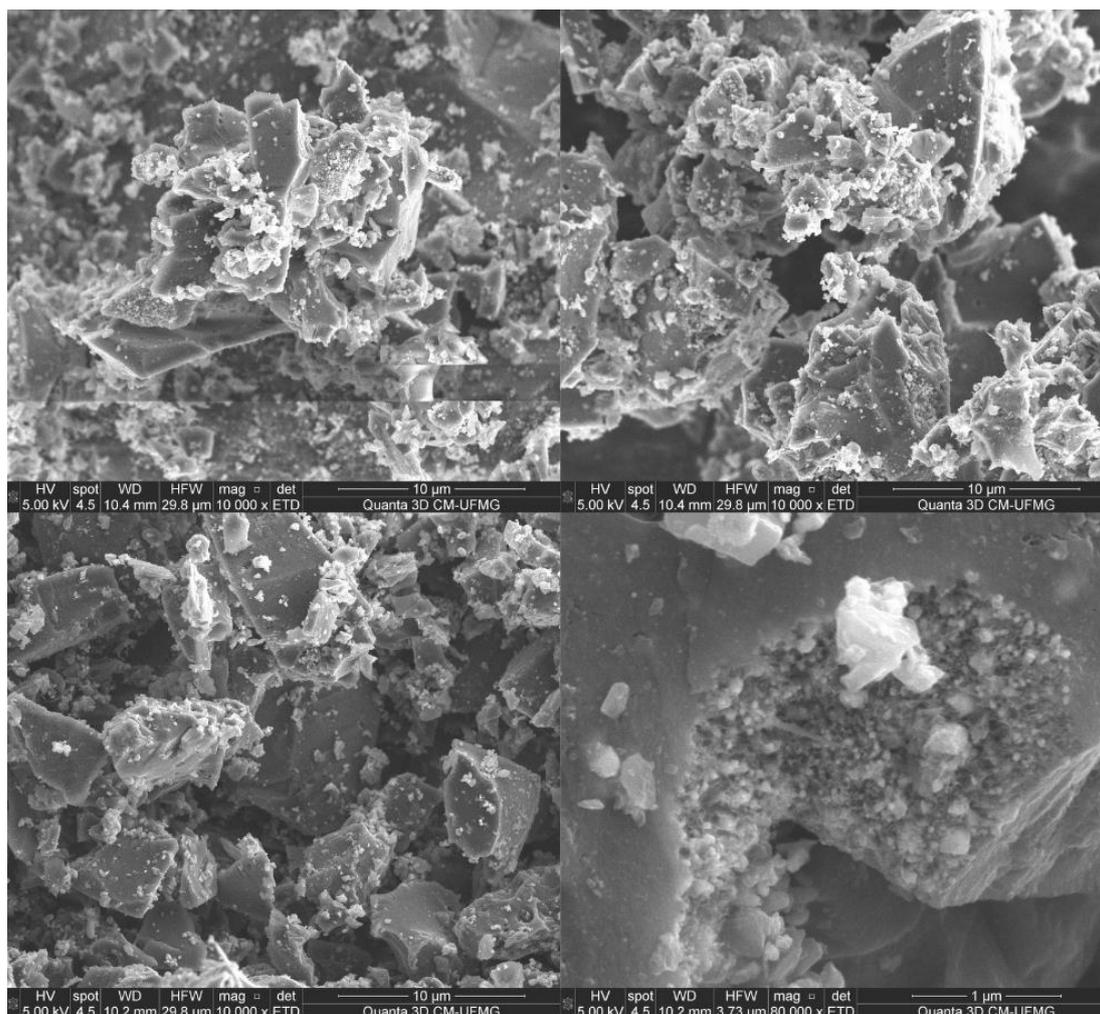


Figura 60 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Carbonato de Ferro antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise o material (Figura 61) apresentou ainda a presença de rugosidade e aglomerados na estrutura, porém também foram observadas algumas estruturas planas, e algumas esferas. Acredita-se que as esferas sejam referentes ao óxido de ferro presente na estrutura, uma vez que apresentam semelhança com as imagens de nanopartículas de óxido de ferro do trabalho de Assis et. al. (2017).

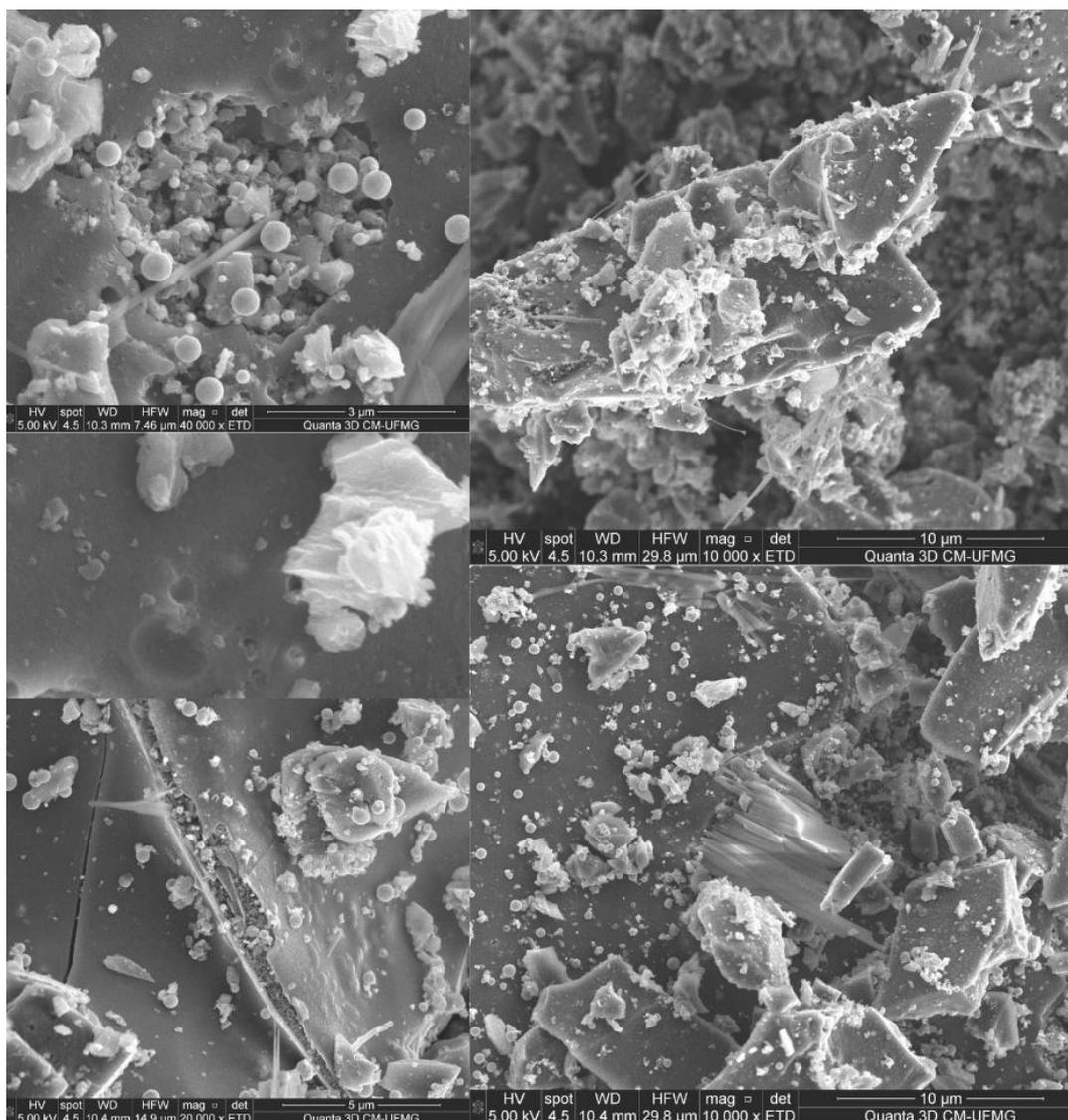


Figura 61 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Carbonato de Ferro após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

O material formado com carbonato de cobalto utilizado como agente expansivo (Figura 62) apresentou uma estrutura muito semelhante ao formado com carbonato de ferro, grande presença de aglomerados e poucas estruturas planas, indicando um material com pouca organização da estrutura morfológica.

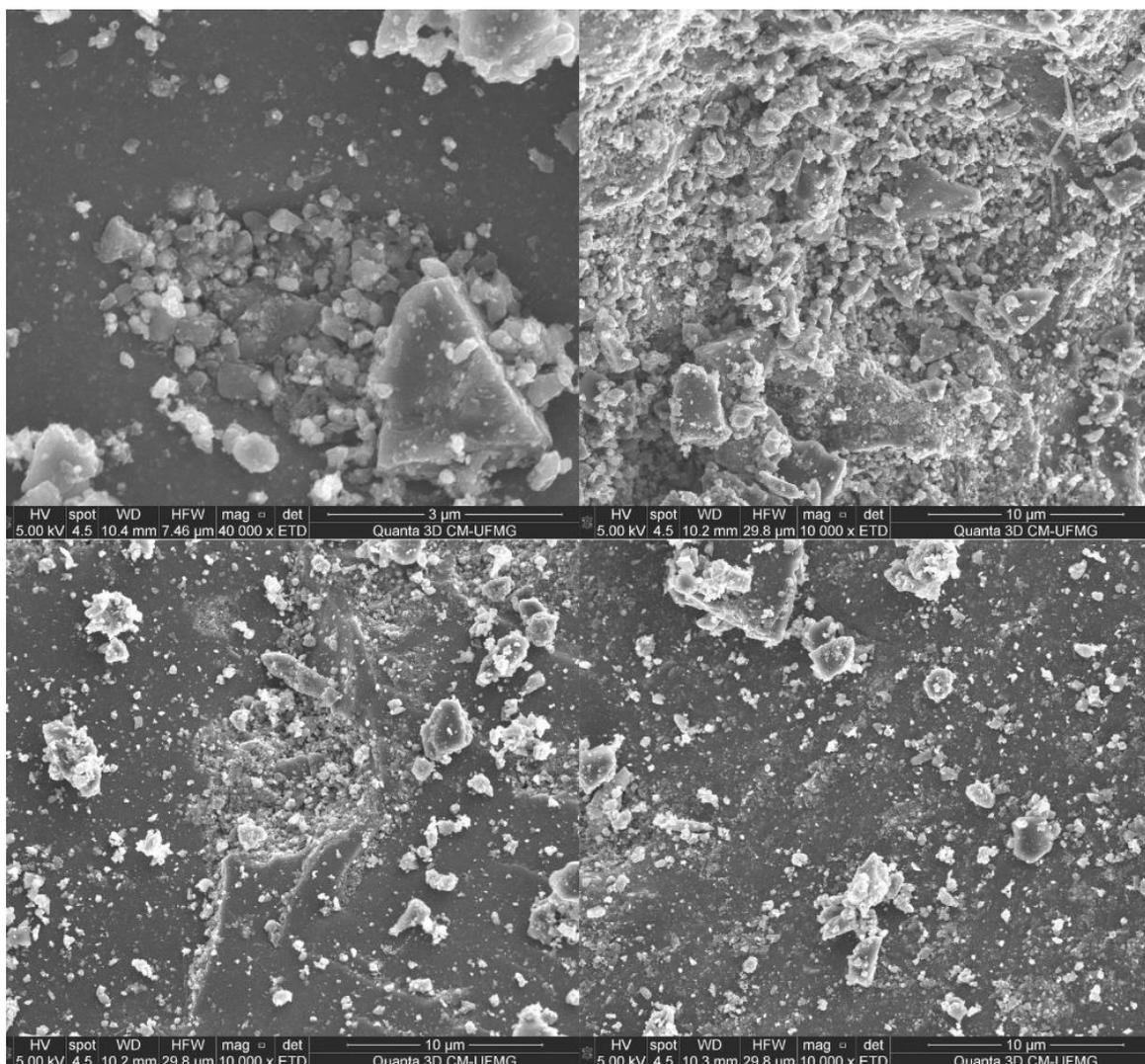


Figura 62 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + Carbonato de Cobalto antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Já a Figura 63 apresenta o mesmo material, após o tratamento térmico pós-pirólise, e a estrutura observada sofreu variações intensas. A estrutura apresenta grande quantidade de filetes semelhantes a agulhas e algumas esferas que podem ser cobalto. Nagaoka (2019) traz em seu trabalho imagens de MEV de um compósito formado entre nanopartículas de óxido de cobalto e óxido de grafeno reduzido. Tais imagens são semelhantes a bolhas envoltas por um plástico, e estas bolhas se assemelham às esferas obtidas na estrutura apresentada na Figura 63. O mesmo autor traz também uma imagem de MEV de uma estrutura de aerogel 3D utilizando os dois materiais que tem o mesmo padrão de um emaranhado de agulhas. Lehman *et. al.* (2011) traz imagens de MEV de nanotubos de carbono produzidos pela técnica CVD e a estrutura é muito semelhante ao que se observa no material obtido após o tratamento

térmico. O fato de cobalto ser um bom catalisador para estruturas de carbono levanta a possibilidade de que o aquecimento em altas temperaturas na presença de cobalto pode ter propiciado a formação de nanotubos de carbono.

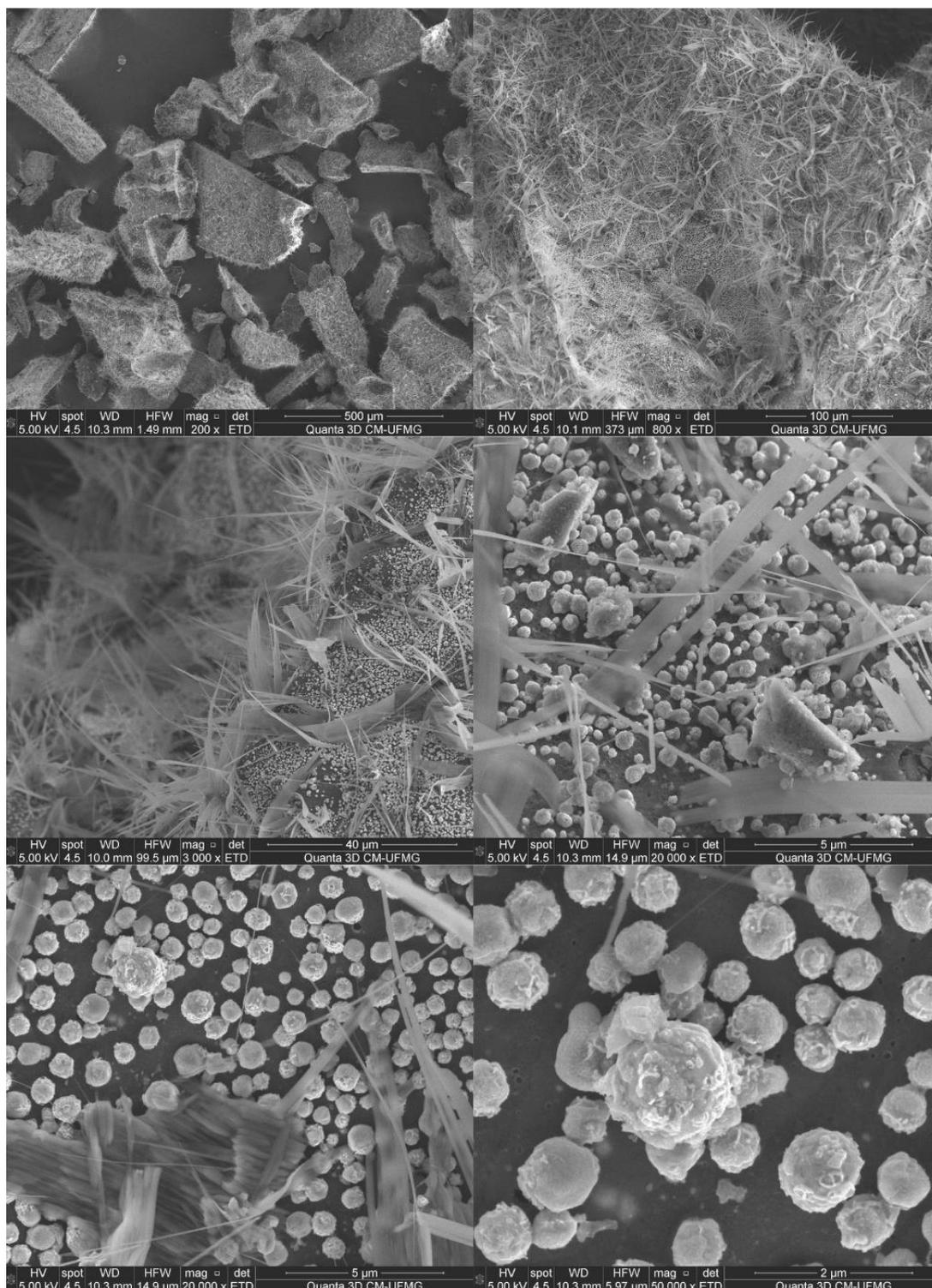


Figura 63 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + Carbonato de Cobalto após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 64 apresenta imagens do material formado com o uso de Oxalato de Ferro como agente expansivo. A estrutura formada apresenta partes planas e é possível em um destes planos observar linhas como ranhuras (círculo vermelho) que podem ser folhas de grafeno sobrepostas. Bhuyan *et. al.* (2016) apresenta em seu trabalho imagens de microscopia de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, e as imagens se assemelham um pouco, porém, no trabalho do autor aparentam estar mais separadas umas das outras.

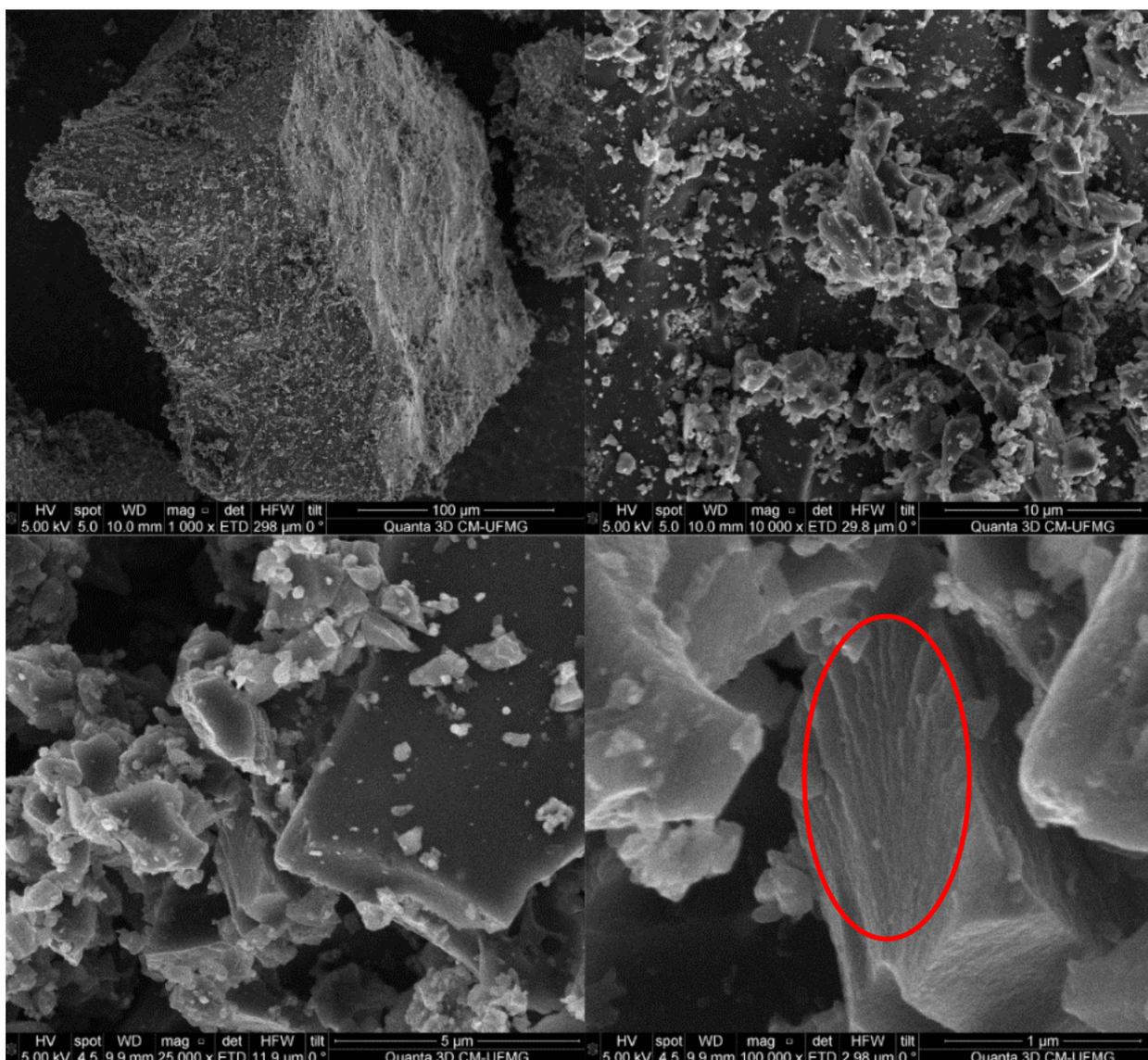


Figura 64 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Ferro antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise, o material aparenta ter passado por modificações em sua estrutura. Na Figura 65 é possível perceber marcas de

concavidades na estrutura (círculo vermelho), como se houvesse formação e rompimento de bolhas de gás na região, o que pode ter sido ocasionado pela presença de agente expansivo no material após a pirólise, que durante o aquecimento do tratamento térmico pós-pirólise liberou gases em sua decomposição, formando tais bolhas. Também é possível observar algumas folhas de grafeno empilhadas em uma das imagens (círculo azul), dando indícios de que o tratamento térmico pós-pirólise pode ter atuado de maneira positiva na organização da estrutura deste material.

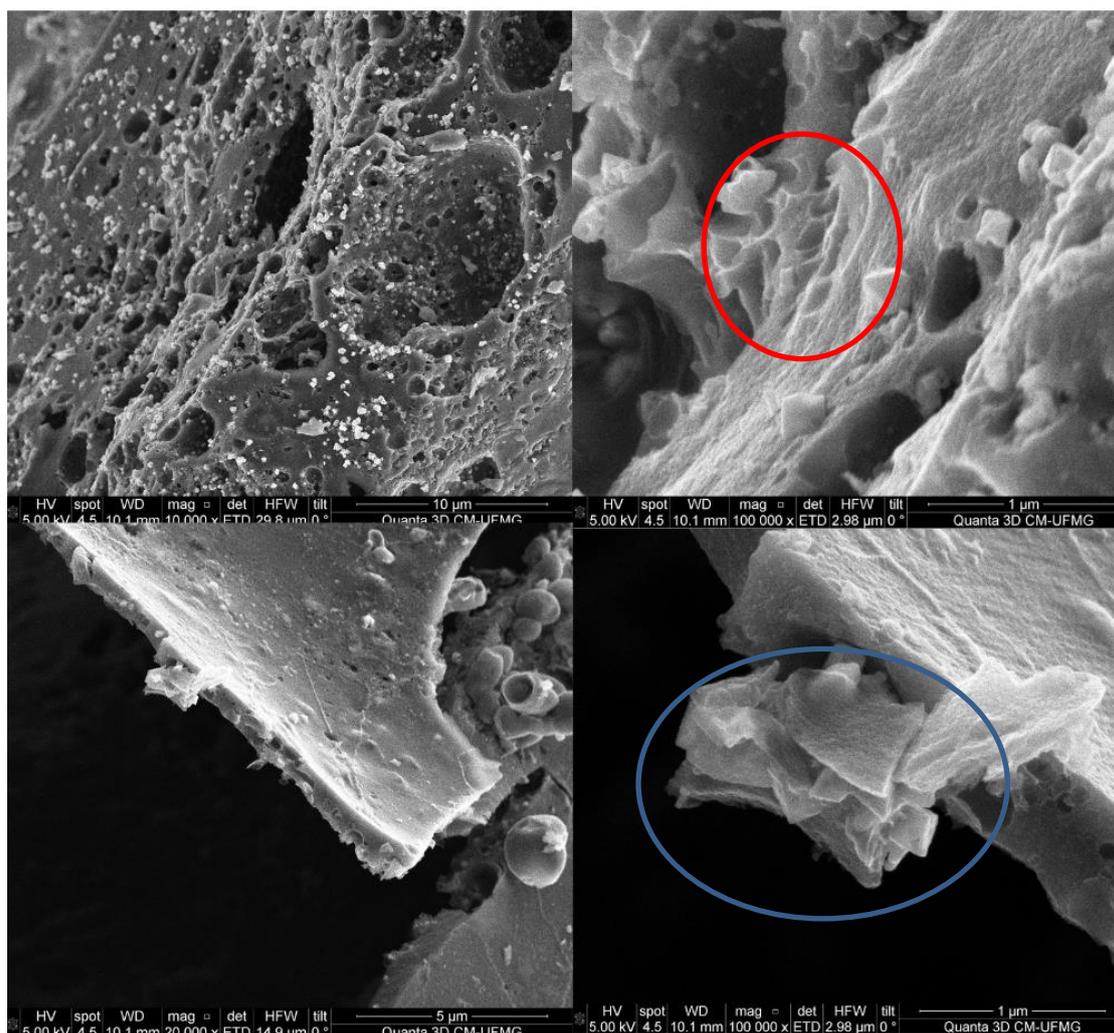


Figura 65 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + Oxalato de Ferro após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 66 apresenta o material formado com oxalato de cobalto como agente expansivo. A estrutura apresenta partes planas, apresentando aspecto de escamas, que podem ser possivelmente folhas de grafeno multicamadas.

Apresenta também regiões com muitas esferas que provavelmente são referentes ao cobalto da estrutura, da mesma forma que o material formado com carbonato de cobalto apresentou tais estruturas.

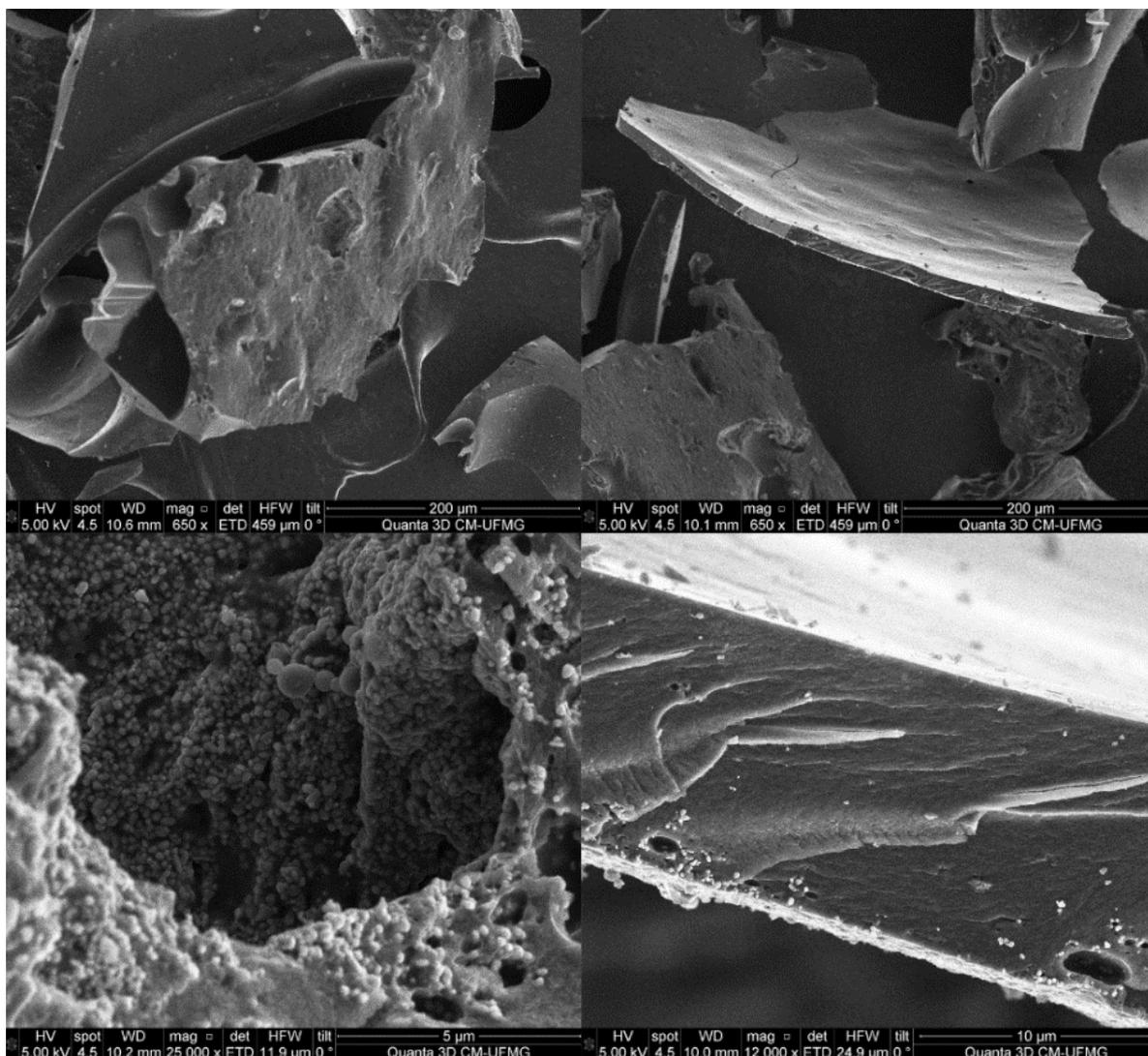


Figura 66 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Cobalto antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise, assim como no material formado por carbonato de cobalto após passar pelo tratamento, podem ser observados na Figura 67 filetes como agulhas, o que reforça a teoria de que o cobalto no tratamento térmico pós-pirólise catalisa uma reação de carbono, favorecendo o crescimento de nanotubos de carbono. Também há a presença de cristais que podem representar estruturas não organizadas de carbono.

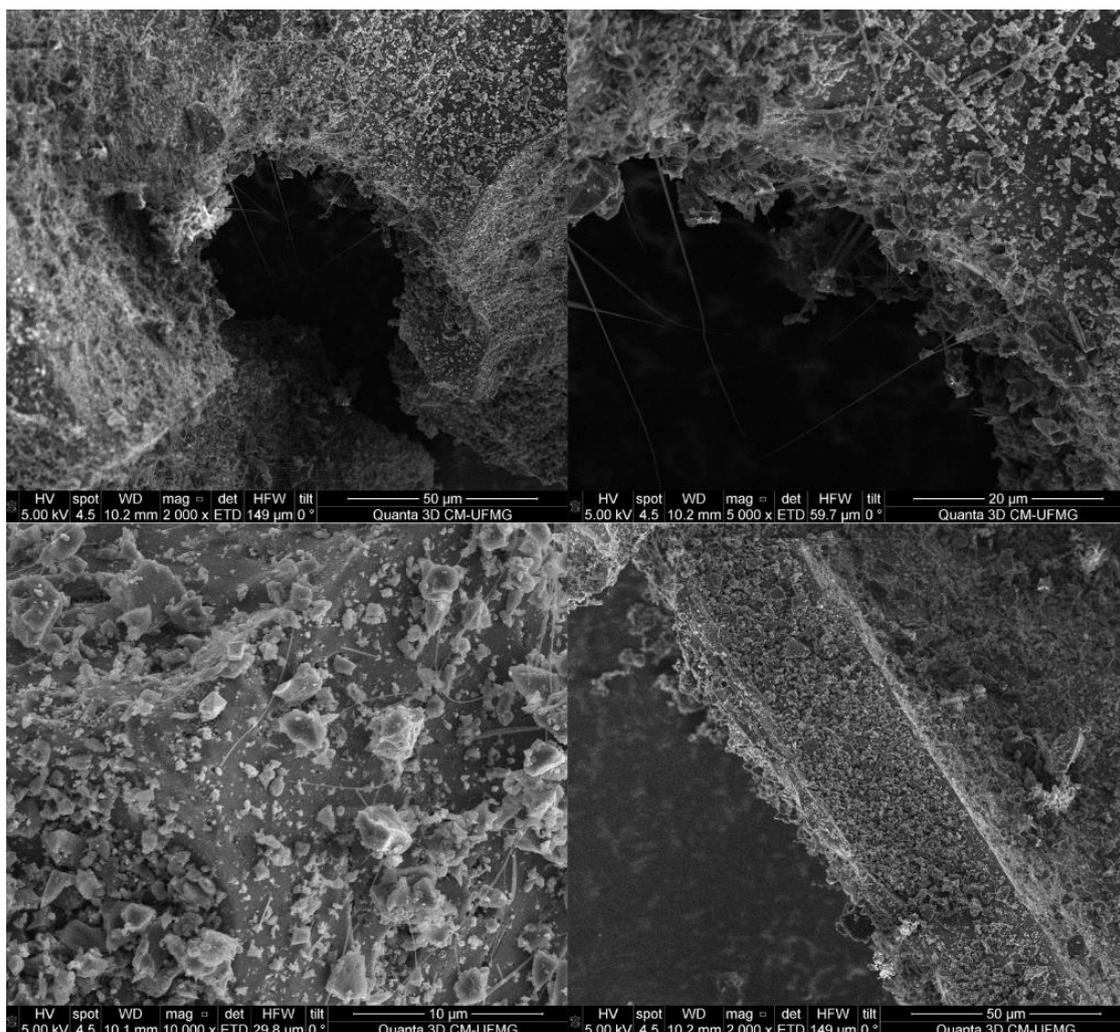


Figura 67 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Oxalato de Cobalto após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 68, no material formado utilizando ureia como agente expansivo, nota-se nitidamente a presença de folhas finas. As imagens se assemelham ao trabalho de Ladeira *et. al.* (2017) e também de Wakeland (2010), que também usou ureia como agente expansivo e obteve folhas finas como resultado.

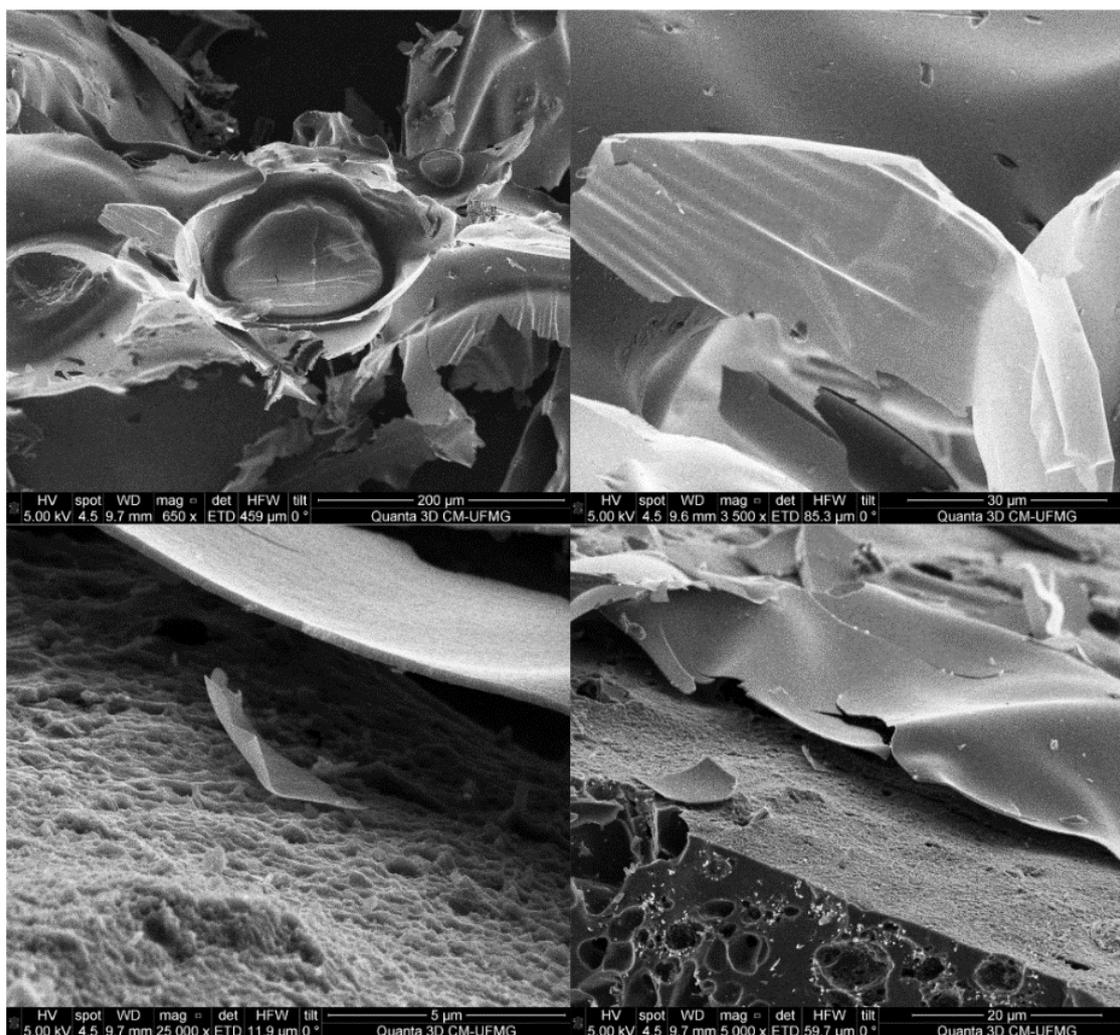


Figura 68 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Ureia antes do tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise, o material (Figura 69) permaneceu apresentando folhas finas e também estruturas onde aparentemente bolhas se estouraram na região, o que pode ser resultado da presença de agente expansivo no material, que se degradou e liberou gases de decomposição da ureia, durante o aquecimento do tratamento térmico pós-pirólise.

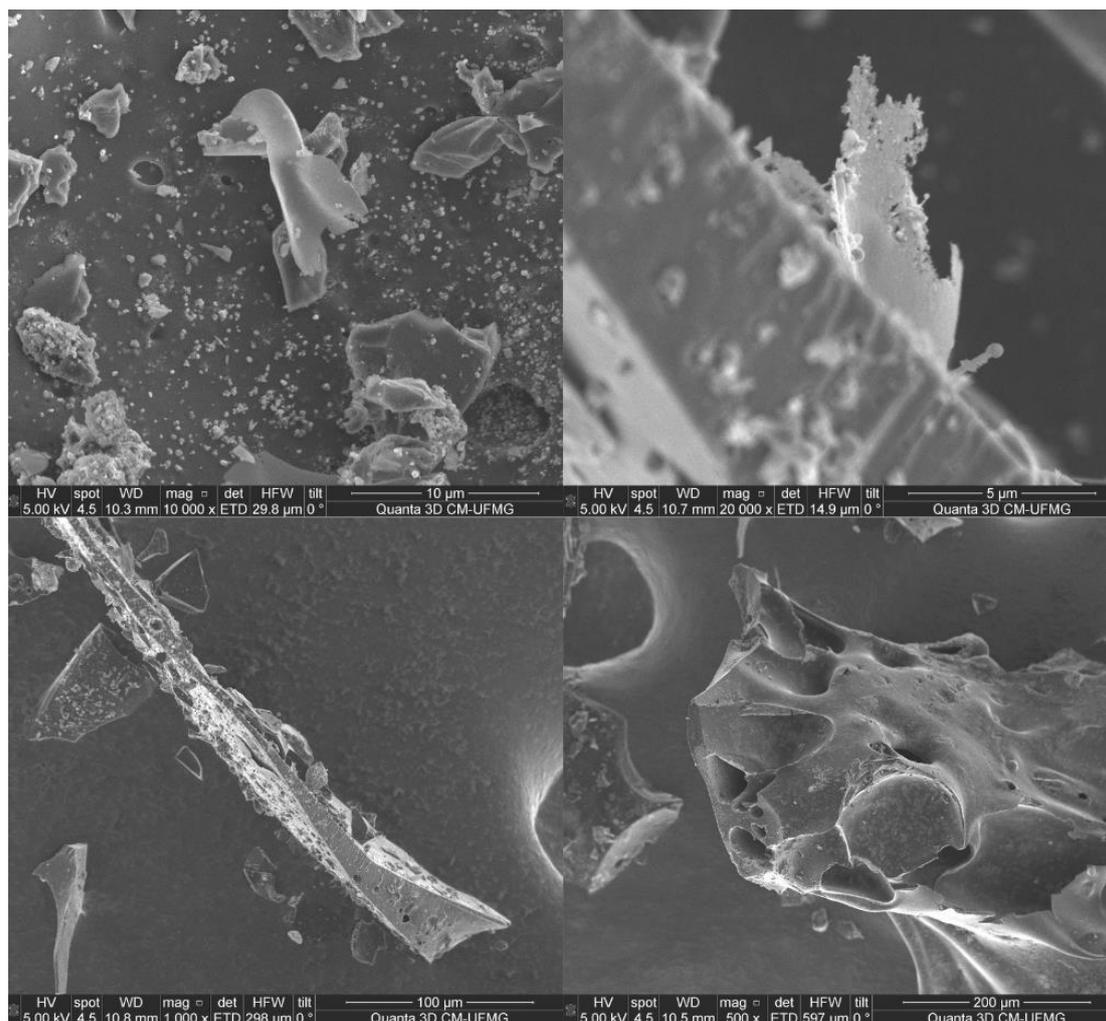


Figura 69 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Ureia após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

O material produzido com melamina como agente expansivo (Figura 70), apresentou folhas finas em sua estrutura e, assim como aquele produzido com ureia, apresentou indícios de ser um material semelhante ao grafeno de poucas camadas, com estrutura organizada, indicando grafitização.

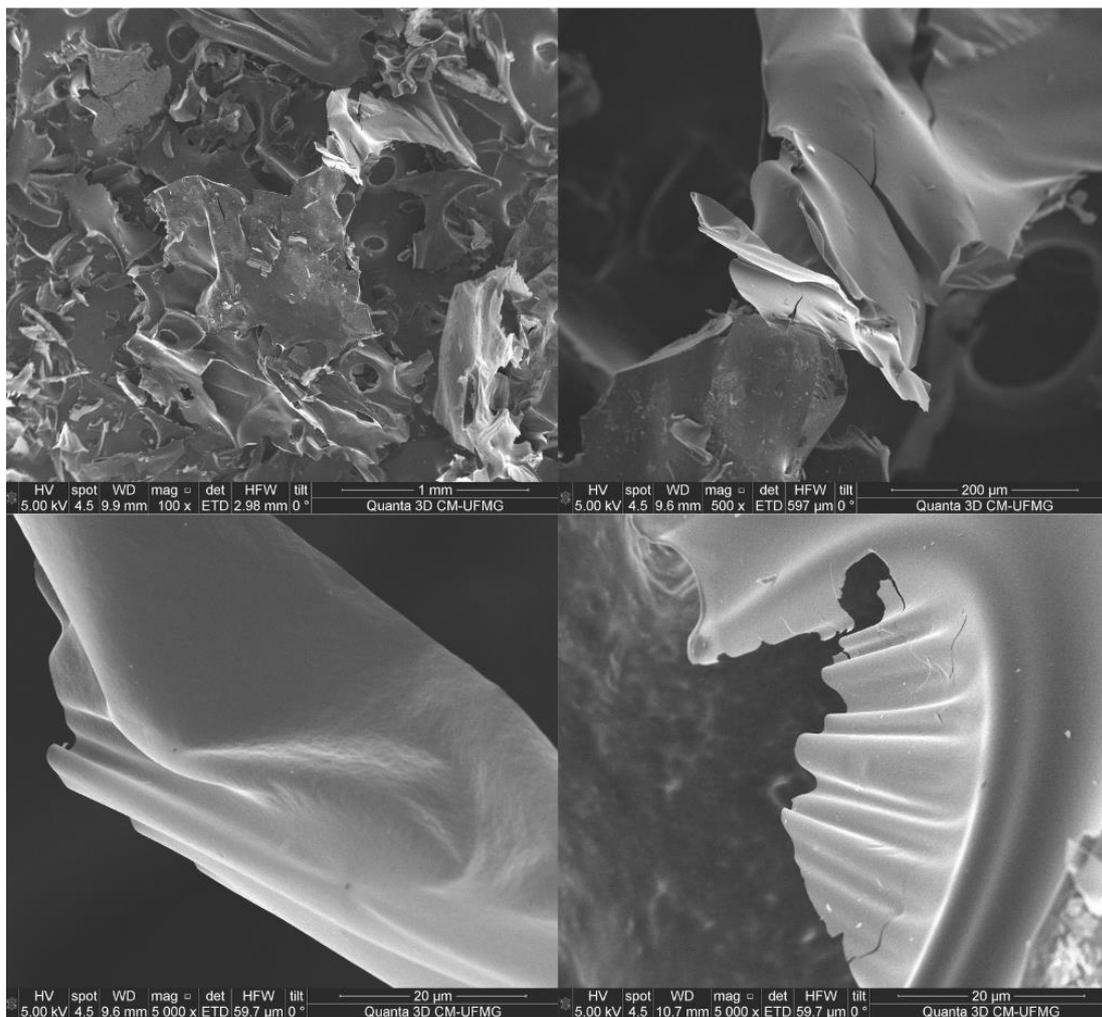


Figura 70 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + Melamina antes do tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise, o material, apresentado na Figura 71, permaneceu apresentando folhas finas, e também regiões com ranhuras, onde é possível propor que haja camadas sobrepostas de grafeno.

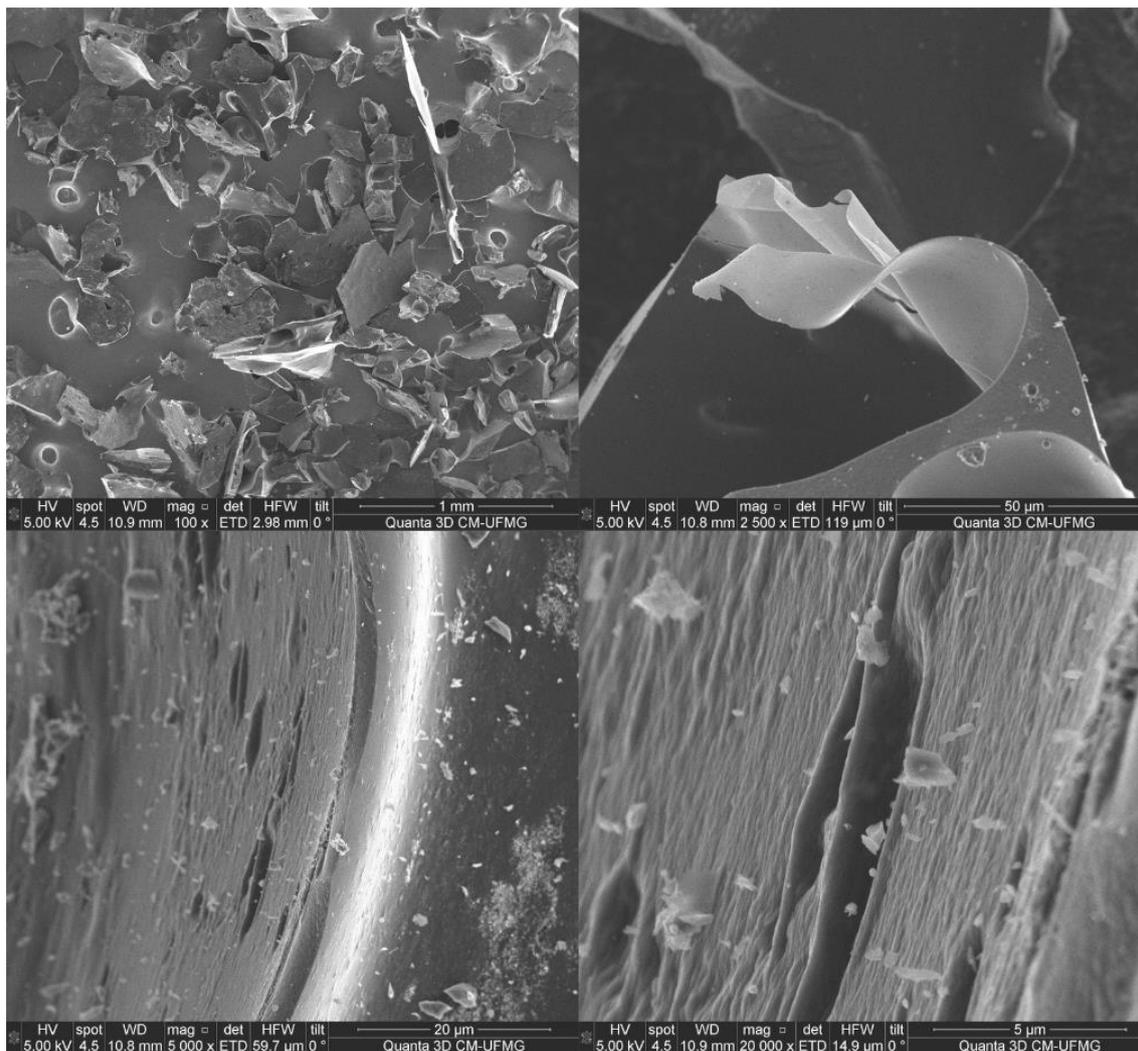


Figura 71 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + Melamina após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

O material formado com uso de cloreto de amônio como agente expansivo apresentou uma estrutura porosa, granular, com poucas partes planas, como visto na figura 72. O resultado foi diferente do esperado, pois de acordo com o trabalho de Ladeira et. al. (2017), esperava-se imagens próximas ao resultado dos materiais que foram preparados com ureia e com melamina, com estruturas mais planas e organizadas e folhas finas de grafeno.

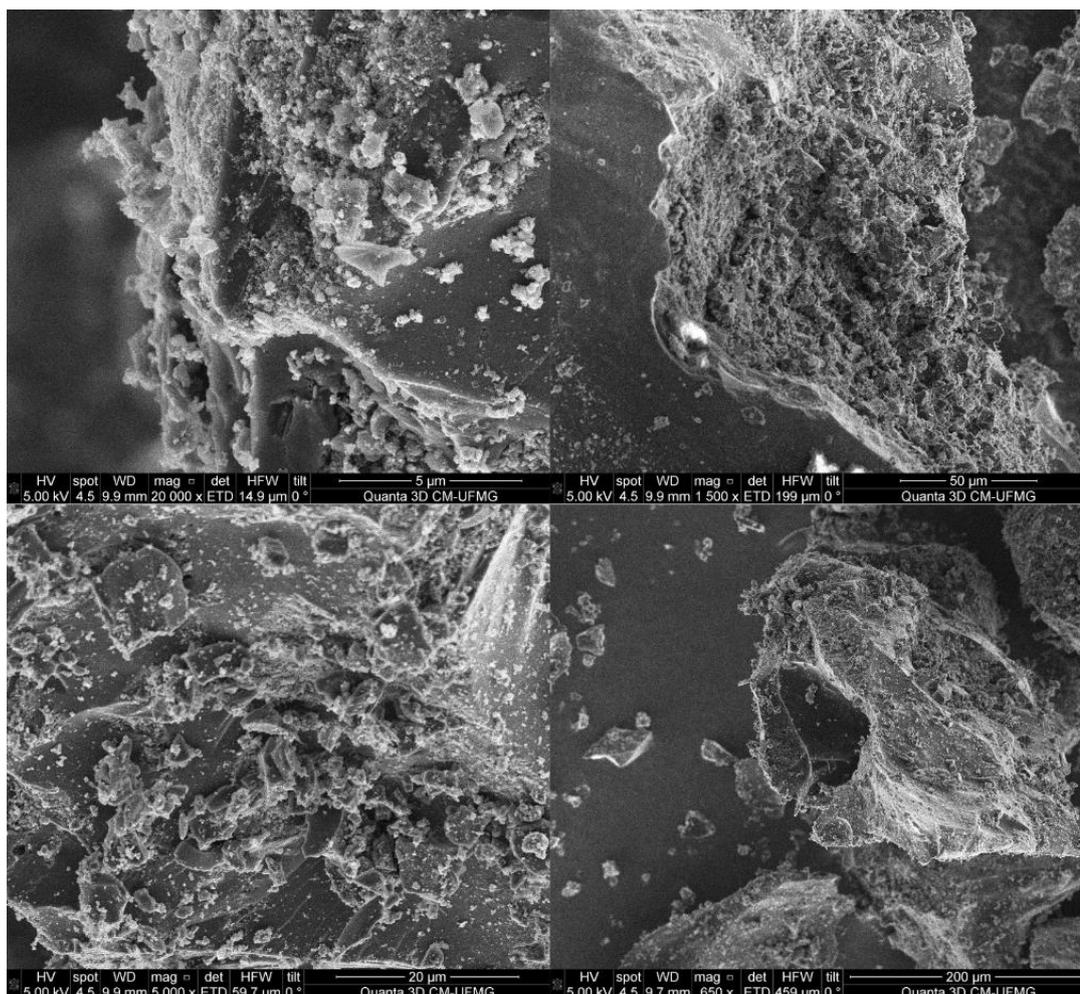


Figura 72 - Imagens de MEV do material pirolisado de PET + Cloreto de Amônio antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise, o material (Figura 73) apresentou algumas regiões com ranhuras, que podem ser sinal de folhas sobrepostas de grafeno, alguns filetes, e uma região bastante granular. Uma das imagens mostra algo semelhante a um aglomerado de espinhos, onde várias agulhas são formadas.

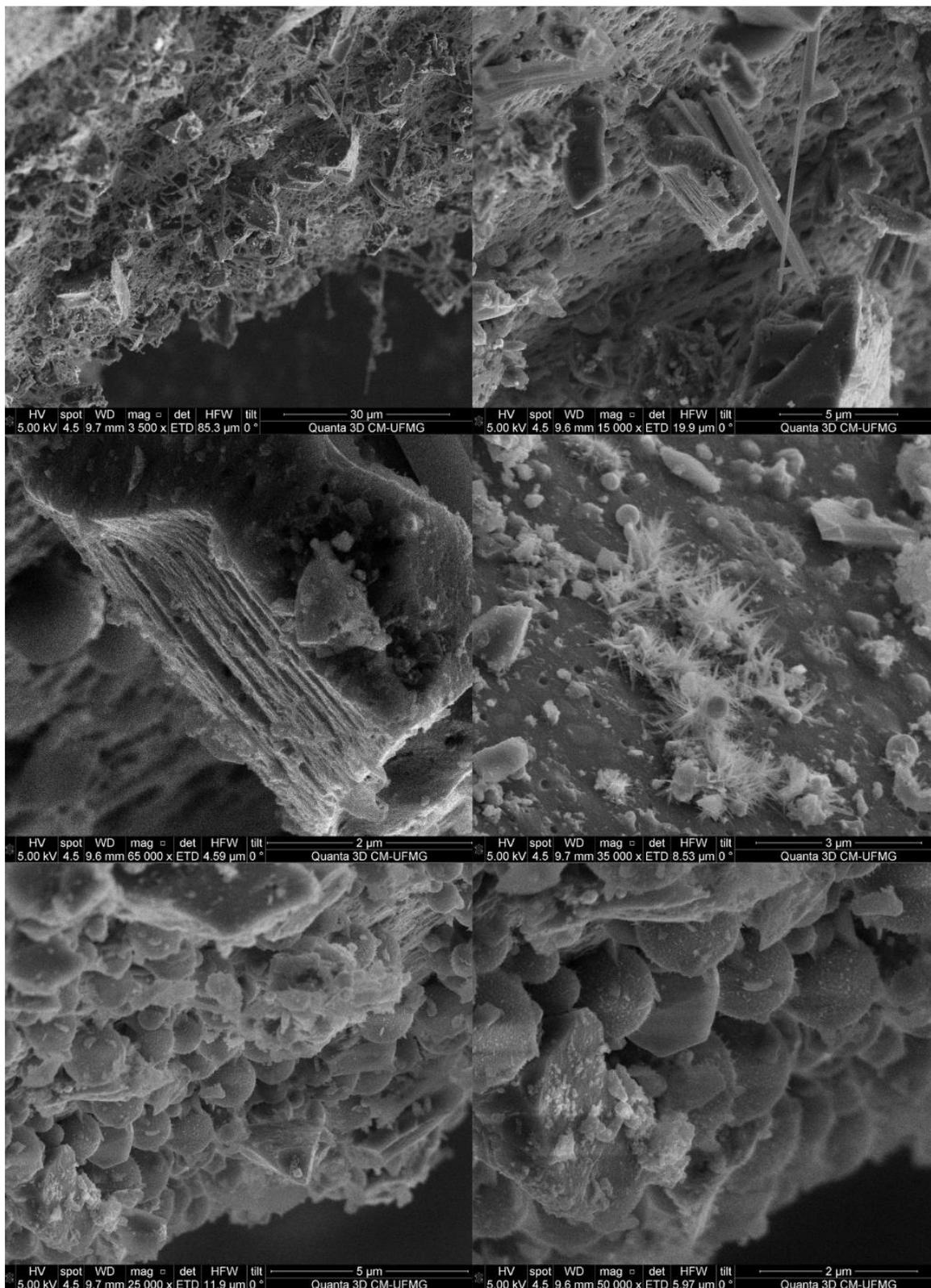


Figura 73 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + Cloreto de Amônio após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

O material produzido usando PET e MgO (Figura 74) como substrato de crescimento, apresentou estruturas porosas e granulares em que, ao se

aproximar, é possível observar a presença de lâminas finas, que se conformam de forma semelhante a flores, como rosas, em que as lâminas são as pétalas. O resultado se assemelha ao trabalho de Zahir *et. al.* (2019), que também observou tais estruturas características e realizou um processo de produção semelhante.

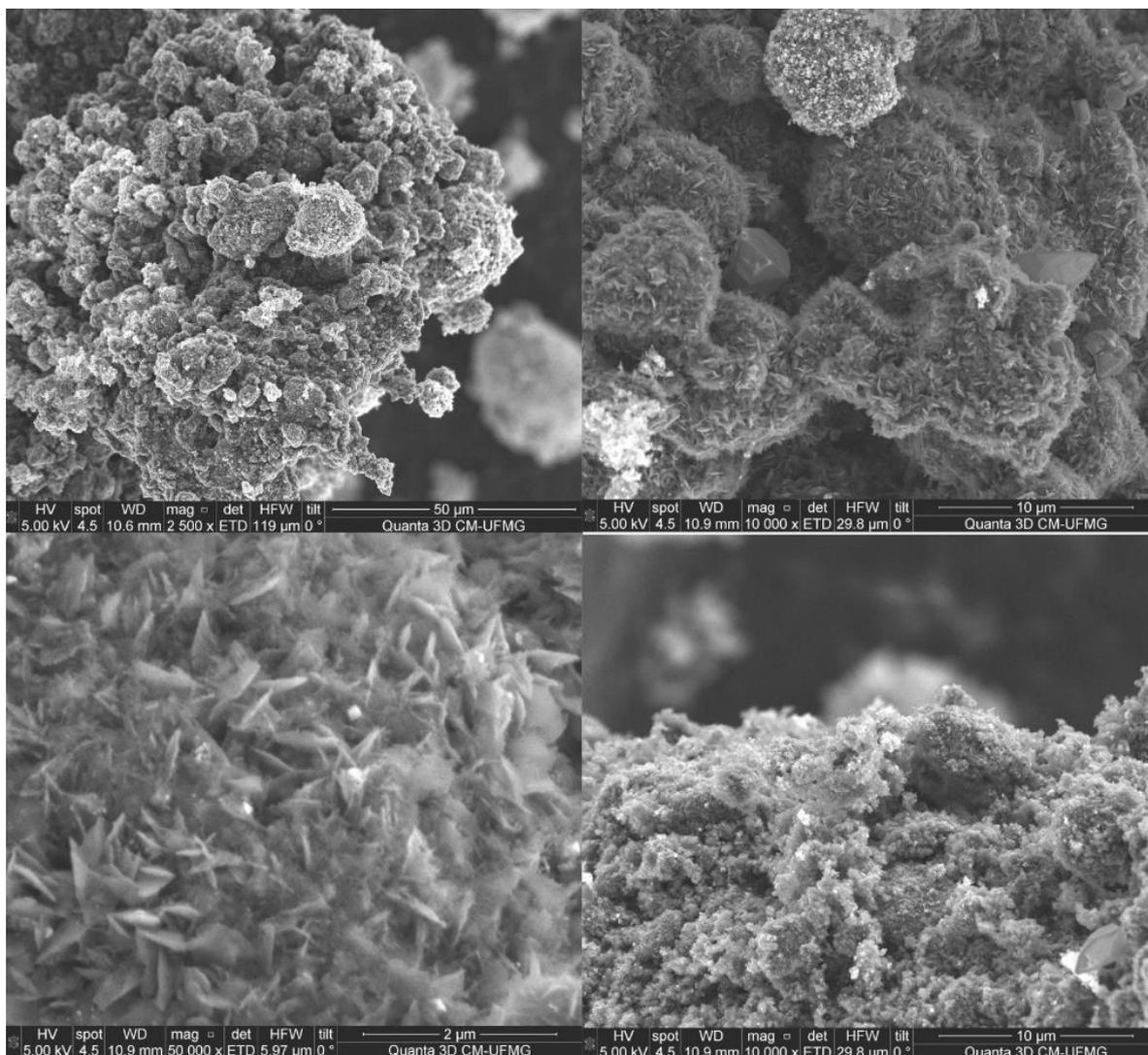


Figura 74 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + MgO antes do tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico pós-pirólise, como visto na Figura 75, ainda é possível observar a presença das lâminas, e a estrutura não sofreu notáveis modificações.

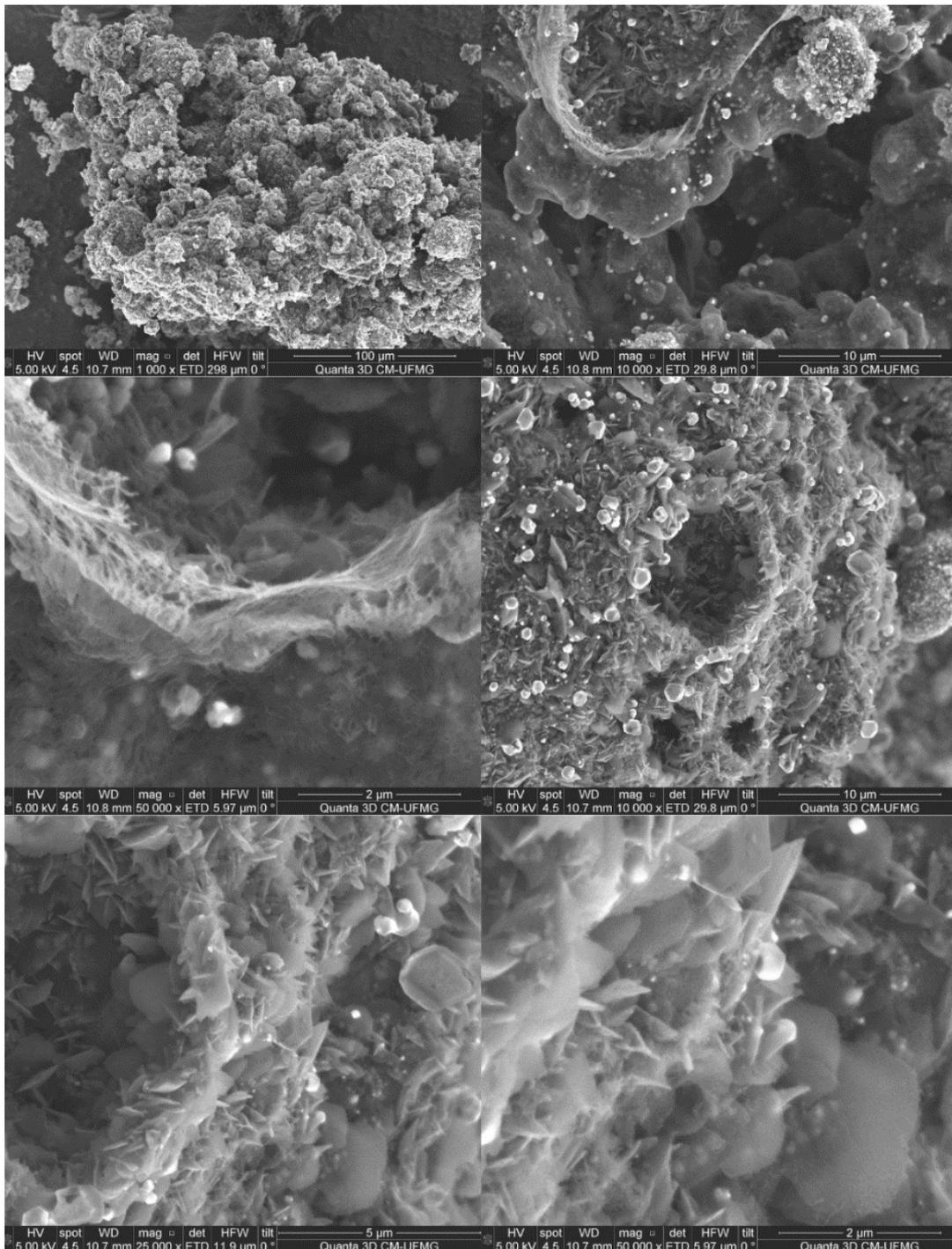


Figura 75 - Imagens de MEV do material pirolizado de PET + MgO após tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

5.6 Análise de condutividade elétrica

A análise de condutividade elétrica, realizada pelo método de quatro pontas, mostrou que os materiais antes do tratamento térmico pós-pirólise apresentavam condutividade variando em torno de 10^{-4} a 10^{-2} S.cm⁻¹. Dentre

estes, o que apresentou mais alta condutividade foi o material produzido com oxalato de cobalto como agente expansivo, com o valor de $0,0145 \text{ S.cm}^{-1}$.

Após o tratamento térmico pós-pirólise notou-se uma melhora expressiva na condutividade elétrica dos materiais, com resultados entre 10^{-2} e $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$. Os melhores resultados foram dos materiais produzidos com agente expansivo cloreto de amônio ($0,1741 \text{ S.cm}^{-1}$), oxalato de ferro ($0,1540 \text{ S.cm}^{-1}$), melamina ($0,1430 \text{ S.cm}^{-1}$) e oxalato de cobalto ($0,1348 \text{ S.cm}^{-1}$), respectivamente. Estes materiais foram selecionados a serem analisados em relação à sua área superficial específica. Ambos os resultados se apresentaram na faixa de materiais semicondutores apresentada no trabalho de Medeiros *et. al.* (2012).

As Figuras 76 e 77 apresentam os resultados das condutividades medidas dos materiais antes e após o tratamento térmico pós-pirólise, respectivamente. A figura 78 traz ambas as medidas, para efeito visual de comparação.

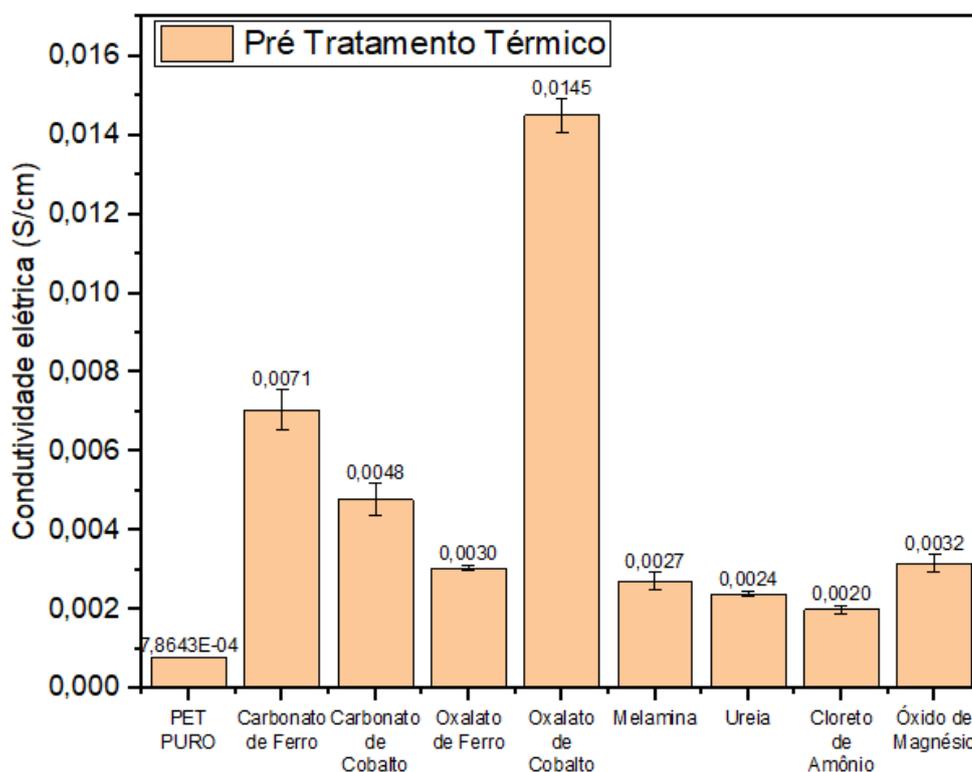


Figura 76 - Medidas de condutividade elétrica dos materiais analisados antes do tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

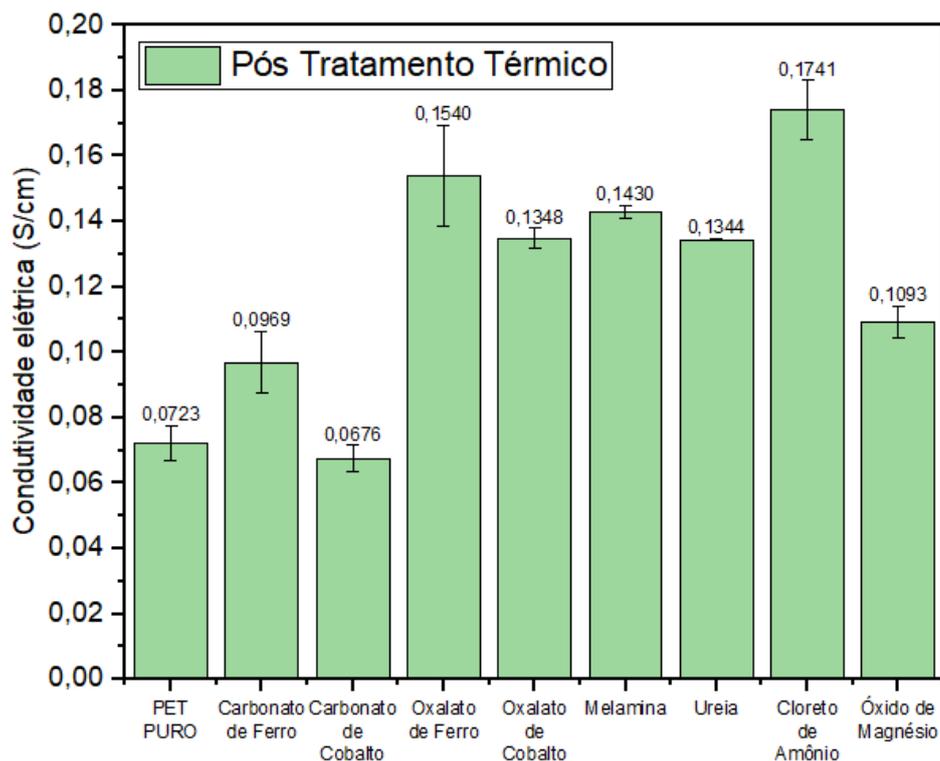


Figura 77 - Medidas de condutividade elétrica dos materiais analisados após tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

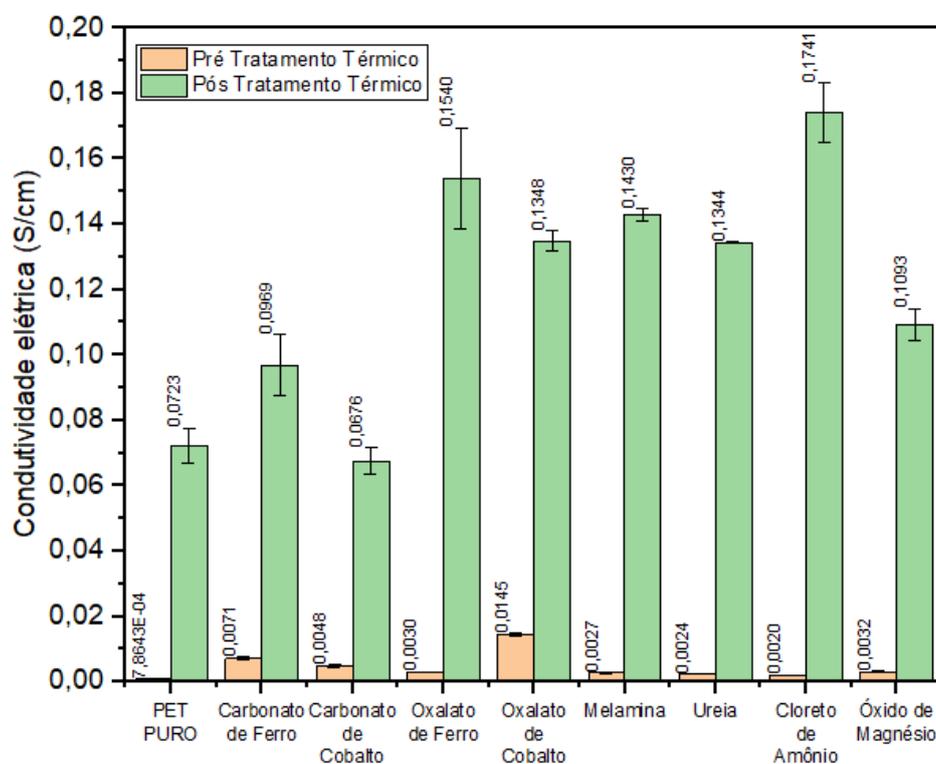


Figura 78 - Medidas de condutividade elétrica dos materiais analisados antes e após tratamento térmico pós-pirólise para efeito de comparação.
Fonte: Próprio autor.

A Figura 79 traz os valores, em porcentagem, de aumento da condutividade elétrica de cada material, após ser submetido ao tratamento térmico pós-pirólise. O material de PET puro foi o que apresentou melhora mais expressiva, uma vez que o material antes do tratamento foi o que apresentou mais baixa condutividade elétrica. O material com oxalato de cobalto apresentou o menor dentre os aumentos, pois antes do tratamento foi o que apresentou mais elevada condutividade elétrica. É visto que a porcentagem de aumento foi considerável, sendo a mínima em torno de 930% e a máxima quase 9200%. Este aumento da condutividade elétrica foi o melhor efeito positivo observado neste trabalho para a etapa de tratamento térmico pós-pirólise.

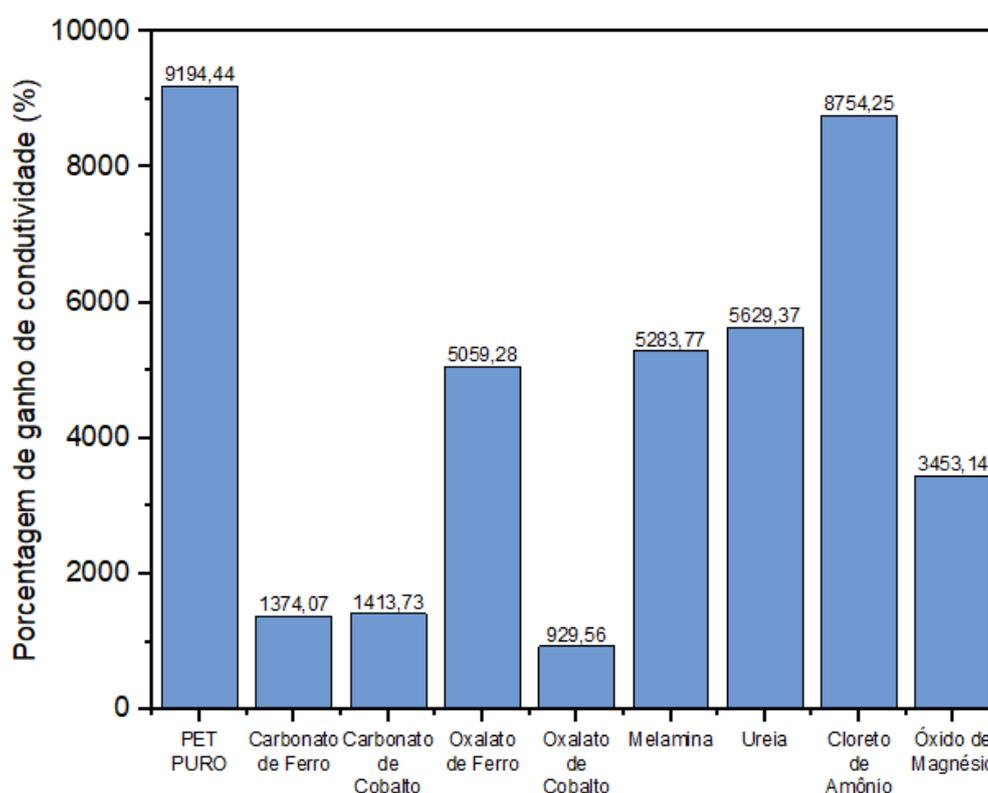


Figura 79 - Aumento percentual da condutividade elétrica dos materiais analisados após o tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

5.7 Análise por adsorção gasosa de N₂ – Método BET.

Os materiais analisados foram escolhidos por apresentarem maior valor de condutividade elétrica, e o material produzido com cloreto de amônio, apesar da alta condutividade, não foi selecionado por liberar ácido clorídrico em sua produção, o que pode ser uma causa de corrosão da tubulação, fator prejudicial ao processo. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da análise BET dos materiais avaliados.

Material Pirolisado	$A_{S, BET} [m^2.g^{-1}]$	$V_m [cm^3(STP).g^{-1}]$
PET+OxFe (Pós tratamento)	33,6660	7,7349
PET+OxCo (Pós tratamento)	14,4330	3,3161
PET+Melamina (Pós tratamento)	3,8324	0,8805

Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos representam baixa área superficial específica, quando comparados com a do grafeno ($2600 m^2.g^{-1}$), e dos nanotubos de carbono ($1300 m^2.g^{-1}$), porém, foram obtidos valores próximos à área superficial do grafite ($10 m^2.g^{-1}$) (SEGUNDO e VILAR, 2016). Uma hipótese levantada é a de que o tratamento térmico pós-pirólise pode ter causado redução da área superficial específica, visto que os materiais sintetizados pelo mesmo processo por Ladeira *et. al.* (2017), sem tratamento térmico, apresentaram resultados aproximadamente 10 vezes maiores. Para aumento da área superficial específica destes materiais, processos adicionais de esfoliação são necessários, para melhoria desta propriedade.

5.8 Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo – aplicação como supercapacitor.

A análise de voltametria cíclica resultou em gráficos com perfis semelhantes ao apresentado por Dubal *et. al.* (2015) em seu trabalho (Figura 7), por apresentar um perfil retangular, típico de supercapacitores segundo os autores. Os gráficos são apresentados na Figura 80 em diferentes escalas (a) mas com maior detalhamento, e na mesma escala (b) para efeitos comparativos.

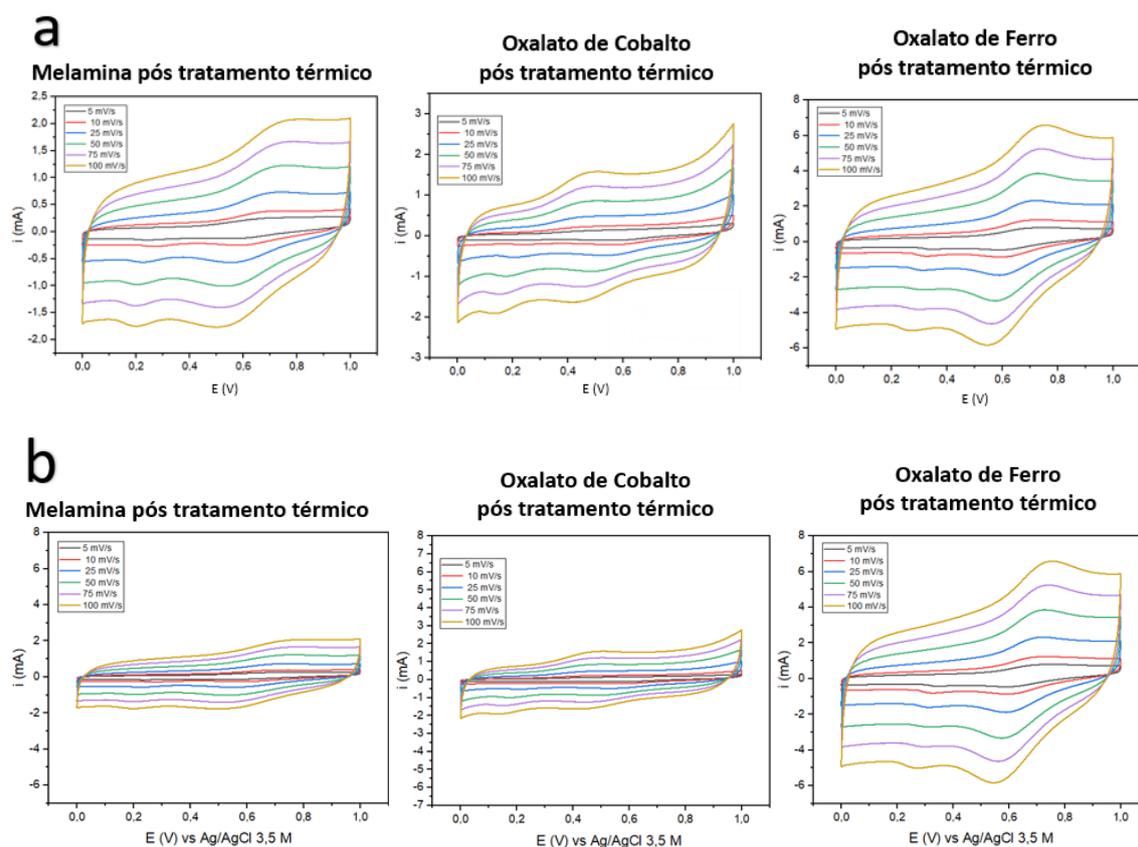


Figura 80 - Gráficos de Voltametria Cíclica para os materiais produzidos com Melamina, Oxalato de Ferro e Oxalato de Cobalto pós tratamento térmico pós-pirólise: a) em diferentes escalas; b) na mesma escala.

Fonte: Próprio autor.

Apesar do perfil retangular, é possível observar a presença de picos de corrente, em especial no material produzido com oxalato de ferro, que também é o que apresenta maior intensidade de corrente para uma mesma janela de potencial, o que é evidenciado na Figura 80 – b, indicando que o material possui maior capacitância dentre os estudados. A presença de tais picos, pode ser devida à presença de ferro na estrutura do material, indicando um ponto de oxidação na carga e um de redução na descarga, promovido pela presença do de ferro, que pode contribuir para as propriedades eletroquímicas do material. Os outros materiais apresentam picos, porém de menor expressividade, especialmente quando comparados em mesma escala do material com oxalato de ferro.

Os resultados da análise de carga e descarga são evidenciados nas Figuras 81, 82 e 83 e Tabelas 4, 5 e 6.

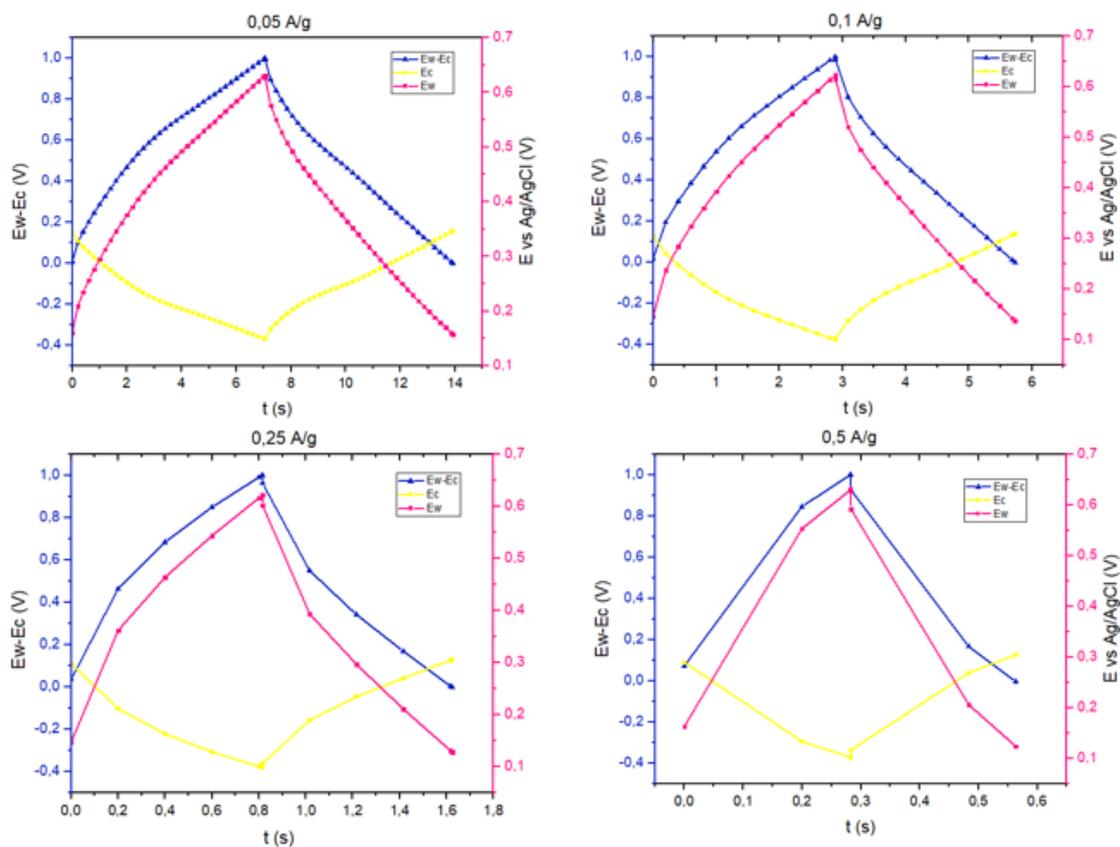


Figura 81 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com melamina, pós tratamento térmico pós-pirólise.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Resultados da análise de Carga e Descarga dos para o material produzido com melamina, pós tratamento térmico pós-pirólise.

Densidade de Corrente ($A \cdot g^{-1}$)	Capacitância ($F \cdot g^{-1}$)	Eficiência de Coulomb ϵ (%)	Eficiência energética E (%)	Densidade de Potência ($W \cdot g^{-1}$)
0,05	0,29	97,30	66,0	0,021
0,1	0,24	98,27	63,7	0,040
0,25	0,17	97,56	63,4	0,097
0,5	0,13	100,00	69,0	0,207

Fonte: Próprio autor

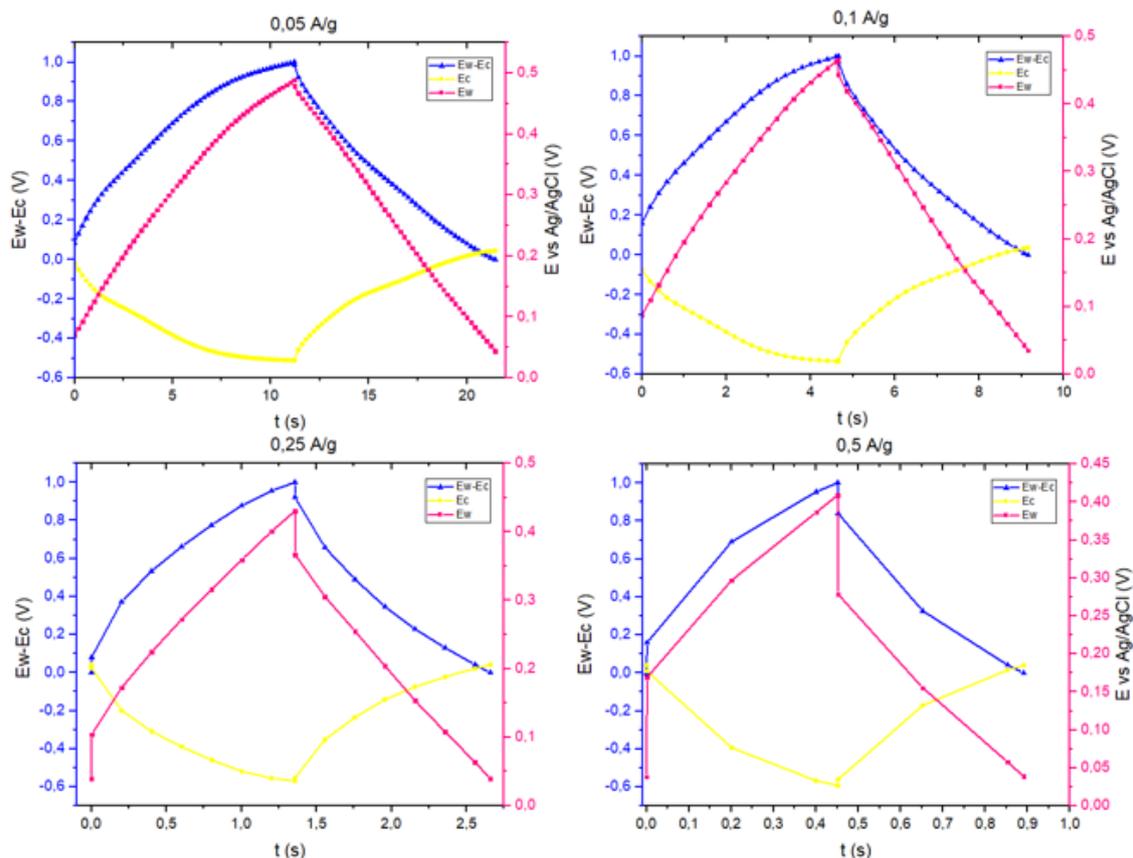


Figura 82 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com oxalato de cobalto, pós tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Resultados da análise de Carga e Descarga do material produzido com oxalato de cobalto, pós tratamento térmico pós-pirólise.

Densidade de Corrente ($A.g^{-1}$)	Capacitância ($F.g^{-1}$)	Eficiência de Coulomb ϵ (%)	Eficiência energética E (%)	Densidade de Potência ($W.g^{-1}$)
0,05	0,42	91,35	52,9	0,020
0,1	0,34	96,35	53,6	0,038
0,25	0,28	112,07	54,9	0,090
0,5	0,22	97,78	51,5	0,175

Fonte: Próprio autor

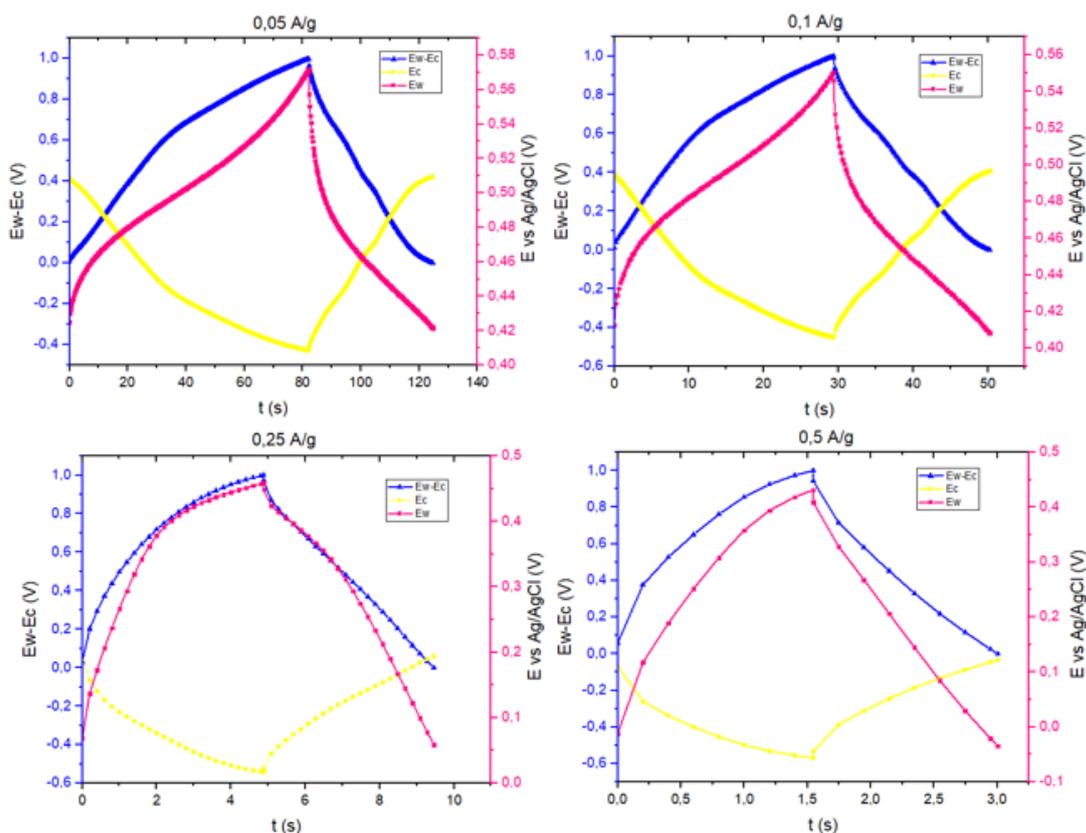


Figura 83 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com oxalato de ferro, pós tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Resultados da análise de Carga e Descarga do material produzido com oxalato de ferro, pós tratamento térmico pós-pirólise.

Densidade de Corrente ($A.g^{-1}$)	Capacitância ($F.g^{-1}$)	Eficiência de Coulomb ϵ (%)	Eficiência energética E (%)	Densidade de Potência ($W.g^{-1}$)
0,05	1,70	51,92	33,0	0,020
0,1	1,73	71,32	45,2	0,041
0,25	1,11	93,81	60,4	0,115
0,5	0,65	94,81	54,5	0,199

Fonte: Próprio autor

Os perfis apresentados de carga e descarga são próximos de linear, típico de supercapacitores. Existem alguns picos, assim como na análise de voltametria cíclica, indicadores de reações de oxidação e redução. Os melhores resultados de capacitância obtidos foram para o material preparado com oxalato de ferro, porém os valores ainda não são suficientemente altos para ser considerado um supercapacitor.

De acordo com Oliveira *et. al.* (2018), a eficiência coulômbica deve estar acima de 95% e a energética dos 70% para aplicações práticas, o material

produzido com melamina foi o que obteve melhores resultados em relação a tais eficiências, em especial por ter tempos de carga e descarga semelhantes. A eficiência coulômbica é reflexo direto do consumo de corrente por processos de degradação da célula e é obtida pela razão entre os intervalos de tempo de descarga e carga de um ciclo galvanostático, enquanto a eficiência energética quantifica a energia consumida pela resistência interna do dispositivo e pode ser calculada pela razão entre as áreas das curvas de potencial versus tempo das etapas de descarga e carga. Em relação à densidade de potência, que representa a taxa de entrega de energia do supercapacitor, os materiais com melamina e com oxalato de ferro apresentaram melhores resultados, próximo a $0,2 \text{ W.g}^{-1}$. Os autores supracitados obtiveram valores próximos de $0,3 \text{ W.g}^{-1}$ para uma janela de 0 a 1,5 V.

Visto que os valores de área superficial específica dos materiais são baixos, foi levantada a hipótese de que o processo de tratamento térmico pós-irólise poderia ter reduzido o valor de tal área, e por isso os materiais pré-tratamento com Oxalato de Ferro, devido ao melhor resultado, e com Melamina, por não conter outros materiais na estrutura, foram testados nos mesmos processos, voltametria cíclica e carga e descarga. As Figuras 84 e 85 e Tabelas 7 e 8 mostram os resultados obtidos na análise de carga e descarga.

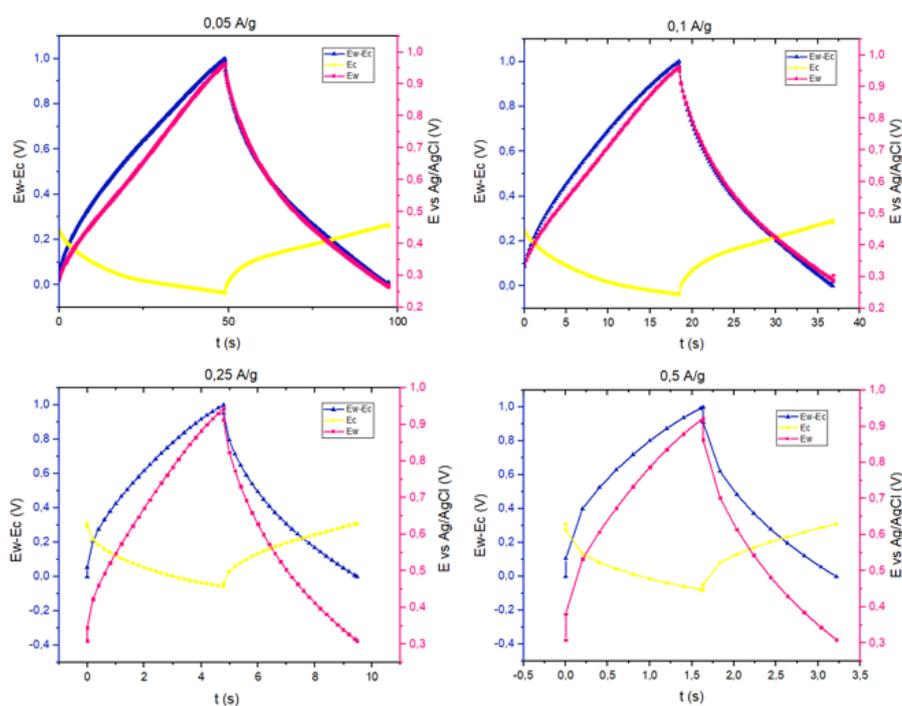


Figura 84 - Resultados da análise de Carga e Descarga do material produzido com melamina, pré tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Resultados da análise de Carga e Descarga dos para o material produzido com melamina, pré tratamento térmico pós-pirólise.

Densidade de Corrente (A.g⁻¹)	Capacitância (F.g⁻¹)	Eficiência de Coulomb ϵ (%)	Eficiência energética E (%)	Densidade de Potência (W.g⁻¹)
0,05	1,65	98,61	53,9	0,017
0,1	1,22	99,39	52,3	0,033
0,25	0,85	98,14	49,5	0,083
0,5	0,62	96,93	46,2	0,164

Fonte: Próprio autor

O material que não passou pelo tratamento térmico pós-pirólise apresentou maiores valores de capacitância em relação ao que passou, valores em torno de cinco vezes maiores. A eficiência de Coulomb não variou muito nesta comparação, porém a eficiência energética foi menor no material sem tratamento, assim como as densidades de potência. Tais dados apontam para a hipótese de que o tratamento térmico pós-pirólise pode ter reduzido a área superficial específica do material, reduzindo sua capacitância, mesmo diante da promoção de aumento da condutividade elétrica. Sendo assim, o fator área superficial específica é mais importante para o aumento da capacitância de um material do que sua condutividade elétrica. Não foram observadas variações tão significativas para o material produzido com oxalato de ferro, foram encontrados valores de capacitância um pouco maiores, porém ainda próximos em relação ao material tratado termicamente. Os resultados são visualizados na Figura 85 e na Tabela 8.

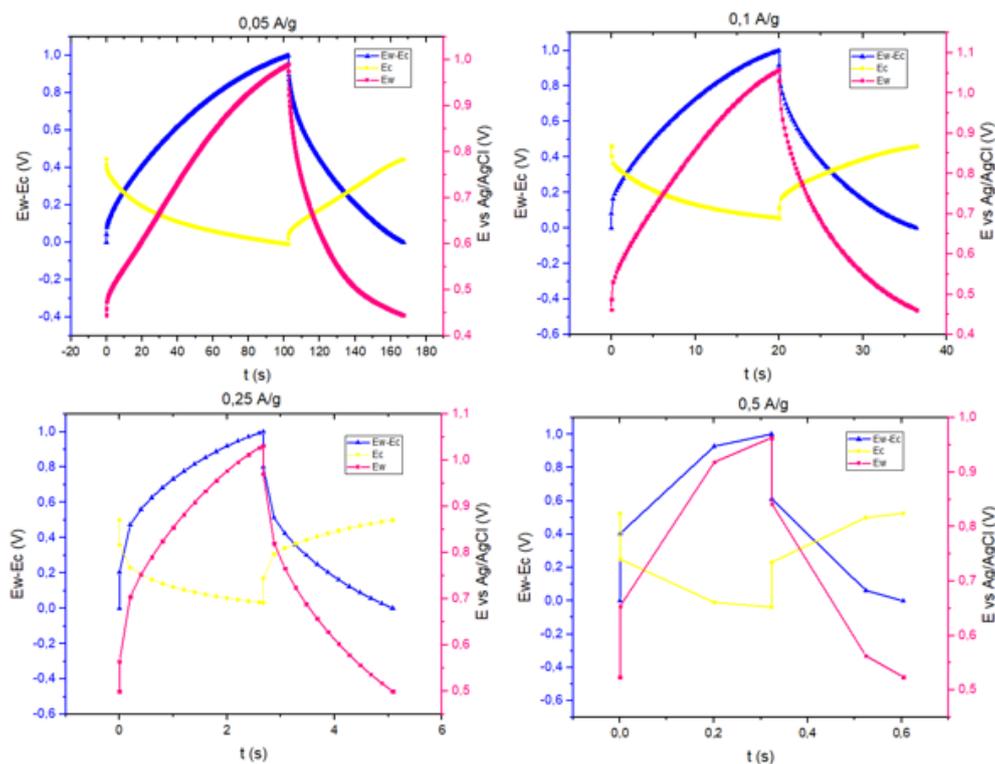


Figura 85 - Gráficos de análise de carga e descarga nas densidades de correntes de 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 A/g para o material produzido com oxalato de ferro, pré tratamento térmico pós-pirólise.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Resultados da análise de Carga e Descarga dos para o material produzido com oxalato de ferro, pré tratamento térmico pós-pirólise.

Densidade de Corrente ($A.g^{-1}$)	Capacitância ($F.g^{-1}$)	Eficiência de Coulomb ε (%)	Eficiência energética E (%)	Densidade de Potência ($W.g^{-1}$)
0,05	2,17	63,01	29,0	0,015
0,1	1,09	81,90	33,4	0,028
0,25	0,46	90,64	28,5	0,060
0,5	0,19	87,50	27,8	0,125

Fonte: Próprio autor

A Figura 86 apresenta os gráficos de Voltametria cíclica dos materiais. O material com melamina apresentou perfil semelhante ao de supercapacitor, porém não tão retangular, como o material tratado termicamente, sem a presença de picos e com intensidades de correntes maiores alcançadas, em relação ao mesmo material após o tratamento térmico pós-pirólise. A ausência dos picos no material anterior ao tratamento térmico, induz ao pensamento de que pode ter havido contaminação do material que foi tratado, apesar de todos os cuidados tomados no processo. O material tratado termicamente apresenta grupos funcionais, responsáveis pela presença dos picos. O material com oxalato de ferro apresentou um gráfico um pouco diferente em relação ao mesmo

material após o tratamento térmico pós-pirólise, com menores intensidades de corrente e um perfil menos retangular, o que demonstra que o tratamento térmico neste material, possibilitou modificações na estrutura, através da formação de vacâncias, provenientes da eliminação dos grupos funcionais, que tornaram o material menos resistivo.

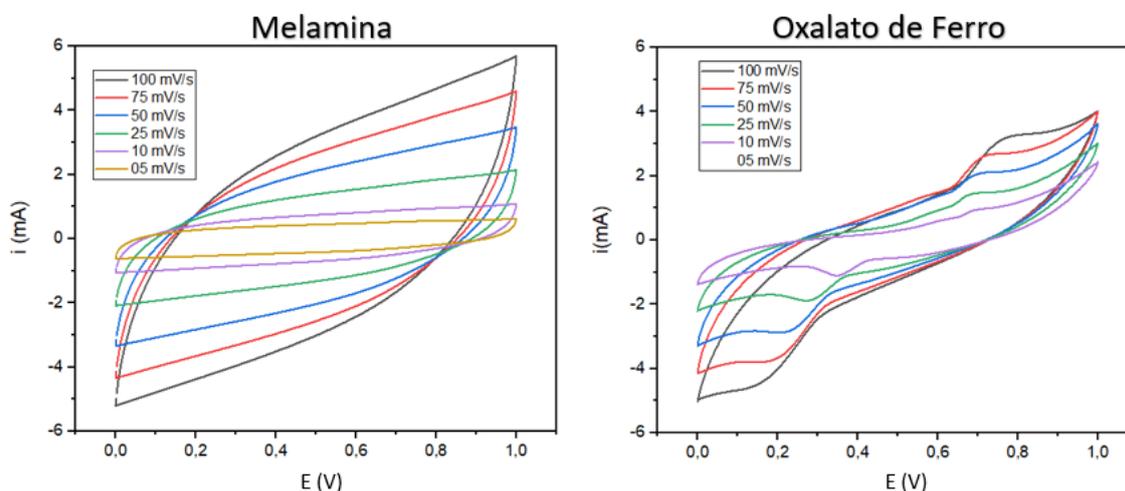


Figura 86 - Gráficos de Voltametria Cíclica para os materiais produzidos com Melamina, Oxalato de Ferro pré-tratamento térmico pós-pirólise em mesma escala.
Fonte: Próprio autor

5.9 Análise geral

Dos materiais analisados como agentes expansivos, ureia, melamina e cloreto de amônio se mostraram mais interessantes, visto que os resultados de Espectroscopia Raman apresentaram maior intensidade da banda G em relação à banda D e as imagens de MEV mostraram que o material formado apresenta algumas estruturas semelhantes a folhas de grafeno, o que é o material de interesse deste estudo. O material formado por estes agentes, em uma análise visual e por tato, se mostrou mais leve e com menor rigidez em relação ao restante.

Não se pode ignorar o fato de que estes reagentes foram colocados em maior proporção do que os carbonatos e oxalatos em relação ao PET. Os carbonatos e oxalatos deixaram na estrutura óxido de ferro e óxido de cobalto, portanto precisavam realmente serem adicionados em menor proporção, uma vez que nem todo material seria consumido durante a pirólise, ao contrário da ureia, cloreto de amônio e melamina, que se decompõem integralmente formando gases que são liberados no processo. Caso os carbonatos e oxalatos

fossem adicionados em maior quantidade, seria necessário realizar um processo para extrair o cobalto e o ferro da estrutura, conforme a aplicação desejada, o que poderia agredir o material formado ou tornar o processo geral mais dispendioso.

Ainda assim, mesmo com a estrutura não mostrando os melhores resultados, a análise de condutividade dos materiais formados com oxalato de cobalto e de ferro após o tratamento térmico pós-pirólise, mostrou seu potencial para aplicações eletrônicas, e por isso, foram realizados testes nestes materiais, e também no material formado por melamina, que apresentou bons resultados também nesta análise.

O cloreto de amônio libera ácido clorídrico em sua decomposição, o que pode ser um ônus para seu processo produtivo, visto que neste caso é necessário realizar um trabalho nas tubulações e equipamentos, visando prevenir a corrosão.

O tratamento térmico pós-pirólise mostrou-se eficiente, caso o objetivo seja melhorar a condutividade elétrica do material, pois até a temperatura em que foi realizado, ocorre a eliminação de grupos funcionais, formando vacâncias, o que segundo Medeiros *et. al.* (2012) possibilita a movimentação de elétrons através da estrutura. Foi observado que ocorreu a formação de vacâncias ao unir os resultados da análise de Raman, que mostram uma inversão de bandas, com aumento da banda D em relação à Banda G após o tratamento térmico pós-pirólise, com a melhoria observada na condutividade elétrica. Tal efeito ocorreu na maior parte dos materiais formados e corrobora com a teoria de Botas *et. al.* (2013) de que ao longo de um tratamento térmico, alguns grupos funcionais vão sendo eliminados da estrutura.

Apesar do aumento da condutividade elétrica, o tratamento térmico pós-pirólise também promoveu a redução da área superficial específica do material, o que para aplicação como supercapacitor é negativo, uma vez que tal área contribui para o aumento da capacitância. Avaliando os materiais produzidos com melamina e oxalato de ferro antes do tratamento térmico pós-pirólise, observam-se resultados de capacitância superiores aos mesmos materiais após

o tratamento. Através destas análises foi possível observar o potencial do material para aplicações eletrônicas. Para o material produzido com oxalato de ferro podem ser testadas duas hipóteses para sua melhoria em tal aplicação: esfoliação para aumento da área superficial, e aumento da quantidade de oxalato de ferro como agente expansivo, uma vez que a contribuição do óxido de ferro na estrutura, neste caso, pode ser positiva. O material produzido com melamina pode ser testado após esfoliação, ou testar uma proporção maior de melamina no processo de pirólise, para avaliar se o material formado será mais expandido pelo agente, e, conseqüentemente, apresentará maior área superficial específica.

Unindo as análises de FTIR, que mostraram que a composição do material é basicamente carbono, oxigênio e nitrogênio, salvo aqueles que contém cobalto e ferro, em variados tipos de ligações; MEV, que mostraram a presença em algumas imagens de folhas de grafeno multicamadas; Espectroscopia Raman, onde os picos representativos de materiais como grafeno foram vistos e TGA, com curvas representativas de rGO, GO e grafeno, pode-se perceber que o material formado tem características de grafeno.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos ao longo deste trabalho, é possível concluir que dentre os materiais testados como agente expansivos, aqueles que auxiliaram de maneira mais notável no processo de expansão, resultando em um material com maiores semelhanças com o grafeno foram a melamina e a ureia. Um fator importante que deve ser considerado é que estes materiais foram utilizados em maior proporção em relação aos que contêm ferro e cobalto, devido ao fato de estes permanecerem na estrutura do material formado após a pirólise.

Em relação ao tratamento térmico pós-pirólise aplicado a todos os materiais, foram observadas duas únicas melhorias, dentre as caracterizações realizadas. A primeira foi o deslocamento da curva de análise termogravimétrica, indicando possível aumento na resistência à oxidação, o que pode ser um sinal de aumento da cristalinidade, uma vez que a degradação térmica ocorre em maior temperatura. A segunda foi o notável aumento da condutividade elétrica, em valores de até 9000% de aumento. Este resultado motivou o teste de alguns dos materiais tratados termicamente como supercapacitores.

Dentre estes materiais, destacam-se os produzidos com oxalato de ferro e com melamina, pois foram materiais de destaque em dados de condutividade elétrica e ambos foram avaliados antes e após o tratamento térmico pós-pirólise, e das análises como supercapacitor foram direcionadas hipóteses de estudo. Para o material com oxalato de ferro, realizar testes aumentando a quantidade de agente expansivo para avaliar se o ferro na estrutura pode aumentar as propriedades capacitivas; e para ambos os materiais, testá-los após esfoliação, uma vez que o processo pode aumentar a área superficial específica, o que contribui para aumento da capacitância.

Dados os resultados e direcionamentos deste trabalho, é possível saber que o tratamento térmico pós-pirólise, até a temperatura em que foi aplicado, não promoveu uma completa grafitização da estrutura do material, mas pode melhorar as propriedades de condutividade elétrica, e realiza-lo pode ser viável em casos onde a aplicação for direcionada a esta propriedade. A melamina e ureia se mostraram materiais interessantes no uso como agentes expansivos para este processo, visto que promovem boa expansão, são totalmente

consumidas no processo e não geram produtos corrosivos em sua decomposição, como é o caso do cloreto de amônio, que libera ácido clorídrico, podendo ser corrosivo à tubulação.

O material mostrou ter potencial para aplicações eletrônicas e precisa de maiores estudos na área para aperfeiçoamento. Este material é uma possível solução para um dos passivos ambientais de maior destaque no mundo, o PET, visto que o uso deste é muito barato e ele apresenta variadas propriedades. Tais propriedades fazem com que o PET seja altamente consumido e, conseqüentemente, descartado no meio ambiente, uma vez que seu reuso e reciclagem não tem adesão suficiente, e tal descarte vem causando inúmeros problemas ambientais. A solução em questão pode acarretar em um material que pode ter uso em aplicações em mercados de grande interesse econômico, trazendo o PET usado do lugar de lixo, para a posição de matéria prima para bens de consumo de alto valor agregado, como é o caso dos eletrônicos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto que o material produzido se mostrou com potencial para aplicações eletrônicas, as sugestões são variar a proporção de agente expansivo utilizado, focando nos materiais produzidos com ureia, melamina e oxalato de ferro. É possível que a mistura de materiais agentes expansivos resulte em um material interessante para aplicação eletrônica, como melamina e oxalato de ferro. Também pode ser interessante avalia-los após o processo de esfoliação, e sempre realizar o estudo da área superficial específica, buscando maximizar esta propriedade, tal qual a condutividade elétrica. O estudo do material produzido com MgO em aplicações eletrônicas também pode ser interessante, visto que se mostrou com uma estrutura diferente dos demais. O processo de produção com MgO formou um material de carbono que atua como cobertura do óxido de magnésio, estando esta estrutura interligada. Desta forma, outras possibilidades de atuação do material são possíveis, e conseqüentemente, aplicações diferentes podem ser testadas.

Além da aplicação como supercapacitor, outras aplicações eletrônicas podem ser testadas, como em baterias, por exemplo. Não somente aplicações eletrônicas podem ser interessantes, mas devido às propriedades versáteis do grafeno, há uma variedade de aplicações que podem e devem ser estudadas, sempre visando utilizá-lo para agregar valor, ao mesmo tempo em que remove um passivo ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAO, M. **Avaliação do comportamento mecânico de misturas asfálticas com a inserção de polietileno tereftalato (PET) triturado**. 2016. 144p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil), Departamento de Engenharia Civil do Centro Técnico Científico da PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- ARAUJO, L. R. **Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina**. 2013. 113p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química), Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, Brasil, 2013.
- ASSIS, M. B. S.; REZENDE, I. H. W. S.; SEMAAN, F. S.; MAIA, R. C.; MORAES, G. N.; PEREIRA, R. P. *Nanopartículas de óxido de ferro: efeito da síntese e funcionalização sobre o tamanho de partículas*. IX Encontro Técnico de Materiais e Química Rio de Janeiro - 22 e 23 novembro 2017.
- AVOURIS, P.; DIMITRAKOPOULOS, C. *Graphene: synthesis and applications*. **Materials Today**, v. 15, n. 3, p. 86-97, 2012.
- BOTAS, C.; ALVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARIA, R.; GRANDA, M.; GUTIERREZ, M. D.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. *Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide*. CARBON 52 (2013) 476 – 485.
- BHUYAN, M. S. A.; UDDIN, M. N.; ISLAM, M. M.; BIPASHA, F. A. & HOSSAIN, S. S. *Synthesis of graphene*. *International Nano Letters*, v. 6, n. 2, p. 65-83, 2016.
- CALGARO, C. O.; LOPEZ, O. W. P.. **OBTENÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ. 2016. Fortaleza – CE. Brasil.
- CASTRO, C. S. DE, VIAU, L. N., ANDRADE, J. T., MENDONÇA, T. A. P., & GONÇALVES, M. (2018). *Mesoporous activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) waste: pollutant adsorption in aqueous solution*. *New Journal of Chemistry*, 42(17), 14612–14619. doi:10.1039/c8nj02715c
- Dong, Y.; Zhang, S.; Du, X.; Hong, S.; Zhao, S.N.; Chen, Y.; Chen, X. *Boosting the Electrical Double-Layer Capacitance of Graphene by Self-Doped Defects through Ball-Milling*. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1901127.
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., & Gomez-Romero, P. (2015). *Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries*. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1777-1790.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. *Graphene synthesis: relationship to applications*. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 38-51, 2013.

ELESSAWY, N. A.; EL NADY, J.; WAZEER W.; KASHYOUT, A. B. *Development of High-Performance Supercapacitor based on a Novel Controllable Green Synthesis for 3D Nitrogen Doped Graphene*. *Scientific reports*, v. 9, n. 1, p. 1-10, 2019.

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

FERRARI, A. C., & ROBERTSON, J. (2001). Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B*, 64(7). 2001. doi:10.1103/physrevb.64.075414

Fundação Heinrich Böll. ATLAS DO PLÁSTICO. Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. ISBN / DOI 978-65-87665-02-3. Novembro. 2020. Disponível em: < <https://br.boell.org/sites/default/files/2020-11/Atlas%20do%20PI%C3%A1stico%20-%20vers%C3%A3o%20digital%20-%2030%20de%20novembro%20de%202020.pdf>>. Acesso em 04 de outubro 2021

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. *science*, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, Vol. 25, No. 4, 639-647, 2002.

GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 158-164, 2009.

HERMANEK, M., ZBORIL, R., MASHLAN, M., MACHALA, L., & SCHNEEWEISS, O. (2006). *Thermal behaviour of iron(ii) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases*. *Journal of Materials Chemistry*, 16(13), 1273. doi:10.1039/b514565a

HÖFELMANN, K. C. G. Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). 65f. Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Física. Joinville, 2013.

HUNG, P., LAU, K., FOX, B., HAMEED, N., LEE, J. H., & HUI, D. (2018). *Surface modification of carbon fibre using graphene-related materials for multifunctional composites*. *Composites Part B: Engineering*, 133, 240–257. doi:10.1016/j.compositesb.2017.0

KAMALI, A. R.; YANG, J., & SUN, Q. (2019). *Molten salt conversion of polyethylene terephthalate waste into graphene nanostructures with high surface area and ultra-high electrical conductivity. Applied Surface Science.* doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.119

LADEIRA, L. O.; VIANA, C.; SOUZA, T. C. C. D.; and RAMOS, S. L. L. de M.. "MÉTODO DE SÍNTESE DE GRAFENO 3D A PARTIR DO POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)" BR 10 2017 021032 4, 2017.

LADEIRA, L. O.; CALIXTO, J. M. F.; WILMER, A. M.; SANTOS, T. G.; de Oliveira, R. K. F. G. and Souza, T. C. C. D.. "PROCESSOS DE COBERTURA DE CARBONO NANOESTRUTURADO SOBRE SUBSTRATO CERÂMICO E/OU GRANULAR UTILIZANDO POLIETILENO TEREFTALATO (PET) COMO PRECURSOR DE CARBONO E USOS" BR 10 2019 018724 7, 2019.

LEHMAN, J. H.; TERRONES, M.; MANSFIELD, E.; HURST, K. E.; MEUNIER, V. *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. Carbon*, v. 49, n. 8, p. 2581-2602, 2011.

LESLIE, H. A.; VELZEN, M. JM. V.; BRANDSMA, S. H.; VETHAAK, D. A.; VALLEJO, J.J.G.; LAMOREE, M.H. *Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. Environment international*, v. 163, p. 107199, 2022.

LEVCHIK, S. V., & WEIL, E. D. (2004). *A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. Polymers for Advanced Technologies*, 15(12), 691–700. doi:10.1002/pat.526

MAJUMDAR, S., SHARMA, I. G., BIDAYE, A. C., & SURI, A. K. (2008). *A study on isothermal kinetics of thermal decomposition of cobalt oxalate to cobalt. Thermochimica Acta*, 473(1-2), 45–49. doi:10.1016/j.tca.2008.04.005

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; *Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.7.2 (2012) 62 – 77.

MORA M., E. Y., SARMIENTO S., A., VERA L. E., DROZD, V., DURYGIN, A., CHEN, J., & SAXENA, S. K. (2019). *Iron oxides as efficient sorbents for CO2 capture. Journal of Materials Research and Technology.* doi:10.1016/j.jmrt.2019.05.002

MU, X.; LI, Y.; LIU, X.; MA, C.; JIANG, H.; ZHU, J.; CHEN, X.; TANG, T.; MIJOWSKA, E. *Controllable Carbonization of Plastic Waste into Three-Dimensional Porous Carbon Nanosheets by Combined Catalyst for High Performance Capacitor. Nanomaterials*, v. 10, n. 6, p. 1097, 2020.

NAGAOKA, D. A. Síntese e caracterização de nanocompósitos baseados em derivados de grafeno de alta qualidade e óxido de cobalto bidimensionais. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e nanotecnologia). Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2019.

PANDEY, B. K., SUKLA, A., SINHA, A. K., & GOPAL, R. (2015). Synthesis and Characterization of Cobalt Oxalate Nanomaterial for Li-Ion Battery. *Materials Focus*, 4(5), 333–337. doi:10.1166/mat.2015.1267

OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C.; BETTIO, G. B.; TARLEY, C. R. T. Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. *Rev. Virtual Quim.*, 2019, 11 (3), 866-877. Data de publicação na Web: 9 de maio de 2019 DOI: 10.21577/1984-6835.20190060

OUYANG, Z., WEN, P., CHEN, Y., & YE, L. (2020). *Study on thermodynamic equilibrium and character inheritance of cobalt carbonate decomposition. Vacuum*, 179, 109559. doi:10.1016/j.vacuum.2020.109559

RITCHIE, H.; ROSER, M. *Plastic pollution. Our World in Data*, 2018.

S. C. DE OLIVEIRA, P., ALEXANDRE, S. A., SILVA, G. G., PAULO C. TRIGUEIRO, J., & LAVALL, R. L. (2018). PIL/IL gel polymer electrolytes: the influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors. *European Polymer Journal*.

SAMPERIA, F.; PUGLISIA, C.; ALICATAB, R.; MONTAUDOB, G. *Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature. Polymer Degradation and Stability*, 83(1), 3–10. 2004. doi:10.1016/s0141-3910(03)00166-6

SANTOS, Tatiane Gomes. 237p. **Produção de adsorvente a base de garrafas PET pós-consumo para remoção de corantes de efluentes industriais pelo processo de adsorção.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte. Minas Gerais. Brasil. 2019..

SCHUEPFER, D. B., BADACZEWSKI, F., GUERRA-CASTRO, J. M., HOFMANN, D. M., HEILIGER, C., SMARSLY, B., & KLAR, P. J. (2020). Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2019.12.094

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. *Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.* Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 11, Nº 2. 2016.

SILVA, W. O.; TORQUATO, M.; FIGUEIREDO, A. B. S.; PINHEIRO, W. A.; BORGES, L. E. P.. PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO CoFe₂O₄/rGO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO. 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.

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

WAKELAND, S., MARTINEZ, R., GREY, J. K., & LUHRS, C. C. (2010). *Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent. Carbon*, 48(12), 3463–3470. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.043

WANG, X.; ZHANG, Y.; ZHI, C.; WANG, X.; TANG, D.; XU, Y.; WENG, Q.; JIANG, X.; MITOME, M.; GOLBERG, D. & BANDO, Y.. *Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors. Nat Commun* 4, 2905 (2013).
<https://doi.org/10.1038/ncomms3905>

WHITENER JR, K. E.; SHEEHAN, P. E. *Graphene synthesis. Diamond and related materials*, v. 46, p. 25-34, 2014.

WILMER, A. M. **ESTUDO DE SÍNTESE DE COBERTURA GRAFÍTICA EM AREIA UTILIZANDO PET COMO PRECURSOR DE CARBONO**. 2019. 79p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais). UFMG. Belo Horizonte. Minas Gerais. Brasil. 2019

WINDSOR, F. M.; DURANCE, I.; HORTON, A. A.; THOMPSON, R. C.; TYLER, C. R.; ORMEROD, S. J. *A catchment-scale perspective of plastic pollution. Global Change Biology*, v. 25, n. 4, p. 1207-1221, 2019.

WORLD ECONOMIC FORUM. **The new plastic economy. Rethinking the future of plastics. Industry Agenda**. p. 14. January 2016.

WU, X., GAO, D., WANG, P., YU, H., & YU, J. (2019). *NH₄Cl-induced low-temperature formation of nitrogen-rich g-C₃N₄ nanosheets with improved photocatalytic hydrogen evolution. Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2019.07.083

WWF - Fundo Mundial para a Natureza (WWF – World Wide Fund for Nature). **SOLUCIONAR A POLUIÇÃO PLÁSTICA: Transparência e Responsabilização**. ISBN 978-2-940529-93-3. Março. 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>> Acesso em 04 de outubro de 2021

YANG, S.; LOHE, M. R.; MULLEN, K.; FENG, X. *New-generation graphene from electrochemical approaches: production and applications. Advanced materials*, v. 28, n. 29, p. 6213-6221, 2016.

ZAHIR, Md et al. Shape-stabilized phase change materials for solar energy storage: MgO and Mg(OH)₂ mixed with polyethylene glycol. **Nanomaterials**, v. 9, n. 12, p. 1773, 2019.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. Advanced materials*, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.