

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia Química**

Ana Cristina de Oliveira Melo

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO À PARTIR DA ESFOLIAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE ESPUMA LEVE DE CARBONO PRODUZIDA ATRAVÉS DA  
PIRÓLISE DO POLIETILENO DE TEREFTALATO PÓS-CONSUMO**

Belo Horizonte  
2023

Ana Cristina de Oliveira Melo

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO À PARTIR DA ESFOLIAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE ESPUMA LEVE DE CARBONO PRODUZIDA ATRAVÉS DA  
PIRÓLISE DO POLIETILENO DE TEREFTALATO PÓS-CONSUMO**

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

Linha de Pesquisa: Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira

Coorientador: Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza

Belo Horizonte  
2023

M528o

Melo, Ana Cristina de Oliveira.

Obtenção de óxido de grafeno à partir da esfoliação eletroquímica de espuma leve de carbono produzida através da pirólise do polietileno de tereftalato pós-consumo [recurso eletrônico] / Ana Cristina de Oliveira Melo. – 2023.

1 recurso online (115 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. 99-115.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Grafeno - Teses. 4. Polietileno - Teses. 5. Nanotecnologia - Teses. 6. Pirólise - Teses. 7. Nanomateriais - Teses. 8. Eletrólise - Teses. 9. Reciclagem - 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

**ATA DA 312ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Às nove horas do dia 13 de novembro de 2023, por videoconferência, foi dado início à defesa de dissertação de Mestrado da aluna **Ana Cristina de Oliveira Melo**, intitulada: **“OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO À PARTIR DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ESPUMA LEVE DE CARBONO PRODUZIDA ATRAVÉS DA PIRÓLISE DO POLIETILENO TEREFTALADO PÓS-CONSUMO”**. A Banca Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall (DQ/UFMG), Prof. Dr. Jose Marcio Fonseca Calixto (UFMG), Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard (DEQ/UFMG), Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza (Gerdau Graphene), Coordenador, e Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira (UFMG), Orientador. Após a apresentação do trabalho pela mestrande, o professor orientador, Presidente da sessão, passou a palavra aos membros da banca para que procedessem aos comentários e à arguição da aluna. Terminada essa etapa, os examinadores se reuniram sem a presença da aluna para deliberação e expedição do resultado final. A dissertação foi **APROVADA** pelos membros da banca e o resultado final foi comunicado publicamente à aluna. Para fazer jus ao título de Mestre em Engenharia Química, a versão final da dissertação, devidamente conferida pelo orientador, deverá ser entregue na Secretaria do PPGEQ dentro do prazo 30 (trinta) dias, no caso de dissertação aprovada, ou 60 (sessenta) dias, no caso de dissertação aprovada condicionalmente, a partir da data da defesa de acordo com o previsto no Regulamento do Programa. Após a entrega do exemplar definitivo, o resultado será homologado pelo Colegiado do Programa, conferindo título de validade nacional à aprovada. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a sessão, da qual foi lavrada a presente ata que será assinada pelos membros da Banca Examinadora. Belo Horizonte, 13 de novembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Tarcizo da Cruz Costa de Souza, Usuário Externo**, em 14/11/2023, às 10:51, 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 **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor do Magistério Superior**, em 14/11/2023, às 14:22, 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 15/11/2023, às 08:15, 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 **Jose Marcio Fonseca Calixto**,



**Servidor(a)**, em 15/11/2023, às 10:36, 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 **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 17/11/2023, às 17:57, 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](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2791009** e o código CRC **B7C5C3AD**.

---

**Referência:** Processo nº 23072.268721/2023-71

SEI nº 2791009

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que me deu o dom da vida e a capacidade de pensar.

Aos meu Pais, pela força, exemplo, princípios e amor incondicional que me dão. As minhas Irmãs, Irmão, Cunhadas, Cunhado e Sobrinhos, pela confiança, amor, respeito e força.

Às minhas excepcionais e amadas amigas, Ana Flávia e Raquel. Obrigada pela amizade. Por rirem e chorarem comigo, vocês fazem meu coração mais quentinho.

Ao Gabriel, por todo o amor, paciência e apoio que me ofereceu todos os dias.

Ao meu orientador, Prof. Luiz Orlando Ladeira, agradeço por ter me introduzido ao fascinante mundo (nano) do PET, repleto de possibilidades. Sua humildade e sabedoria são inspiradoras. Obrigada por me incentivar até quando eu não achava que iria dar certo. O Senhor é o melhor!

Ao meu co-orientador, Tarcizo da Cruz Costa de Souza, obrigada por sua constante disponibilidade, brilhantismo e bondade. Você é uma inspiração para mim. Obrigada por não me deixar pirar com tantas possibilidades que o Luiz nos apresentava.

Aos meus parentes e colegas, obrigada pela paciência e por compreenderem minha ausência.

Agradeço a toda equipe do CTNano, em especial Léo, Amanda, Wander, Prof. Manuel, Prof. Calixto, Prof. Ary e àqueles que já não fazem mais parte do grupo, como Suelen, Carlos e Tiago por toda a ajuda, colaboração e boas conversas. Bem como aos meus colegas do laboratório de Nanotecnologia da UFMG, Erick e Loud, que tão prontamente se disponibilizaram a me ajudar na última hora.

À equipe de caracterização do CTNano, em especial à Luiza e ao Renato.

Ao Centro de Microscopia da UFMG.

À Fernanda, secretária da Pós-graduação, por sempre estar disponível e ser tão gentil.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Ao Colegiado da Pós-graduação em Engenharia Química e à UFMG pela oportunidade.

## RESUMO

A síntese e utilização de nanomateriais que não agredem o meio ambiente são temas muito buscados por pesquisadores na atualidade. Nesse cenário, os nanomateriais de carbono surgem como objetos de crescente destaque, graças à sua estrutura e infinidade de aplicações. Portanto, o propósito deste estudo foi a produção de um material nanoestruturado obtido a partir da esfoliação eletroquímica de espuma leve de carbono, que é produzida previamente através da pirólise do polietileno de tereftalato (PET). Esse processo envolve a utilização de um sistema de eletrólise bipolar que emprega tubos concêntricos como eletrodos para fornecimento de energia elétrica. Parâmetros como a variação da concentração de glicina (0,5 M, 1 M e 2 M) e tempo de esfoliação (três, quatro e cinco horas) foram avaliados e os resultados investigados por técnicas analíticas, incluindo Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Termogravimetria (TG), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio-X (DRX). Neste cenário foram produzidas soluções de óxido de grafeno de muitas camadas, nitrogenado, contendo entre 16 e nove camadas, por meio de um processo de oxidação branda.

Palavras-chave: esfoliação eletroquímica bipolar; espuma leve de carbono; óxido de grafeno; polietileno de tereftalato (PET); reciclagem; nanotecnologia; grafeno.

## **ABSTRACT**

The synthesis and use of nanomaterials that do not harm the environment are topics that are highly sought after by researchers today. In this scenario, carbon nanomaterials emerge as objects of increasing prominence, thanks to their structure and infinite applications. Therefore, the purpose of this study was the production of a nanostructured material obtained from the electrochemical exfoliation of light carbon foam, which is previously produced through the pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET). This process involves the use of a bipolar electrolysis system that employs concentric tubes as electrodes to supply electrical energy. Parameters such as variation in glycine concentration (0.5 M, 1 M and 2 M) and exfoliation time (three, four and five 5 hours) were evaluated and the results investigated by analytical techniques, including Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetry (TG), Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). In this scenario, nitrogenated multilayer graphene oxide solutions containing between 16 and nine layers were produced through a mild oxidation process.

**Keywords:** bipolar electrochemical exfoliation; light carbon foam; graphene oxide; polyethylene terephthalate (PET); recycling; nanotechnology; graphene.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos.....   | 25 |
| Figura 2 - Representação esquemática da dimensionalidade de materiais nanométricos.....   | 25 |
| Figura 3 - Estrutura de (A) grafeno é o substrato para a síntese de (B) fulerenos, (C) nanotubos de carbono e (D) grafite. ....   | 27 |
| Figura 4 - Representação do aumento do número de publicações relacionadas à grafeno de 2000 até 2022. ....  | 28 |
| Figura 5 – Método Hummers de conversão química do grafite para óxido de grafeno reduzido, onde (A) grafite. (B) óxido de grafite. (C) óxido de grafeno (GO). (D) óxido de grafeno reduzido (rGO)..... | 30 |
| Figura 6 - Ilustração esquemática do processo <i>bottom-up</i> .....  | 31 |
| Figura 7 - Processo de síntese de grafeno através da deposição química de carbono (CVD). ....   | 32 |
| Figura 8 - Ilustração esquemática do processo <i>top-down</i> . ....  | 32 |
| Figura 9 - Forças e metodologia utilizada para a superação da força de Van der Waals entre as folhas de grafeno dentro do grafite. São elas: força normal, força lateral e a fragmentação. ....       | 33 |
| Figura 10 - Processo de clivagem micromecânica. ....  | 34 |
| Figura 11 - Processo de esfoliação através de moagem por bolas, mostrando as maneiras na qual o grafite é esfoliado pelas esferas. ....   | 35 |
| Figura 12 - Processo de intercalação e esfoliação eletroquímica catódica. ....  | 38 |
| Figura 13 - Processo de intercalação e esfoliação eletroquímica anódica.....  | 40 |
| Figura 14 - Mecanismo da esfoliação eletroquímica utilizando eletrodos diferentes. ....   | 41 |
| Figura 15 - Montagem da esfoliação eletroquímica anódica com eletrodos diferentes .....   | 42 |
| Figura 16 - Montagem de uma célula de esfoliação bipolar. ....  | 44 |
| Figura 17 - Metodologia e caminho de espécies catiônicas e aniônicas na esfoliação eletroquímica bipolar de grafite.. ....  | 45 |
| Figura 18 - Processo de esterificação para a síntese do PET. ....   | 51 |
| Figura 19 - Registro fotográfico da ELC (A) em cima de flores artificiais, para demonstrar sua leveza; (B) retirada do forno pós pirólise. ....   | 56 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 20 - Desenho esquemático da montagem e fluxos utilizados durante a síntese da ELC. ....   | 59 |
| Figura 21 - Rampas de aquecimento R <sub>1</sub> e R <sub>2</sub> . ....   | 59 |
| Figura 22 - Desenho esquemático da montagem do reator de esfoliação utilizado para a prova de conceito. ....   | 61 |
| Figura 23 - Desenho esquemático do reator eletroquímico bipolar com tubos concêntricos. Na foto estão respectivamente: (A) Eletrodo interno, (B) Eletrodo externo, (C) Suporte Plástico, (D) Dispositivo para contenção da ELC. Fonte:...  | 63 |
| Figura 24 - (A) Curvas de FTIR do material esfoliado antes da queima, (B) Curvas de FTIR do material depois da queima comparadas a glicina antes da queima, (C) Curvas TG do material esfoliado antes da queima, (D) Curvas de TG do material esfoliado depois da queima comparadas a glicina antes da queima.....       | 69 |
| Figura 25 - Imagens MEV do material G-R1. A imagem (A) representa o aumento de 5000 vezes da região marcada de amarelo em (B). (D) Mostra o aumento de 5000 vezes da região marcada de vermelho em (B) e (C) mostra uma região com aumento de 20000 vezes, onde é possível ver a organização do material em camadas..... | 71 |
| Figura 26 - Imagens MEV da ELC produzida na rota R2. Em (B) tem-se o aumento de 4000 vezes da região marcada em (A). Em (E) está o aumento de 15000 vezes da região marcada em (C). E em (D) está o aumento de 60000 vezes da região marcada em (E).....   | 72 |
| Figura 27 - Espectroscopia de energia de raios-X (EDS) da ELC produzida através da R2. Onde a partir da imagem (A), foram identificados diversos elementos, como: (B) carbono, (C) oxigênio, (D) alumínio, (E) cálcio, (F) cloro, (G) magnésio, (H), fósforo, (I) silício. ....  | 73 |
| Figura 28 - Imagens MEV da Patente BR 10 2017 021032 4.....  | 74 |
| Figura 29 - Espectros Raman dos materiais (A) g-R1; (B) g-R2 e (C) ELC da Patente BR 10 2017 021032 4.. ....   | 75 |
| Figura 30 - TG do material g-R1. (A) Mostrando a perda em % do material. (B) Mostrando a deconvolução do segundo evento de perda de massa. ....  | 77 |
| Figura 31 - TG do material g-R2. (A) Mostrando a perda em % do material. (B) Mostrando a deconvolução do segundo evento de perda de massa. ....  | 78 |
| Figura 32 - Espuma leve de carbono obtida na patente BR 10 2017 021032 4. ....   | 79 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 33 - Espectro DRX do material g-R2. Fonte: Autora, 2023. ....   | 80 |
| Figura 34 - Imagens MEV das esfoliações feitas no reator eletroquímico bipolar convencional utilizando NaOH como eletrólito. (A) e (B) com concentração 0,005M. (C) e (D) com concentração 0,01M. .... | 81 |
| Figura 35 - Eletrodos depois da esfoliação eletroquímica utilizando NaOH como eletrólito.....  | 82 |
| Figura 36 - Imagens MET do material esfoliado a 0,5M glicina, nos tempos de (A), (B), (C) 3h; (D), (E), (F) 4h; e (G), (H), (I) 5h. ....   | 83 |
| Figura 37 - Imagens MET do material esfoliado a 1M glicina, nos tempos de (A), (B), (C) 3h; (D), (E), (F) 4h; e (G), (H), (I) 5h.....  | 84 |
| Figura 38 - Imagens MET do material esfoliado a 2M glicina, nos tempos de (A), (B), (C) 3h; (D), (E), (F) 4h; e (G), (H), (I) 5h.....  | 85 |
| Figura 39 - Esfoliações obtidas no tempo de 4 horas, nas concentrações de (A) 0,5M; (B) 1M e (C) 2M.....   | 86 |
| Figura 40 - Imagens MET dos materiais esfoliados no tempo de 4 horas, nas concentrações (A) 0,5M; (B) 1M; (C) 2M.....  | 87 |
| Figura 41 - Espectros Raman dos materiais esfoliados (A) Esf. 0,5M, (B) Esf. 1M e (C) 2M. ....   | 88 |
| Figura 42 - Análise FTIR dos materiais Esf. 0,5M, Esf. 1M e Esf. 2M.....   | 89 |
| Figura 43 - Análise de TG do material Esf. 0,5M.....   | 91 |
| Figura 44 - Análise de TG do material Esf. 1M.....   | 91 |
| Figura 45 - Análise de TG do material Esf. 2M.....   | 92 |
| Figura 46 - Padrão de DRX para as amostras esfoliadas Esf. 0,5M, Esf. 1M e Esf. 2M. ....   | 93 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Especificações dos experimentos feitos no reator eletroquímico bipolar com tubos concêntricos..... | 64 |
| Tabela 2 - Configuração do processo de centrifugação utilizado na preparação das amostras.....                | 68 |
| Tabela 3 - Informações dos espectros Raman obtidos para os materiais g-R1 e g-R2. ....                        | 76 |
| Tabela 4 - Dados DRX para a amostra g-R2.....   | 80 |
| Tabela 5 - Informações dos espectros Raman dos materiais esfoliados. ....                                     | 88 |
| Tabela 6 - Relação de comprimentos de onda encontrados no trabalho e os encontrados na literatura.....        | 90 |
| Tabela 7 - Dados DRX para as amostras esfoliadas Esf. 0,5M, Esf. 1M e Esf. 2M. ....                           | 93 |

## LISTA DE QUADROS

|   |    |
|---|----|
| Quadro 1 - Metodologias de reciclagem de materiais poliméricos. ....  | 53 |
| Quadro 2 - Parâmetros aplicados nas análises dos Espectros Raman..... | 76 |

## LISTA DE NOTAÇÕES E ABREVIATURAS

0D – Zero dimensional

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

ASE' – Área superficial específica teórica

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> – Fórmula molecular da glicina

DI – Água deionizada

DMF – N, N-dimetilformamida

DRX - Difração de Raio-X

EDS – Espectroscopia de Raios-X

ELC – Espuma leve de carbono

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

G-R1 – Espuma leve de carbono produzido pela rota de temperatura 1

G-R2 – Espuma leve de carbono produzido pela rota de temperatura 2

GO – Óxido de grafeno

H<sup>+</sup> - Íon hidrogênio

H<sub>2</sub> – Gás hidrogênio

HCl – Ácido clorídrico

HRTEM – Imagem de Microscopia de Transmissão de Alta Resolução

ICEX – Instituto de ciências exatas da UFMG

MAC - Monocamada de carbono amorfo

Na<sup>+</sup> - Íon sódio

NaNO<sub>3</sub> – Nitreto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NH<sub>4</sub>OH – Fórmula molecular do hidróxido de amônio

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Íon nitrato

NPM – N-metil-2-pirolidona

O<sub>2</sub> – Gás oxigênio

OH<sup>-</sup> - Grupo hidroxila

OH<sup>-</sup> - Íon hidroxila

PET – Polietileno de Tereftalato

pH – Potencial hidrogeniônico

R<sub>1</sub> – Rota de temperatura 1

R<sub>2</sub> – Rota de temperatura 2

rGO – Óxido de grafeno reduzido

TBA HSO<sub>4</sub> – Bissulfato de Tetra n-bitilânio

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

TG – Termogravimetria

RAMAN - Espectroscopia Raman

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C/O$  – *Relação oxigênio e carbono*

$\pi$  – *Pi*

$\sigma$  – *Sigma*

$d$  – *Distância interplanar (Å)*

$n$  – *Ordem da difração*

$\lambda$  – *Comprimento de onda do raio-X incidente (1,5406 Å)*

$\theta$  – *Posição do pico (em radianos)*

$t$  – *Espessura (Å)*

$\beta$  – *Largura do pico a meia altura*

## LISTA DE UNIDADES

nm – Nanômetros

m – Metros

*GPa – Gigapascal*

*TPa – Terapascal*

min – Minuto

M – Concentração molar por litro

V – Volts

°C – Grau Celsius

μm – Micrometro

h – Hora

mm – Milímetro

mL – Mililitro

cm – Centímetro

g – Grama

kV – Kilo Volts

mW – Miliwatts

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>21</b> |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | <b>23</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....   | 23        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 23        |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | <b>24</b> |
| 3.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA .....   | 24        |
| 3.2 GRAFENO .....  | 26        |
| 3.2.1 Nomenclatura para grafeno e seus derivados .....   | 28        |
| 3.2.2 Métodos de produção de grafeno e seus derivados .....  | 30        |
| 3.2.3 Processo <i>bottom-up</i> – <i>Deposição Química de Vapor</i> .....                                    | 30        |
| 3.2.4 Processos <i>top-down</i> .....  | 32        |
| 3.2.4.1 Esfoliação Mecânica .....  | 33        |
| 3.2.4.2 Esfoliação Química .....   | 36        |
| 3.2.4.3 Esfoliação Eletroquímica .....   | 37        |
| 3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO .....   | 47        |
| 3.4 POLIETILENO DE TEREFTALATO (PET) .....   | 50        |
| 3.5 ESPUMA LEVE DE CARBONO (ELC) .....   | 55        |
| <b>4. METODOLOGIA</b> .....  | <b>58</b> |
| 4.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....  | 58        |
| 4.1.1 Síntese da espuma leve de carbono .....  | 58        |
| 4.1.2 Prova de conceito da esfoliação eletroquímica bipolar .....  | 60        |
| 4.1.3 Esfoliação no reator eletroquímico com tubos concêntricos .....  | 62        |
| 4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS .....   | 64        |
| 4.2.1 Caracterização da Espuma Leve de Carbono .....   | 64        |
| 4.2.2 Caracterização do material esfoliado produzido durante a prova de<br>conceito. ....                    | 66        |
| 4.2.3 Caracterização do material esfoliado utilizando o reator eletroquímico<br>com tubos concêntricos ..... | 67        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | <b>70</b> |
| 5.1 ESPUMA LEVE DE CARBONO .....   | 70        |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.2 PROVA DE CONCEITO DA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA BIPOLAR .. | 80        |
| 5.3 REATOR ELETROQUÍMICO COM TUBOS CONCÊNTRICOS .....        | 82        |
| <b>6. CONCLUSÕES .....</b>                                   | <b>95</b> |
| <b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>              | <b>97</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                      | <b>99</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área de recente desenvolvimento, com o começo dos estudos teóricos datados em 1959. O grande diferencial da aplicação de materiais em escala nanométrica é que conforme as partículas vão diminuindo, a relação área superficial e volume aumenta, tornando os efeitos de superfície ainda mais presentes. (CADIOLI; SALLA, 2006; MELO; PIMENTA, 2010). Dentro desse contexto os nanomateriais de carbono apresentam destaque inerente, em função de propriedades químicas, físicas e biológicas excepcionais que apresentam, tal como, alta condutividade elétrica e grande potencial de produção em massa (ARCUDI; ĐORĐEVIĆ; PRATO, 2019; MADURAVEERAN; JIN, 2021).

Dentre os nanomateriais de carbono, o grafeno, isolado pela primeira vez por Novoslov *et. al* (2004), atrai um grande interesse na comunidade científica, em função de propriedades únicas como a alta condutividade térmica, rigidez e resistência a tração específica. Este material pode ser produzido pelas técnicas *bottom-up* e *top-down*, que significam em tradução livre produzir “de baixo para cima” e “de cima para baixo” (LÓPEZ-MONÍS, 2020).

As técnicas de produção *top-down* partem do princípio de esfoliar grafite, visto que este é formado por inúmeras folhas de grafeno empilhadas. No meio técnico e científico alguns métodos conhecidos para o processo de esfoliação são: a esfoliações mecânica, a química e a eletroquímica. A esfoliação eletroquímica se destaca dentre as outras pois utiliza menor concentração de agentes oxidantes e não produz muitos efluentes, em comparação às outras técnicas de esfoliação (ZHONG *et al.*, 2015; YU, *et al.*, 2015).

Em 2017, Ladeira *et. al* desenvolveram um material carbônico produzido a partir da pirólise do Polietileno de Tereftalato (PET), denominada espuma leve de carbono (ELC). Baseando-se em trabalhos anteriores, onde foram utilizadas fontes alternativas de carbono, como o bagaço da cana de açúcar, os autores propuseram a utilização de um polímero como fonte de carbono. O PET é um plástico muito utilizado em embalagens descartáveis e hoje é considerado um dos grandes poluidores ambientais, por isso, a ELC utilizando como matéria prima garrafas PET de pós consumo é um material produzido com base em princípios de sustentabilidade e mitigação ambiental.

A espuma leve de carbono possui estrutura parecida com a do óxido de grafite ou óxido de grafite reduzido. A semelhança se deve aos defeitos, ou seja, aos grupos funcionais ligados à estrutura. A espuma se destaca e se diferencia dos materiais citados por possuir camadas expandidas. Tendo isso em vista, o intuito deste trabalho é promover a esfoliação eletroquímica da espuma leve de carbono, a fim de produzir um material carbônico esfoliado que possibilite o desenvolvimento de outros trabalhos para a aplicação do material no futuro. Algumas técnicas de esfoliação plenamente desenvolvidas, tais como o método Hummers de esfoliação química, esfoliação hidrodinâmica e a esfoliação com o uso de ultrassom, já foram experimentadas na tentativa de esfoliar a espuma leve de carbono. Contudo, devido ao fato de que esse material já possui um grau significativo de oxidação e expansão entre suas camadas, as técnicas inicialmente aplicadas causaram degradação das estruturas carbônicas do material. Portanto, foi necessária a adoção de uma abordagem de esfoliação mais branda para preservar a integridade do material. A fim de obter melhora na eficiência e futura aplicabilidade e escalonamento industrial da produção de óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido, foi desenvolvido a montagem de um equipamento constituído por dois tubos concêntricos que atuam como eletrodos de alimentação.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Esfoliar a espuma leve de carbono obtida pós pirólise de PET, por meio da esfoliação eletroquímica anódica bipolar utilizando um sistema de esfoliação com tubos concêntricos, bem como caracterizar o material resultante.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Produzir uma espuma leve de carbono semelhante à da patente: BR 10 2017 021032 4, utilizando um novo agente expansivo;
- (ii) Determinar a viabilidade de esfoliação da espuma leve de carbono produzida pelo sistema de esfoliação eletroquímica bipolar, ou seja, verificar se a técnica de esfoliação eletroquímica degradaria ou não a estrutura da espuma, e se produziria folhas esfoliadas do material;
- (iii) Determinar qual o melhor tempo e concentração para esfoliar a espuma leve de carbono;
- (iv) Caracterizar o material esfoliado obtido, por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Termogravimetria (TG), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio-x (DRX), de forma a avaliar a estrutura do material.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A nanociência se refere ao estudo da matéria em dimensões físicas na ordem de nanômetros (nm) e a nanotecnologia às aplicações da matéria, sejam elas em dispositivos, objetos ou materiais. O nanômetro é uma unidade de medida e em relação ao metro (m), este é definido como uma parte em 1 bilhão, ou seja,  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$  (MELO e PIMENTA, 2010).

O estudo da nanotecnologia como marco inicial o ano de 1959, com a palestra do físico americano Richard Feynman intitulada “Há mais espaços lá embaixo”, no qual o palestrante sugeriu que um dia o homem conseguiria livremente manipular átomos e formar estruturas de dimensões nanométricas. Este ainda afirmou que a natureza não deveria ser a única geradora de novos materiais, mas que, desde que as leis da natureza não fossem violadas, o homem poderia criá-los também. Em 1981 Gerd Binnig e Heinrich Rohrer desenvolvem na Suíça o primeiro microscópio com capacidade de enxergar átomos (microscópio de varredura por tunelamento), feito que fez com que eles tornassem real a previsão da nanotecnologia feita por Feynman, além de ganharem o Prêmio Nobel da Física em 1986 (CADIOLI; SALLA, 2006; MELO; PIMENTA, 2010).

Melo e Pimenta (2010) dizem que o principal estímulo em manipular e aplicar materiais em nanoescala foi a percepção de que a mesma matéria em escala nanométrica e macroscópica possuía propriedades físicas e químicas diferentes, sendo que a nova escala apresenta propriedades incomuns e não conhecidas em comparação a até então, usual. A alteração das propriedades químicas e físicas se deve ao aumento da relação área e volume, visto que quanto menor for a área da amostra, mais significativos ficam os efeitos de superfície. Por exemplo, um material metálico é naturalmente condutor de eletricidade, porém em escala nanométrica pode se tornar isolante. Outro exemplo é o ouro, que em tamanho macroscópico é amarelo, porém em diferentes tamanhos nanométricos, como mostrado na Figura 1, pode exibir diferentes cores (CADIOLI e SALLA, 2006)

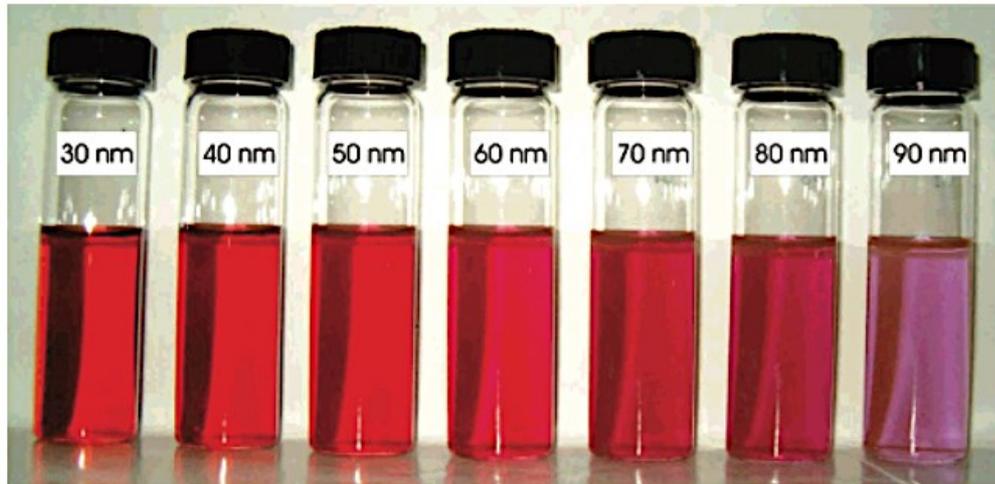


Figura 1 - Nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos. Fonte: NJOKI *et al.*, 2007.

Fechine (2020) classifica as nanoestruturas função de suas dimensões espaciais. Tomando como indicador o tamanho de 100 nm, estas podem ser denominadas, como mostrado na Figura 2, tridimensionais (3D) caso possuam todas as suas dimensões em escala nanométrica ( $x, y, z > 100 \text{ nm}$ ); Bidimensionais (2D) caso possuam duas de suas dimensões em escala nanométrica ( $x, y > 100 \text{ nm}$ ); Unidimensionais (1D) caso possuam uma de suas dimensões em escala nanométrica ( $x > 100 \text{ nm}$ ); ou zero-dimensionais (0D) caso possuam todas as suas dimensões em escala nanométrica ( $x, y, z < 100 \text{ nm}$ ).

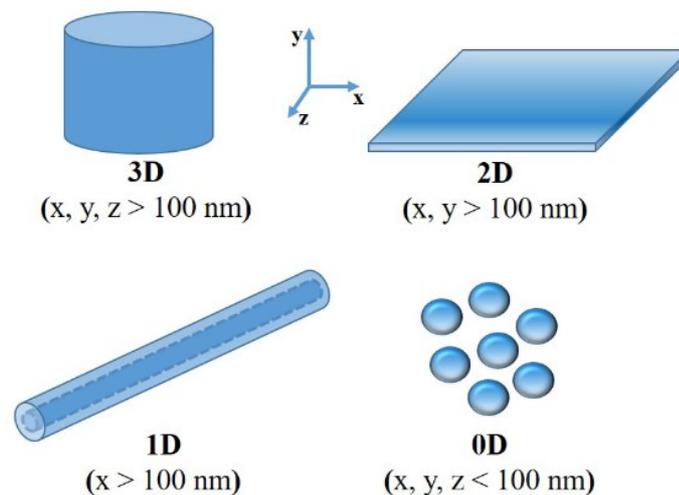


Figura 2 - Representação esquemática da dimensionalidade de materiais nanométricos. Fonte: FECHINE, 2020.

### 3.2 GRAFENO

Dentre os diversos materiais desenvolvidos dentro da nanotecnologia, os alótropos de carbono têm chamado atenção de pesquisadores fazendo com que o número de publicações aumente exponencialmente. Isto em função das propriedades particulares que cada estrutura apresenta, além disso os estudos demonstram como podem ser aplicadas em diferentes tipos de materiais estas dependem do tipo de estrutura que está sendo apresentada, mas em geral elas apresentam boa condutividade elétrica, flexibilidade, alta estabilidade térmica e química e grande potencial de produção em massa (ARCUDI; ĐORĐEVIĆ; PRATO, 2019; MADURAIVEERAN; JIN, 2021).

O grafeno é uma estrutura bidimensional (2D), ilustrada na Figura 3.A, de átomos de carbono densamente empacotados, onde cada átomo é ligado ao outro através de ligações  $sp^2$ <sup>1</sup> em uma estrutura de anel benzênico. É a base para a construção de outros materiais de carbono como o fulereno (Figura 3B), os nanotubos (Figura 3.C) e o grafite (Figura 3.D). Foi isolado e caracterizado intocado (sem contaminação heteroatómica) pela primeira vez por Novoselov *et. al* (2004) utilizando fita adesiva para esfoliar mecanicamente pequenas massas de grafite pirolítico altamente orientado. (Figura 3.D) (GEIM; NOVOSELOV, 2010; NOVOSELOV *et al.*, 2004; BIANCO *et al.*, 2013; RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014).

As folhas de grafeno possuem espessura de um único átomo de carbono de aproximadamente 0,35 nm e dimensões laterais variando de nanômetros até micrometros resultando então em uma alta área superficial específica teórica (ASE't) de aproximadamente  $2.600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Possui propriedades únicas como a segunda maior mobilidade eletrônica conhecida, medindo  $200.000 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ; excelente condutividade térmica de aproximadamente  $5.000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ; transparência óptica notável, com absorção de luz visível em torno de 2,3%, altas rigidez e resistência específica à fratura de 0,1 TPa e 130 GPa, respectivamente.

---

<sup>1</sup> A hibridização  $sp^2$  diz respeito ao carbono que faz uma ligação simples e uma ligação dupla. Ou uma ligação  $\pi$  e 2 ligações  $\sigma$  (MCMURRY JOHN, 2023)

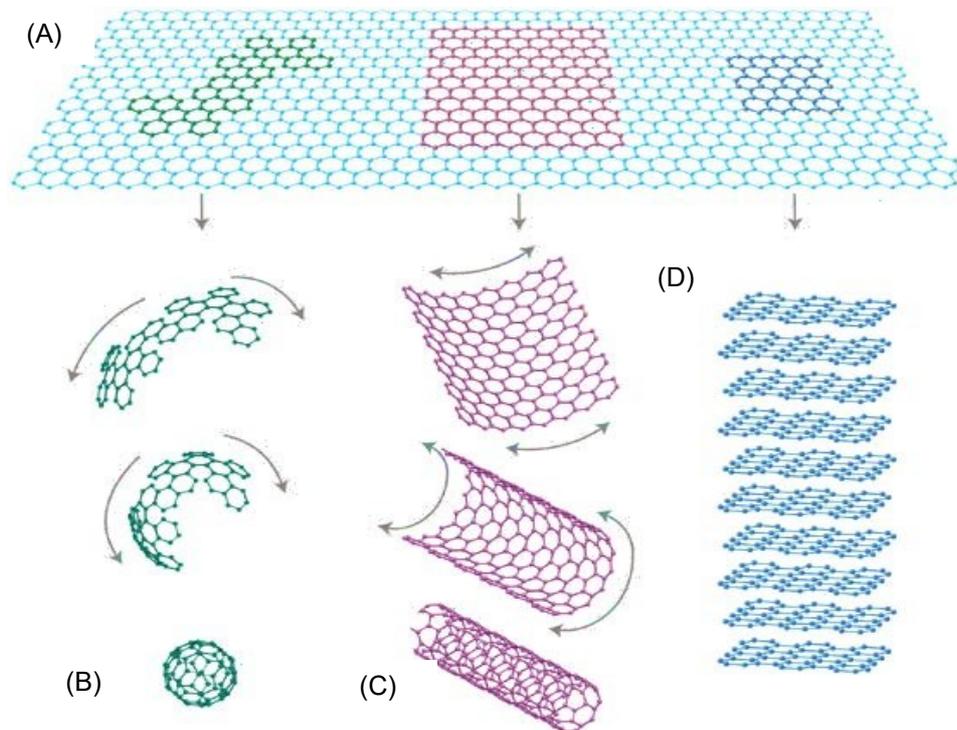


Figura 3 - Estrutura de (A) grafeno é o substrato para a síntese de (B) fulerenos, (C) nanotubos de carbono e (D) grafite. Fonte: GEIM; NOVOSELOV, 2010.

Todas essas propriedades garantem ao material grande interesse acadêmico e industrial. Na Figura 4, apresenta-se uma comparação anual de publicações na plataforma *Science Direct*, destinada ao acesso à jornais e livros online, nele é possível notar um aumento de publicações entre 2004 e 2021, passando de 441 para 32.751 publicações com a palavra-chave “grafeno” ao ano, aproximadamente 89 ao dia (MA; ZHI, 2021; SCIENCE DIRECT, 2022; BIANCO *et al.*, 2013).

Mais de uma década após o grafeno ser isolado, ele já proporcionou pesquisas revolucionárias na indústria de energia, medicina, aplicação em eletrônicos, na indústria de alimentos, nos esportes e na área da construção civil. Em 2019 o grupo Kuten, Öztemur e Safder da empresa turca de fornecimento de materiais nanométricos de carbono, *Nanografi*, publicou em sua página uma lista com 60 áreas de aplicações e contribuições específicas do grafeno, nesta lista estão inclusos temas como células solares, baterias, destilação de álcool, tratamento de câncer, monitoramento de diabetes, diálise, diagnósticos de HIV, geração de luz, eletrônicos versáteis e a prova d'água, supercondutores, sensores óticos,

dessalinização, fabricação de roupas e capacetes, blindagem radiológica, cimento, dentre outros.

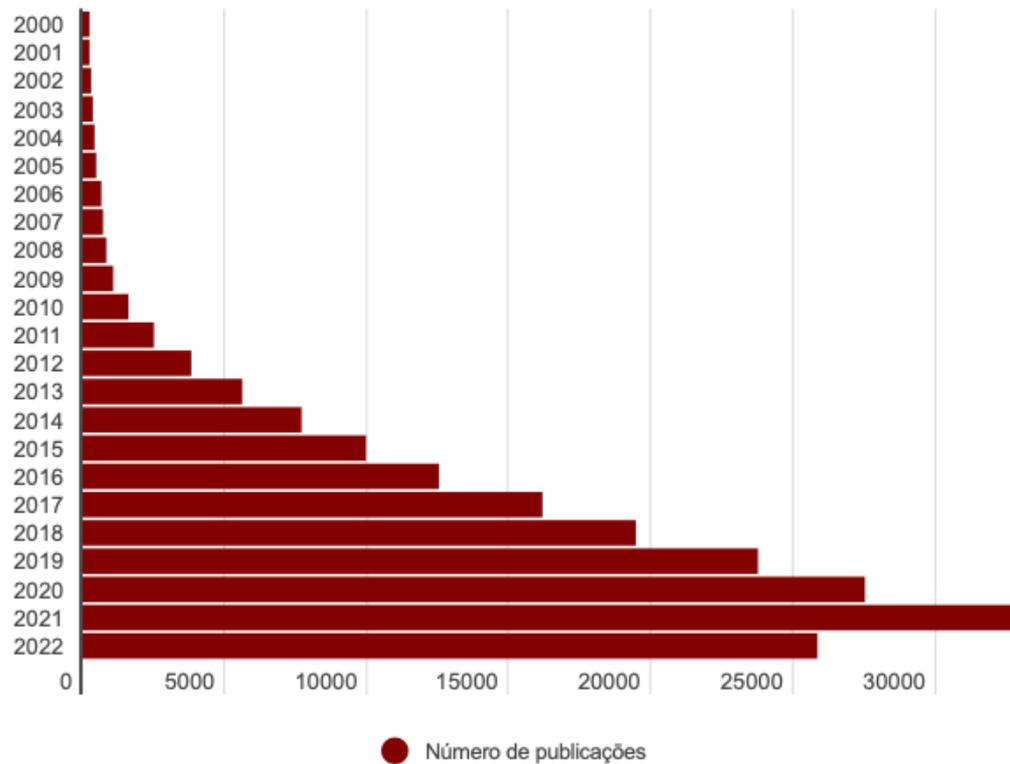


Figura 4 - Representação do aumento do número de publicações relacionadas à grafeno de 2000 até 2022. Fonte: adaptado de *Science Direct*, 2022.

### 3.2.1 Nomenclatura para grafeno e seus derivados

Bianco *et. al* (2013) publicaram a primeira normatização de nomenclaturas recomendadas para materiais bidimensionais de carbono. O interesse e as pesquisas deles cresceram consideravelmente e o grupo notou que na literatura há muitas inconsistências na nomeação de materiais 2D carbônicos, sendo nomeados na maioria das vezes todos como “grafeno”. Desde então já foram publicadas as normatizações ISO TS 80004-13:2017, ABNT ISO/TS 21356-1 e ISO/TC 229, destinadas a facilitar a comunicação entre organizações, pesquisadores e indústria por meio de uma lista de termos e definições para grafeno materiais bidimensionais relacionados.

No trabalho de Bianco *et al.*, 2013 foi definido que grafeno é uma monocamada isolada bidimensional de átomos de carbono ligados em  $sp^2$  disposto hexagonalmente com dimensões laterais variando de nanômetros até a macro escala. Quando a monocamada se encontra dentro de uma estrutura formando um material de carbono 3D, como por exemplo o grafite na Figura 7.d, ela é chamada de camada de grafeno.

Os mesmos autores definiram que materiais bidimensionais que possuem camadas de grafeno empilhadas e de dimensão lateral estendida possuem nomeações de acordo com o número de camadas que têm, por exemplo:

- 1) Grafeno de bicamada ou de tricamada: Materiais que possuem 2 ou 3 camadas de grafeno empilhadas bem definidas e contáveis;
- 2) Grafeno multicamada: Material que possui um número de camadas entre 2 e 10, bem definidas, contáveis e de dimensão lateral estendida;
- 3) Grafeno de poucas camadas ou filme fino de carbono: Material que contém camadas de grafeno fragmentadas e de dimensão lateral pequena. Caso este possua entre 2 e 5 camadas, são chamados de grafeno de poucas camadas;
- 4) Nanoplacas de grafite, nanofolhas de grafite ou nanoflocos de grafite: Materiais de grafite 2D que apresentam espessura e/ou dimensão lateral inferior a 100 nm.

O nanomaterial produzido a partir da funcionalização do grafite ou do grafeno também possui nomenclaturas próprias, Na Figura 5 é mostrado o processo de oxidação química e redução do grafite (que será mais bem discutido a frente). Após o processo de oxidação do material de partida, grafite (Figura 5.A), o material passa a ser chamado de óxido de grafite (3D) (Figura 5.B), um sólido obtido a partir do processo de funcionalização dos planos basais do grafite, no qual, o espaçamento entre as camadas é aumentado através da presença de grupos oxigenados entre elas. O próximo passo é a esfoliação, na qual as folhas que compõem o óxido de grafite vão se separar e formar o óxido de grafeno (GO) (Figura

5.C), um material monocamada com alto teor de oxigênio e hidrofílico. Esse material pode ser tratado por métodos químicos, térmicos ou eletroquímicos para que ocorra a retirada dos grupos funcionais inseridos, esse processo é chamado de redução, formando o óxido de grafeno reduzido (rGO) (Figura 5.D). (BIANCO *et al.*, 2013; WICK *et al.*, 2014).

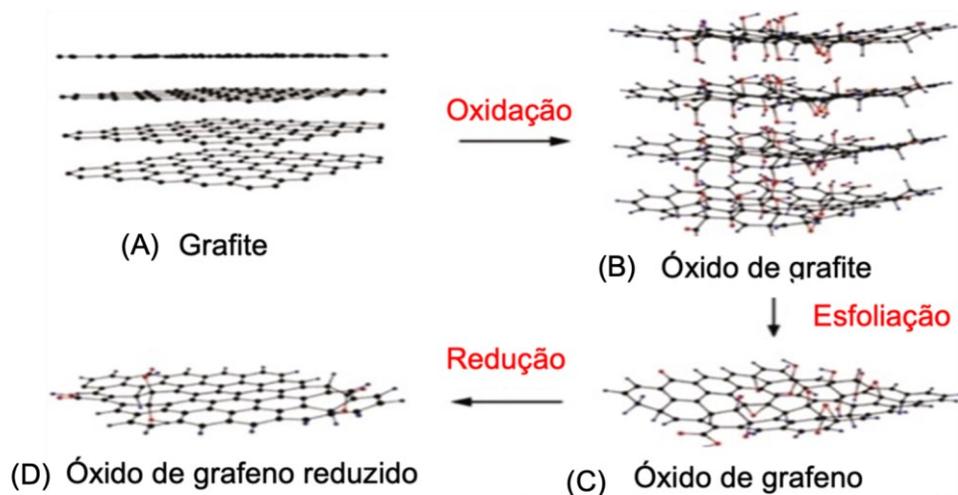


Figura 5 – Método Hummers de conversão química do grafite para óxido de grafeno reduzido, onde (A) grafite. (B) óxido de grafite. (C) óxido de grafeno (GO). (D) óxido de grafeno reduzido (rGO).

Fonte: Adaptado de BAI *et al.*, 2010.

Wick *et al.* (2014) afirmam que a principal diferença estrutural entre GO e o rGO, é a razão atômica carbono-oxigênio (C/O), onde o GO possui razão C/O em torno de 4:1 a 2:1 e o rGO em torno de 12:1 a 246:1.

### 3.2.2 Métodos de produção de grafeno e seus derivados

Os materiais 2D em geral são produzidos a partir de dois métodos centrais: o *bottom-up* e o *top down*. A partir dessas duas metodologias foram desenvolvidos diferentes técnicas e rotas de síntese, a seguir serão apresentadas algumas delas em função da síntese de grafeno.

#### 3.2.3 Processo *bottom-up* – Deposição Química de Vapor

O Tipo de processamento *bottom-up*, resume-se a uma forma de “estruturar de baixo para cima”, no qual um determinado material é formado a partir da construção de blocos de moléculas, como é ilustrado na Figura 6 que vão se agrupando e formando camada por camada do material.

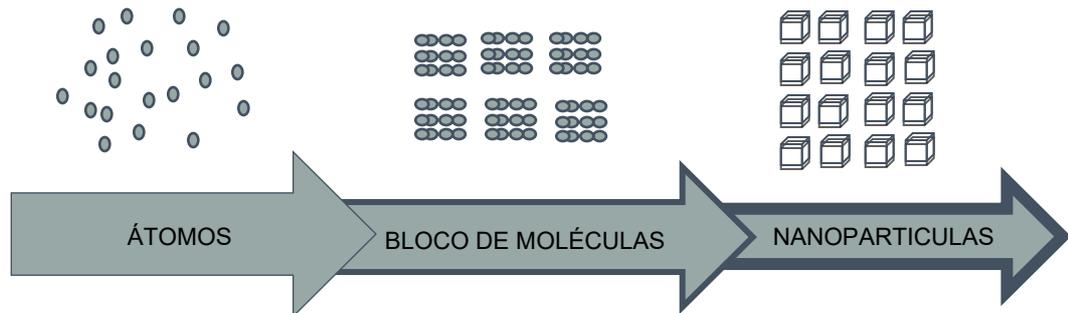


Figura 6 - Ilustração esquemática do processo *bottom-up*. Fonte: Autora, 2023.

O processo apresenta a vantagem do controle preciso e detalhado à nível atômico da qualidade do material a ser formado, isso significa que é possível sintetizar um material de acordo com preferências específicas. Entretanto, esse tipo de processamento exige alta tecnologia e equipamentos de alta precisão. Isso se torna uma desvantagem no processo, visto que os custos da tecnologia, da construção e operação dos equipamentos aumentam de maneira significativo o preço do processamento e conseqüentemente do produto (LÓPEZ-MONÍS, 2020).

A Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) é um método eficaz para produzir filmes de grafeno de alta qualidade com ótimos níveis de cristalinidade e em larga escala. O processo é ilustrado na Figura 7, onde os precursores de carbono são decompostos em altas temperaturas. O gás hidrocarboneto decomposto entra em contato com o substrato, que pode ser de silício ou cobre por exemplo, começando o processo de nucleação. A partir da adsorção e deposição de átomos sob o filme do substrato reações químicas acontecem a fim de formar um filme contínuo de grafeno. Os precursores de carbono mais comuns utilizados são o gás metano ( $\text{CH}_4$ ) e o acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ); nestes casos a temperatura utilizada está na faixa de  $900^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  (BROWNSON; BANKS, 2012).

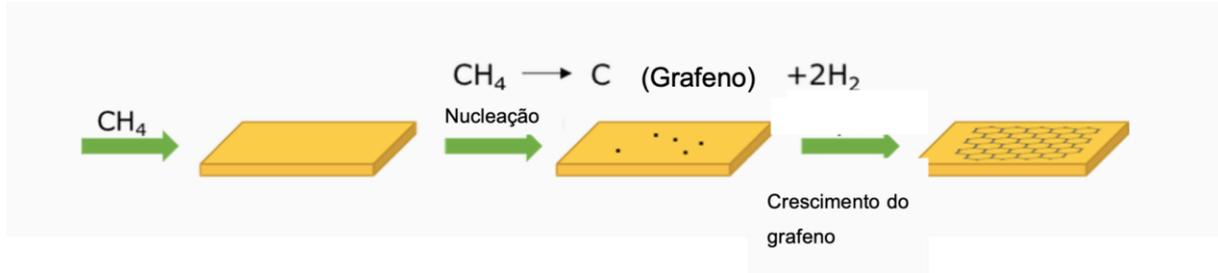


Figura 7 - Processo de síntese de grafeno através da deposição química de carbono (CVD). Fonte: ACS MATERIAL LLC, 2017.

Alguns parâmetros devem ser observados e adotados a cada síntese, sendo eles: os tipos de precursores de carbono e os substratos (os mais utilizados são filmes de níquel ou cobre) o fluxo de gás, a pressão e o tempo de retenção do material dentro do forno. Este processo é feito em um tempo curto e produz um grafeno de alta qualidade estrutural, ou seja, sem defeitos. Entretanto, a síntese do grafeno em altas temperaturas traz problemas como o desperdício de recursos energéticos e o consequente aumento de custo (DENG; LIU; PENG, 2018; BROWNSON; BANKS, 2012).

### 3.2.4 Processos *top-down*

O processo *top-down*, forma materiais a partir da matriz do próprio constituinte. É um processo de “estruturação de cima para baixo”, como ilustrado na Figura 8, as partes menores do material são obtidas a partir de porções maiores dele. Um exemplo desse método é a de obtenção de grafeno a partir do processamento e esfoliação do grafite.

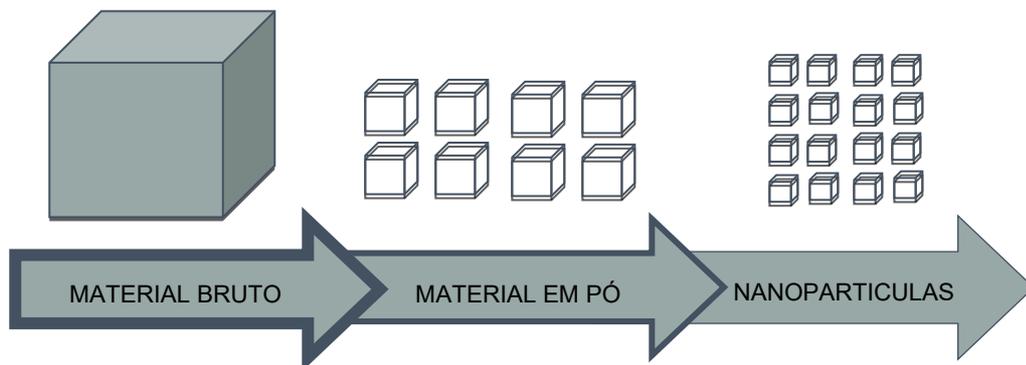


Figura 8 - Ilustração esquemática do processo *top-down*. Fonte: Autora, 2023.

O custo do processamento é voltado principalmente à compra do material a granel, por isso quando comparado ao processo *bottom-up*, este tem a vantagem de menor custo de produção. Entretanto, o material formado logo após a esfoliação pode possuir defeitos estruturais ou alto grau de grupos funcionais inseridos, em função da técnica de obtenção que utiliza métodos físicos ou químicos agressivos para promover a separação da matriz inicial (TOUR, 2014).

#### 3.2.4.1 Esfoliação Mecânica

A esfoliação mecânica parte do princípio de que para as camadas de grafeno se soltarem umas das outras é necessário que a força de Van der Waals que as une seja superada. Conforme ilustrado na Figura 9, isso pode acontecer através da força normal, força lateral ou através da diminuição da força de ligação dos átomos mediante a fragmentação das partículas de grafite. No geral existem quatro tipos de rotas mecânicas para esfoliar grafite, são elas a clivagem micromecânica, a sonicação, a moagem por bolas e a dinâmica de fluidos (SHEN, 2015).

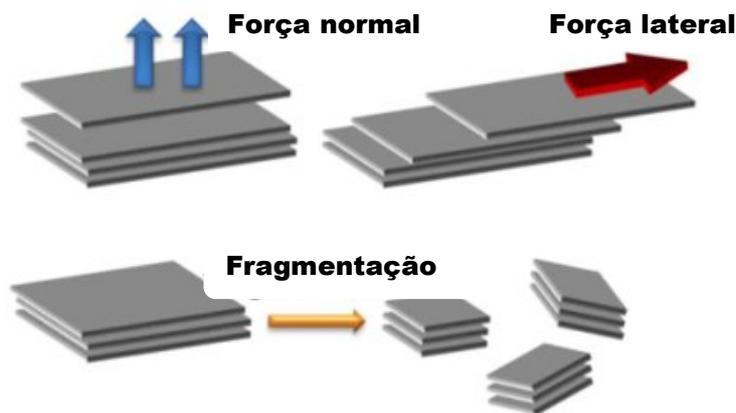


Figura 9 - Forças e metodologia utilizada para a superação da força de Van der Waals entre as folhas de grafeno dentro do grafite. São elas: força normal, força lateral e a fragmentação. Fonte: Adaptado de YI; SHEN, 2015.

A clivagem micromecânica tradicional foi o processo de esfoliação utilizada por Novoslov *et. al* em 2004, também chamada de método da fita adesiva. O processo é mostrado na Figura 10, onde uma pequena quantidade de grafite é

colocada sob uma fita adesiva, esta é dobrada e aberta muitas vezes de modo que as folhas de grafeno se soltem umas das outras a partir da aplicação da força normal. Ao final do processo os pedaços de grafite esfoliado são retirados da fita através de um pedaço de silicone. O processo produz folhas de grafeno estruturadas, entretanto além de ser um processo muito demorado e trabalhoso, também possui baixo rendimento. (ZHANG *et al.*, 2021; YI; SHEN, 2015).

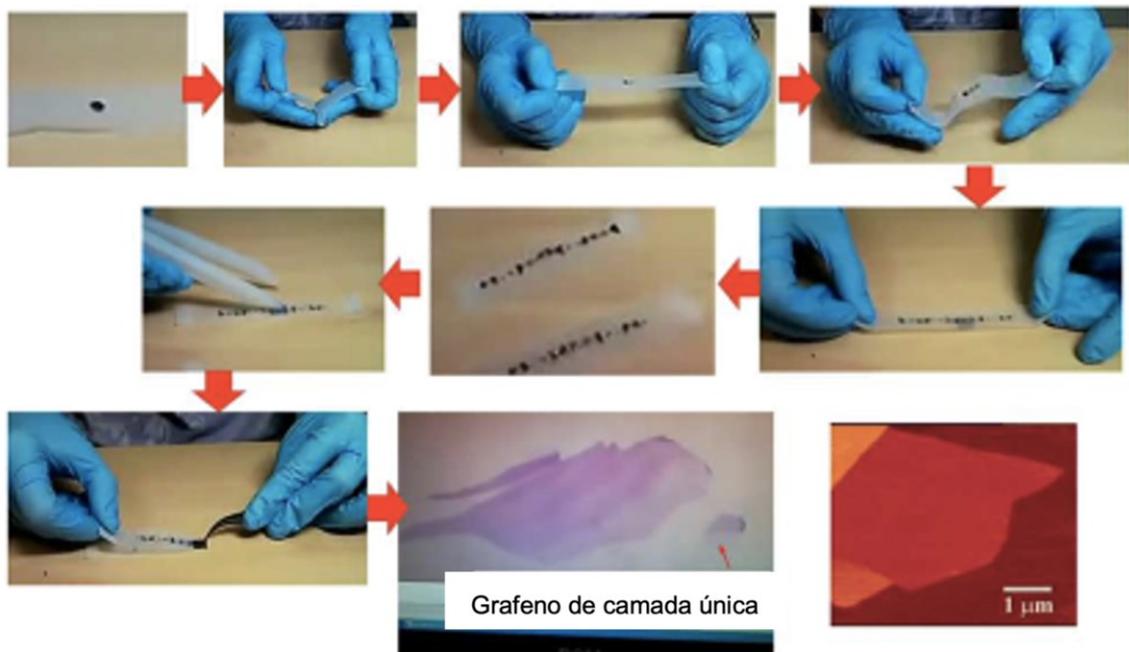


Figura 10 - Processo de clivagem micromecânica. Fonte: Adaptado de YI; SHEN, 2015.

A esfoliação em fase líquida assistida por sonicação envolve 3 etapas: a primeira é a dispersão do grafite em um solvente, a segunda é a esfoliação do grafite por meio de sonicação e a terceira é a purificação. São utilizados em geral solventes orgânicos com energia superficial próxima ao do grafeno ( $\sim 40 \text{ mL/m}^2$ ), para que ao serem colocados juntos no ultrassom o solvente consiga minimizar a energia interfacial entre o grafeno e o solvente, ou seja, minimizar a força envolvida nas superfícies em contato. Ciesielski e Samorí (2013) explicam o mecanismo de esfoliação a partir da teoria das ondas de tensão: uma onda de compressão atinge a interface livre do grafite e em reflexão uma outra onda de tração será refletida de volta ao sonicador. Esse movimento criará numerosas microbolhas que causarão um estresse de tração nos flocos de grafite, fazendo com que este cause a esfoliação destes. Entretanto essa técnica não produz soluções de grafeno tão concentradas:

alguns trabalhos relatam concentrações de 0,05 mg/mL a 0,1 mg/mL. Além disso a grande maioria dos solventes utilizados como o N-metil-2-pirolidona (NPM), N, N-dimetilformamida (DMF) e ortodichlorobenzene (o-DBC) são tóxicos, tornando a técnica pouco interessante em termos ambientais (YI; SHEN, 2015; CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

A moagem por bolas é a terceira metodologia de esfoliação mecânica discutida neste trabalho, e durante o processo a força de cisalhamento é aplicada lateralmente no grafite afim de obter folhas de grafeno. Na figura 11 estão esquematizadas as duas ocorrências da esfoliação por bolas. Yi e Shen (2015) discutem em seu trabalho que primeira ocorrência é altamente desejada, e consiste na esfoliação por cisalhamento, na qual é possível gerar flocos de grafeno de grande porte. A segunda ocorrência não é tão almejada, mas ocorre com frequência, consiste em colisões verticais aplicadas pelas bolas, causando fragmentação dos grandes flocos de grafite em pequenos e em algumas vezes destroem até a estrutura cristalina do grafite, formando estruturas amorfas.

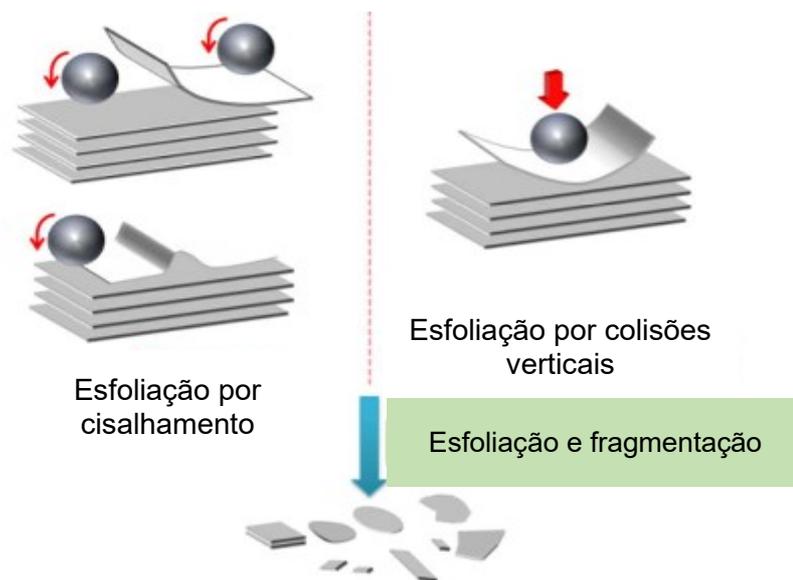


Figura 11 - Processo de esfoliação através de moagem por bolas, mostrando as maneiras na qual o grafite é esfoliado pelas esferas. Fonte: Adaptado de YI; SHEN, 2015.

O processo ao mesmo tempo produz materiais bem esfoliados, muito fragmentados ou ainda estruturas amorfas. É um processo de esfoliação considerado eficiente, mas para aplicações específicas que aceitem materiais com a estrutura bem defeituosa ou até mesmo amorfa (YI; SHEN, 2015).

### 3.2.4.2 Esfoliação Química

Existem diversas rotas de esfoliação química, entretanto a mais usada é a rota de esfoliação química úmida para produzir óxido de grafeno (do inglês *Graphene Oxide* - GO) e depois uma rota de redução é utilizado uma para a obtenção de óxido de grafeno reduzido (do inglês *Reduced Graphene Oxide* - rGO). O mecanismo consiste em um primeiro momento de produção de GO intercalar grupos oxigenados entre as camadas de grafeno por meio de ataques ácidos ao grafite. Esses grupos inseridos aumentam a distância entre as folhas de grafeno, e em consequência a isso a força de Van der Waals que as unem se rompem, ajudando não somente na esfoliação, mas também na dispersão e estabilização das folhas de GO produzidas. Essa rota de produção de GO começou a ser desenvolvida em 1859, quando Brodie oxidou grafite na presença de clorato de potássio e ácido nítrico fumegante. Em 1958 ela foi evoluída para o processo Hummers, mostrado de uma forma geral na Figura 9, no qual é utilizado uma combinação de nitrato de sódio, permanganato de potássio e ácido sulfúrico, fazendo deste método a base para outras pesquisas. Desde então pesquisadores de todo o mundo trabalham para deixá-lo mais seguro e “verde”, como por exemplo pela eliminação do nitrato de sódio fazendo com que não houvesse mais produção de gás nitroso ácido durante o processo (ZHONG *et al.*, 2015)

O segundo momento consiste na redução dos grupos oxigenados, para que seja produzido o óxido de grafeno reduzido, que é o material mais próximo do grafeno que pode ser obtido após a oxidação do grafite. Também consiste em um grande campo de estudo, pois a forma com que a redução é feita impacta diretamente nas propriedades do rGO. Métodos como a redução solvotérmica, micro-ondas, química, e eletroquímica são amplamente discutidas, mas, a ideia de utilizar agentes redutores eficientes e tóxicos não é mais atraente, portanto, diversas pesquisas estão sendo feitas utilizando produtos não tóxicos ou naturais como biomoléculas, biomassa e resíduos plásticos para promover a redução verde de GO (KURIAN, 2021).

O interesse de melhora nessa metodologia de esfoliação se dá em função do alto potencial de escalonamento e por possuir alto rendimento. Porém o processo também produz estruturas defeituosas, estruturalmente falando, já que quando os grupos oxigenados são retirados os defeitos criados por eles ficam; também é um processo potencialmente explosivo, demorado, que utiliza produtos químicos tóxicos e muito oxidantes: na lavagem do GO para a retirada do excesso de acidez é produzido muito efluente ácido (YUSUF *et al.*, 2019; ZHONG *et al.*, 2015).

Em relação ao GO diversos estudos na área da biologia o apontam como um material tóxico para algumas bactérias (EVARISTE *et al.*, 2021), peixes zebra (HU *et al.*, 2011), algas (ZHAO *et al.*, 2017), microalgas (HAZEEM *et al.*, 2017), dentre outros. Além de poderem ser potencialmente perigosos para outros organismos na água ou no solo por formar um filme impermeável na superfície, ainda não foram profundamente estudados. Ou seja, é necessário que haja cautela e reavaliações sobre a produção de GO (GUO *et al.*, 2022).

#### 3.2.4.3 Esfoliação Eletroquímica

Segundo Liu e Aziz (2022) a rota esfoliação eletroquímica do grafite faz parte do grupo de esfoliações químicas. O processo usa um sinal de corrente para inserir íons entre as folhas de grafeno da estrutura do grafite e assim quebrar as forças de Van der Waals que as retêm juntas, a fim de liberar estruturas de grafeno no eletrólito.

Em seu trabalho, Zhong *et al.* (2015), discutem que essa técnica tem a vantagem de produzir grafeno em larga escala, com mínimos defeitos, e possibilita o ajuste do nível de funcionalização em função da tensão aplicada e do intercalante utilizado. Entretanto, como toda técnica, esta também tem suas limitações, que se baseiam no fornecimento ininterrupto de tensão aos flocos de grafite, visto que eles precisam de tensão para que possam atrair as espécies intercalantes. Em muitos trabalhos são relatados a utilização de hastes de grafite contínuo em forma de eletrodo, e em tese funcionaria bem, visto que o processo de intercalação ocorre dos flocos de grafite mais externos até os mais internos, entretanto na prática não é assim que acontece. Na realidade, todo o grafite exposto ao eletrólito sofre o

processo de intercalação e este processo pode resultar em grafenos ou em pedaços de grafite de várias camadas. Este grafite quando solto da matriz ligada à fonte elétrica perde o contato elétrico e interrompe o processo de esfoliação naquele local, resultando em uma ineficiência do processo. Portanto é necessário que essa limitação seja resolvida para que a força motriz eletroquímica seja aplicada em todo o grafite de forma efetiva.

As discussões sobre essa metodologia são bem extensas e interessantes em função da facilidade de aplicação e do benefício de eliminação de agentes oxidantes fortes para intercalação de íons. A esfoliação pode se dividir em dois grupos centrais: a catódica e a anódica, os quais ainda podem ser subdivididos quanto à utilização de diferentes configurações de eletrodos (YU, *et al.*, 2015).

A esfoliação catódica é um processo no qual o grafite se comporta como um cátodo, (carregado com cargas negativas), atraindo espécies catiônicas (positivas) para que possam intercalar e expandir as camadas de grafite. Podem ainda ser combinados etapas de esfoliação mecânica ou sonicação para esfoliar as folhas de grafeno que ainda não se soltaram da matriz. Esse processo possui cinética de reação lenta, alguns trabalhos apresentam tempo de duração maior que 10 horas (YANG *et al.*, 2015). Na Figura 12 é mostrado o processo de intercalação catódica, no qual é muito comum encontrar grafeno e grafeno de poucas camadas, porém grafeno funcionalizado é dificilmente encontrado (YU, *et al.*, 2015).

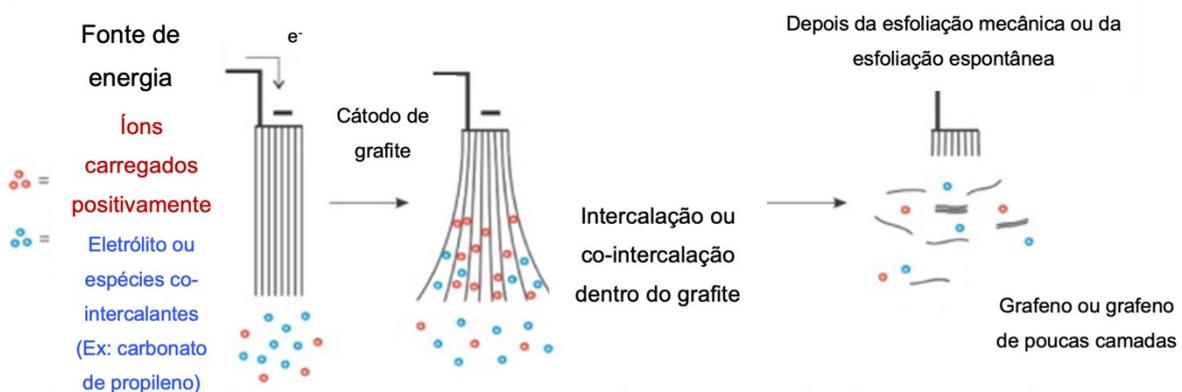


Figura 12 - Processo de intercalação e esfoliação eletroquímica catódica. Fonte: Adaptado de YU *et al.*, 2015.

A esfoliação catódica previne oxidação em excesso, pois aplica potencial negativo, e produz em larga escala um material com baixa teor de defeitos. São utilizados como eletrólitos solventes orgânicos, porém muitos deles são caros e perigosos, como por exemplo o carbonato de propileno e a acetonitrila, tornando o processo menos interessante (RAO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2019; HASHIMOTO *et al.*, 2019).

Na esfoliação anódica é aplicado uma tensão positiva sobre o grafite fazendo com que o ele atue como o ânodo (carregado com cargas positivas), atraindo espécies aniônicas (negativas). Na Figura 13 é mostrado a metodologia da esfoliação, onde íons com cargas negativas advindos do eletrólito e íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) vindos da eletrólise da água (mecanismo que será mais bem discutido à frente) atacam a estrutura do grafite e se intercalam entre as folhas. O processo pode ainda se estender por meio de sonicação. Para o meio eletrolítico podem ser utilizados ácidos, sais inorgânicos e bases. Esse método é geralmente mais utilizado, pois possui uma alta eficiência, com rendimentos próximos de 70%, e gera materiais como estruturas de grafeno, grafeno de poucas camadas, grafenos funcionalizados com grupamentos oxigenados e estruturas com defeitos com dimensão lateral estendida. Entretanto em comparação às estruturas produzidas na oxidação via ataques ácidos, estas possuem um nível de defeito menor. Quando comparados, o método de esfoliação anódica se destaca em função da utilização de reagentes, ácidos, sais inorgânicos e bases não tóxicos e nocivos ao meio ambiente, contrapondo ao processo de esfoliação eletroquímica catódica (YU *et al.*, 2015).

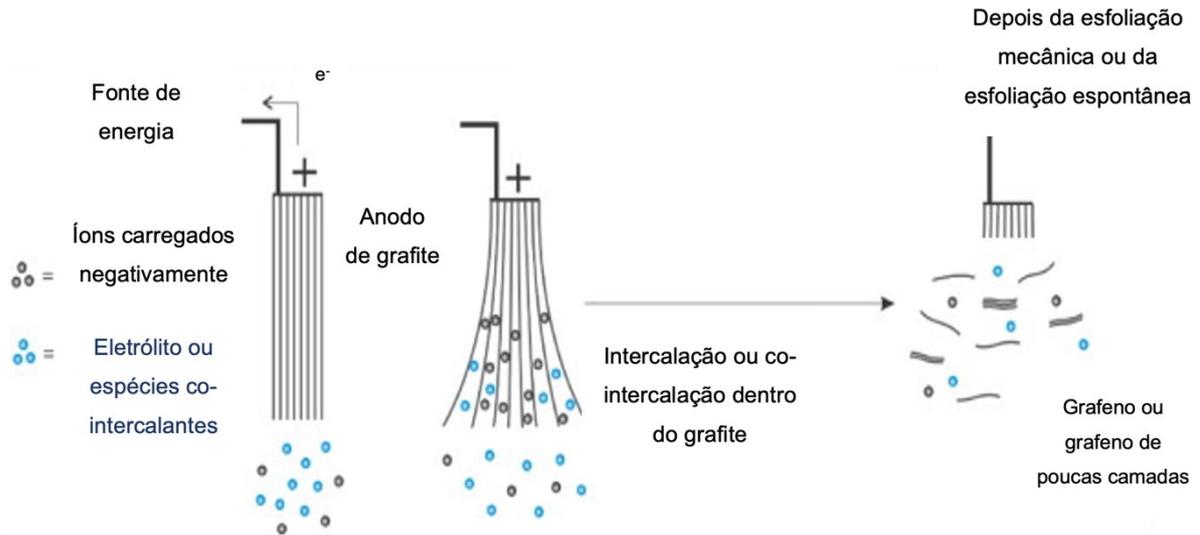


Figura 13 - Processo de intercalação e esfoliação eletroquímica anódica. Fonte: adaptado de YU *et al.*,2015.

Outro fator que influencia o processo de esfoliação é o tipo de montagem do sistema, ou seja, como os eletrodos são introduzidos no sistema. Esse sistema, frequentemente descrito em artigos e trabalhos acadêmicos, consiste, conforme ilustrado na Figura 14, na utilização de um eletrodo, um contra eletrodo, uma solução eletrolítica e uma fonte externa de corrente contínua. O eletrodo costuma ser composto de grafite altamente orientado, enquanto o contra eletrodo é feito de metais inertes, como platina, cobre ou aço inoxidável. As diferenças nos resultados obtidos derivam das variações na tensão aplicada ao sistema e das alterações nos parâmetros físicos do eletrólito, como a concentração e a natureza da solução. (YU *et al.*,2015).

O mecanismo de esfoliação do sistema, exemplificado na Figura 14, mostra um processo em que foram utilizados eletrodos e uma solução anódica composta por nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ):

(i) A tensão de polarização causa uma redução da água, no cátodo (polo negativo), criando íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) que atuam como nucleófilos nas bordas e contornos de grão do grafite;

(ii) A oxidação nas bordas do grafite leva à uma despolarização e expansão nas camadas de grafite, facilitando a entrada dos íons, provenientes da solução

eletrolítica, no caso íons  $\text{NO}_3^-$ , entre as camadas gráficas. Neste processo as moléculas de água podem intercalar com os ânions provenientes da solução eletrolítica;

(iii) A redução dos ânions provenientes da solução eletrolítica e a auto oxidação da água formam espécies gasosas como  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , dependendo do que foi usado no eletrólito. As espécies formadas podem exercer grande função na separação de camadas de grafite fracamente ligadas umas das outras. O processo ainda se tornará mais eficiente caso o potencial de redução dos íons provenientes do eletrólito for baixo, pois serão mais favoráveis a gerar os gases que auxiliarão na esfoliação (YU *et al.*, 2015; PARVEZ *et al.*, 2014; XIA *et al.*, 2013).

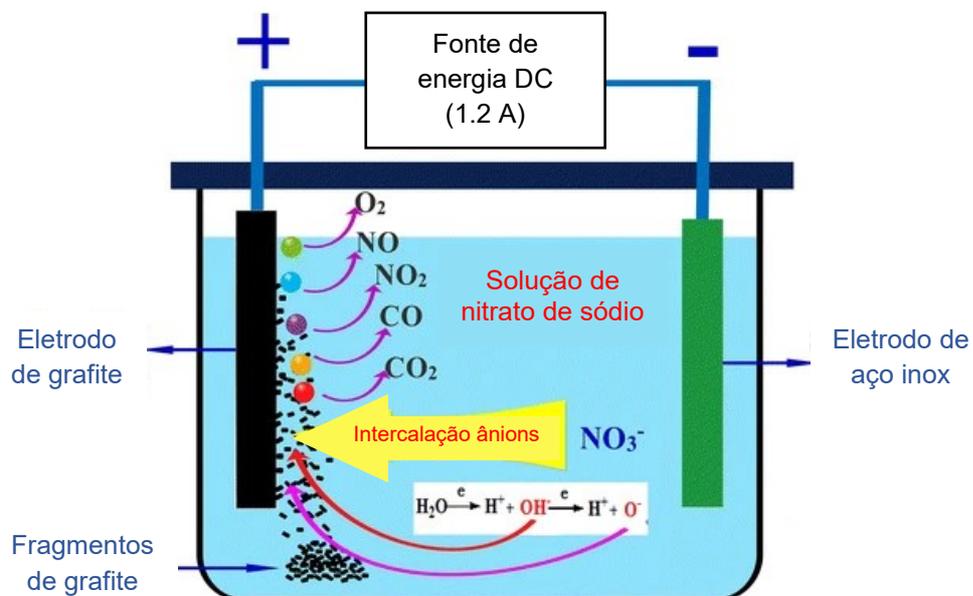


Figura 14 - Mecanismo da esfoliação eletroquímica utilizando eletrodos diferentes.  
Fonte: adaptado de ZHANG *et al.*, 2016.

No trabalho de Zhang *et al.* (2016) foi utilizado o grafite como o eletrodo anódico e aço inoxidável como eletrodo catódico. O eletrólito era composto por uma solução de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) a 1 mol/L e a corrente aplicada foi de 1,2 A. Os tempos de 0,5 min; 1 min; 3 min; 5 min; 10 min; 15 min e 20 min foram utilizados para verificar mudança da estrutura do material ao longo do tempo. Foi observado um aumento de rugosidade, porosidade e aparição de protuberâncias cada vez maiores com o aumento do tempo de processo. Essas protuberâncias ou bolhas apareceram em função da forte degradação de gás formado ao longo do processo.

Após 10 min as bolhas começaram a aumentar e se quebrar, dispersando a porção mais externa do grafite na solução. Esse processo tornou a morfologia do grafite cada vez mais áspera e porosa. Além da definição do mecanismo de esfoliação eletroquímica do grafite mostrada na Figura 14, o trabalho também definiu que o grau de oxidação é dependente do tempo de polarização. Por meio da técnica de XPS foi possível obter a relação C/O medida depois de 3 min e 5 min, onde a razão de 3 a 3,5 e 3,81, foram encontradas para os respectivos tempos de processo. Comparando a relação C/O e as imagens MET com o GO típico o grupo observou-se semelhança entre este e o material gerado. Entretanto, espectros de DRX e RAMAN mostraram-se parecidos com o rGO. Ao final, os resultados mostraram que há uma distribuição heterogênea de OG eletrólito, onde são encontrados grafite sem esfoliação, OG, e regiões pouco oxidadas cristalinas e amorfas (ZHANG *et al.*, 2016).

Em outra configuração de eletrodos, eletrodos de natureza idêntica, especificamente grafite, são utilizados. Nessa configuração, eles desempenham um duplo papel, agindo não apenas como fornecedores de corrente elétrica para o sistema, mas também passam pelo processo de esfoliação e operam em modo de corrente alternada. Conforme ilustrado na Figura 15, o processo ocorre em ambas as direções, alternando a função de cada eletrodo entre anódico e catódico em momentos distintos, ao final ambos os grafites possuem certo grau de esfoliação (YANG *et al.*, 2017).

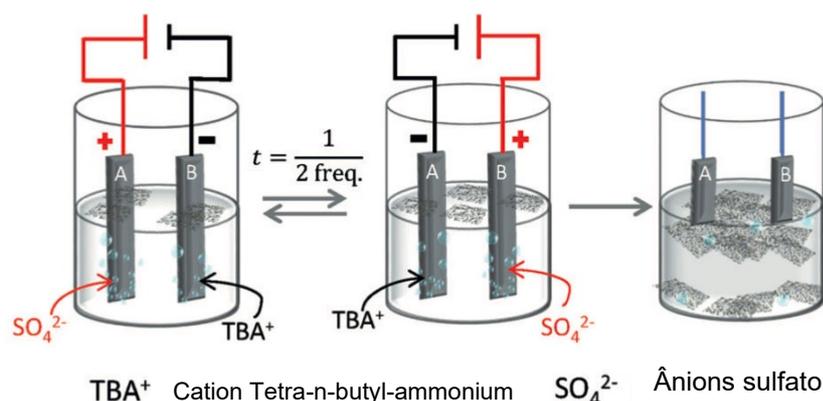


Figura 15 - Montagem da esfoliação eletroquímica anódica com eletrodos diferentes. Fonte: adaptado de YANG *et al.*, 2017.

Das *et. al* (2018) afirmam que a junção dos dois tipos de esfoliações é eficiente, já que um sistema supre a ineficiência do outro para obtenção de grafeno. O produto é um material 2D com pouca ou nenhuma oxidação, em um menor tempo de processo (DAS *et al.*, 2018). Yang *et. al* (2017) utilizaram um sistema com eletrólito composto por bissulfato de tetra-n-butilamônio ( $\text{TBA}\cdot\text{HSO}_4$ ) em solução, com concentração 0,1 M e NaOH para controle de pH a fim de neutralizá-la. Foi obtido um material baseado em grafeno constituído de 1-3 folhas de grafeno pouco oxidadas, e com relação C/O calculada em 21,2.

### 3.2.4.3.1 Esfoliação eletroquímica bipolar

Essa é outra metodologia de configuração de eletrodos, que teve seus primeiros trabalhos publicados no ano 2000, e que desde então têm sido aplicados para melhorar eficiência da eletrossíntese, células fotoquímicas e até baterias. Essa montagem resolve a ineficiência causada pela perda de contato elétrico que os processos eletroquímicos convencionais possuem, em razão da polarização que o campo elétrico gera no grafite. Ela é representada na Figura 16, onde o eletrodo central é o eletrodo bipolar mergulhado em solução eletrolítica e colocado paralelamente ao centro entre dois eletrodos de condução. O eletrodo bipolar deve ser eletricamente condutor e deve estar mergulhado no eletrólito, para que ao aplicar uma diferença de potencial seja possível conduzir reações de oxidação e redução. Os eletrodos de condução podem ser metálicos como platina, prata, ouro ou aço inoxidável (FOSDICK *et al.*, 2013)

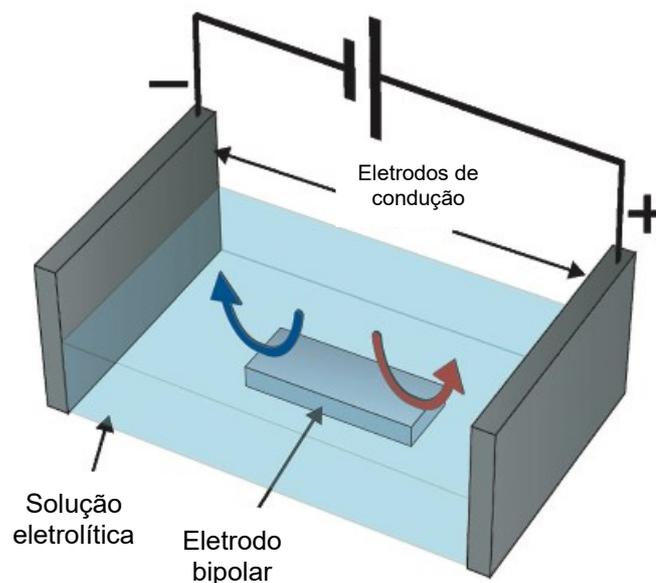


Figura 16 - Montagem de uma célula de esfoliação bipolar. Fonte: Adaptado de FOSDICK *et al.* (2013).

Antes de demonstrar o mecanismo de funcionamento é preciso definir que os polos do eletrodo bipolar estão orientados opostos aos eletrodos de condução. Ou seja, o polo anódico do eletrodo de condução está de frente para o polo catódico

do eletrodo bipolar, e a recíproca acontece da mesma forma. O sistema, esquematizado na Figura 17, mostra o funcionamento:

- (i) Os eletrodos de condução aplicam um campo elétrico uniforme dentro do sistema (este campo é moldado pela geometria dos eletrodos);
- (ii) Em resposta a esse primeiro momento, reações faradaicas (eletrolíticas) de eletrólise da água começam a acontecer, e são percebidas pela geração de bolhas e alteração de pH. No eletrodo de condução catódico ocorre o processo de redução, levando a formação de grupos  $\text{OH}^-$ , fazendo com que o pH naquela região aumente; no eletrodo de condução anódico ocorre oxidação, fazendo com que o pH diminua em função da presença de  $\text{H}^+$ ;
- (iii) Os íons gerados começam a atacar o EBP de modo a iniciar a intercalação. Caso houver presença de algum tipo de soluto no eletrólito, este também começara a se intercalar.

Ao final do processo, os grupos hidroxila estão, em grande maioria, ligados ao grafite, formando GO. E isso faz com que a solução possua uma maior concentração de cátions  $\text{H}^+$ , tornando-a mais ácida em comparação ao começo do processo. (ALLAGUI *et al.*, 2016; FOSDICK *et al.*, 2013; BJERGLUND, *et al.*, 2017)

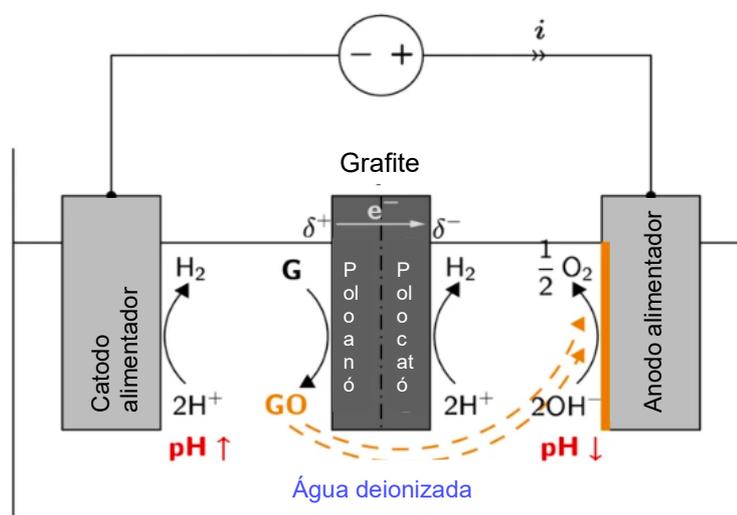


Figura 17 - Metodologia e caminho de espécies catiônicas e aniônicas na esfoliação eletroquímica bipolar de grafite. Fonte: adaptado de ALLAGUI *et al.* (2016).

### 3.2.4.3.2 *Parâmetros que interferem na esfoliação eletroquímica*

A partir da revisão de alguns trabalhos sobre esfoliação eletroquímica é notável que alguns fatores estudados influenciam o resultado da esfoliação:

Bakhshandeh e Shafiekhani (2018) avaliaram os efeitos de ondas ultrassônicas e temperatura no processo de esfoliação utilizando eletrodos diferentes. Ao final dos testes observaram que as ondas ultrassônicas diminuem a taxa de oxigênio presente no material esfoliado. Quanto a temperatura, não foram detectadas diferenças significativas quando aplicada.

Em um trabalho publicado em 2019, Shida, Zhou e Inagi, apresentaram um estudo investigativo em relação aos efeitos da concentração do eletrólito comparado a eletrólise com eletrodos de natureza igual, diferente e com a utilização do eletrodo bipolar. Os autores afirmaram que processos eletroquímicos com eletrodos bipolares não necessitam de altas concentrações de eletrólitos, pois o eletrodo bipolar inserido no campo elétrico aumenta as reações de eletrólise da água e conseqüentemente a disponibilidade de íons para intercalação, fazendo com que haja diminuição da necessidade de íons provenientes do eletrólito.

Wang e Zhang (2019) e Nurhafizah *et al.* (2020) publicaram estudos referentes a tensão aplicada sob sistemas eletroquímicos e suas conseqüências na síntese de GO. Os trabalhos discutem que com tensões abaixo de 3V o sistema não possui força suficiente para a produção de GO com poucas camadas; quando aplicados tensões entre 7V e 10V a energia fornecida já se torna suficiente para oxidação do material, podendo ser encontradas em solução estruturas de GO ligeiramente enrugadas. O aumento da tensão é proporcional ao nível de oxidação das estruturas carbônicas, e quanto mais oxidadas mais propensas a aglomeração as estruturas são. Os estudos ainda indicam que quando aplicadas tensões acima de 10V são vistas estruturas com a superfície mais espessa, já que a alta quantidade de grupos oxigenados ligados as estruturas se atraem, empilhando as folhas de GO através de ligações de Van der Waals. Outro ponto observado por esses autores foi a concentração de GO nas diferentes tensões aplicadas, e assim como o nível de oxidação é proporcional ao aumento de tensão, a concentração também aumenta proporcionalmente ao aumento da tensão aplicada ao sistema

eletroquímico. Esse efeito é explicado pela alta tensão aplicada (>10V) expandir as camadas intermediárias de grafite, não somente as bordas, como acontece com tensões baixas, fazendo com que a produção de GO seja mais pronunciada.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO

A Espectroscopia Raman é um método amplamente empregado na caracterização de materiais de carbono, sendo uma técnica não destrutiva utilizada para avaliar a organização e a presença de defeitos nas amostras, conforme destacado por Schuepfer *et al.* em 2020. Segundo Dai *et al.* em sua revisão de 2023, o RAMAN analisa três bandas principais: a banda D, a banda G e a banda 2D. A banda G, tipicamente localizada em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , é gerada pelo estiramento da ligação C-C e está presente em todas as estruturas de carbono. A banda D, que normalmente ocorre em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , resulta da deformação dos anéis aromáticos e só é visível na presença de desordens na estrutura. A banda 2D, cuja posição pode variar entre  $2500$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada com o número de camadas de grafeno. À medida que o número de camadas aumenta, o pico que deveria ser estreito e nítido, se alarga.

Em sua revisão de 2023, Dai *et al.* mostraram uma abordagem adicional para a análise dos Espectros Raman. Neste contexto, eles enfatizaram a importância das relações entre as intensidades das bandas 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ) e da banda D e G ( $I_D/I_G$ ). De acordo com os autores, a relação  $I_D/I_G$  reflete o grau de desorganização do material carbonáceo, podendo ser causado pela presença de grupos funcionais adicionados ou desorganização estrutural do material. Nessa mesma análise, valores mais próximos de zero indicam um material com menor desorganização, como por exemplo o grafite cristalino. A relação  $I_{2D}/I_G$ , está associada ao número de camadas, sendo assim, se a relação ultrapassar 1,3, é considerado que o material seja grafeno de camada única. Quando essa relação se encontra na faixa entre 0,7 e 1,4, sugere-se que o material seja grafeno de duas camadas. Por outro lado, quando a relação é inferior a 1, isso sugere que o material pode conter poucas ou várias camadas.

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), segundo o trabalho de Katumba et al, (2008), é uma técnica analítica que emprega espectroscopia no infravermelho dispersivo para identificar compostos com base nas frequências das ondas emitidas por cada ligação presente no composto.

A difração de Raio-x (DRX) é outra técnica não destrutiva muito utilizada para determinar parâmetros sobre as propriedades estruturais e químicas dos materiais. Ela pode fornecer informações sobre grupos ligantes, espaçamento entre as camadas e pureza do nanomateriais de carbono como mostra o trabalho de Al-Gaashani *et al.*, (2019). Segundo Yang *et al.* (2018) a distância interplanar do grafite intocado é de aproximadamente 0,34 nm, e caso grupos oxigenados sejam inseridos entre as camadas, a distância interplanar aumentará para cerca de 0,8 nm. Ainda segundo os autores, esta técnica também pode trazer informações que diferenciam os materiais de carbono, além da distância interplanar. No GO há um pico de difração típico entre  $9^{\circ}$  e  $10^{\circ}$ , correspondendo ao plano (001). Já no rGO, grafite ou grafeno, o pico típico está entre  $24^{\circ}$  e  $26^{\circ}$  aproximadamente, correspondentes ao plano (002).

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de caracterização que avalia a variação do peso do material com relação a queima do material. Com esses dados é possível avaliar a estabilidade térmica do material, bem como sugerir grupos ligantes à estrutura em função da sua temperatura de queima (VIGNESH *et al.*, 2023). No estudo realizado por Farivar *et al.* em 2021, foram definidas faixas de temperatura de queima relacionadas a diferentes estruturas de carbono, nomeadamente grafite, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e grafeno. As estruturas de grafite apresentam uma faixa de temperatura de queima que varia entre  $800^{\circ}\text{C}$  e  $890^{\circ}\text{C}$ , com a temperatura máxima atingindo aproximadamente  $870^{\circ}\text{C}$ . O grafeno, por sua vez, é caracterizado por uma faixa de queima compreendida entre  $680^{\circ}\text{C}$  e  $730^{\circ}\text{C}$ , atingindo sua temperatura máxima em cerca de  $704^{\circ}\text{C}$ . O óxido de grafeno reduzido possui uma faixa de temperatura de queima situada entre  $520^{\circ}\text{C}$  e  $620^{\circ}\text{C}$ , com a temperatura de queima máxima ocorrendo em torno de  $536^{\circ}\text{C}$ . E o óxido de grafeno, por sua vez, apresenta dois eventos de queima distintos. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura entre  $180^{\circ}\text{C}$  e  $220^{\circ}\text{C}$ , atingindo sua temperatura de queima máxima em  $221^{\circ}\text{C}$ . O

segundo evento de queima se situa entre 530 °C e 620 °C, com a temperatura máxima de queima ocorrendo por volta de 559 °C.

### 3.4 POLIETILENO DE TEREFALATO (PET)

Os polímeros possuem uma constituição básica de macromoléculas, formadas a partir unidades (meros) que se repetem ao longo da cadeia, ligadas entre si por interações intramoleculares primárias fortes, normalmente do tipo covalentes. Estes monômeros podem ainda interagir com partes delas mesmas ou com outras cadeias por meio de ligações intermoleculares secundárias fracas, as quais vão diminuindo ou aumentando sua intensidade em função da distância que as moléculas se encontram. Podem ser classificadas como fibras, elastômeros e plásticos em função de seu comportamento mecânico. Dentro do último grupo ainda podem se subdividir em termoplásticos e termorrígidos quanto ao seu comportamento ao calor (CARNEVALORO; SEBASTIÃO, 2010).

Os termoplásticos são plásticos que à temperatura ambiente são sólidos, mas quando submetidos a temperaturas acima da sua transição vítrea são passíveis de moldagem, pois tornam-se extremamente flexíveis e maleáveis sem que sua estrutura química seja rompida ou danificada. Podem ser reutilizados, visto que não apresentam danos estruturais quando são aquecidos abaixo da temperatura de transição vítrea. São versáteis e podem ser aplicados em diversos lugares desde sacos de lixo até componentes em aparelhos eletrônicos. Podem ser moldados para a criação de produtos resistentes de grandes dimensões como tanques para combustíveis, caixa d'água e brinquedos. E ainda têm potencial de sobrepor outros materiais como metal, ferro e alumínio para aumento de propriedades desejáveis. Logo, os termoplásticos são considerados materiais abrangentes e vantajosos, substituindo materiais como vidro e aço em inúmeras demandas da construção civil (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005; ZURICH TERMOPLÁSTICOS, 2016).

O polietileno de tereftalato (PET) é um polímero termoplástico cuja cadeia possui uma fase cristalina e outra amorfa, podendo ser classificado também como um material semicristalino. É obtido através da esterificação, demonstrado na Figura 18, do ácido tereftálico e do etileno glicol. Possui temperatura de fusão em torno de 250-270°C e a temperatura de transição vítrea em torno de 75 °C. Suas principais propriedades incluem a possibilidade de se apresentar em três estados: amorfo (transparente); parcialmente cristalino e orientado (translúcido); e altamente cristalino (opaco). Possui alta resistência a impacto, alta estabilidade térmica e

química, flexibilidade, resistência à agentes oxidantes, luz solar e microrganismos; além disso, são de baixo custo e fácil manuseio (MANO, 1991; KOSCHEVIC; BITTENCOURT, 2016; EL ESSAWY *et al.*, 2017).

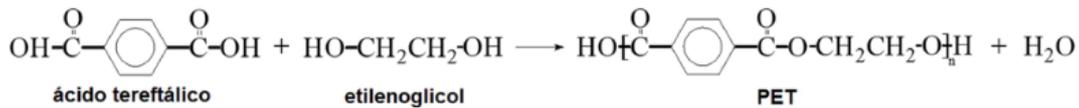


Figura 18 - Processo de esterificação para a síntese do PET. Fonte: Santos *et al.* (2018).

O PET foi inventado na década de 1930 e teve rápida aceitação no cotidiano da população. No final da década de 1950 o PET, o Polipropileno (PP), o Policloreto de Vinila (PVC) e os demais polímeros criados foram considerados como novos, limpos e modernos, e por isso começaram a substituir grande parte da matéria prima utilizada na fabricação de bens de consumo, tais como teclas de piano, carretel de filmes, tomadas e soquetes de luz, paraquedas, capacetes, tubos de borracha e garrafas de vidro. Durante alguns anos essa substituição causou muitos efeitos positivos, impulsionando o crescimento das indústrias e cidades, gerando mais empregos e trazendo inúmeras facilidades no cotidiano da população, como a criação de itens de conveniência, tais como canudos e saches. Entretanto, a intensificação do uso de plásticos aumentou exponencialmente a demanda, causando problemas de descarte do resíduo (BBC NEWS, 2018; ZEMORA *et al.*, 2020).

Estima-se que entre 1950 e 2017 foram produzidas cerca de 9,2 bilhões de toneladas de plástico no mundo, equivalendo a aproximadamente 400 milhões de toneladas por ano, das quais apenas 9% são reciclados. A previsão é que em 2025 a produção mundial atinja mais de 600 milhões de toneladas por ano (Atlas do Plástico, 2020). Dentre os maiores produtores de plástico o Brasil ocupa o 4º lugar no ranking com produção média anual de 11,3 milhões de toneladas ao ano, ficando atrás somente dos Estados Unidos (70,7 milhões de toneladas), China (54,7 milhões de toneladas) e Índia (19,3 milhões de toneladas). Em 2019 o Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico (PICPLAST) divulgou um panorama do Brasil, apontando que 838 mil toneladas de plásticos foram recicladas, e o PET correspondia a 42% desse montante, ou seja, 351,96 mil toneladas foram recicladas. Sendo assim,

aproximadamente 59 mil toneladas foram desqualificadas durante o processo por motivos de contaminação (ZAMORA *et al.*, 2020).

Atualmente existe uma grande preocupação com o descarte incorreto do PET no meio ambiente. Dados mostram que cerca de 1,5 milhões de toneladas de plástico são utilizadas na produção de garrafas PET ao ano e 4,7 bilhões são encontradas descartadas incorretamente na natureza, segundo Zamora *et al.* (2020). Ainda segundo os autores, estimam-se que as garrafas PET demoram cerca de 450 anos para se decompor e além dos detritos permanecerem na natureza por centenas de anos alta em função da estabilidade à degradação, eles ainda ocupam um grande volume. Outro problema acarretado com o descarte incorreto é a geração de micro plásticos, encontrados principalmente no mar. Podem ser provenientes de fontes primárias ou secundárias, ou seja, podem vir de materiais adicionados em produtos de beleza e cosméticos, ou derivados da degradação física, química e biológica de plásticos. Os microplásticos são plásticos de diâmetro entre 1  $\mu\text{m}$  e 5000  $\mu\text{m}$ , compostos principalmente de polipropileno, polietileno, poliestireno e polietileno de tereftalato. Estão sendo encontrados no mar, em lagos, no solo e no ar, causando contaminação em coisas usuais como em garrafas de água potável, no sal, em frutos do mar, dentre outros. Em resumo sua presença tem ameaçado todo o ecossistema, e estudos já mostram danos físicos, bloqueio de alimentação e no trato digestivo em organismos marinhos (SHEN *et al.*, 2021; JIANG *et al.*, 2022).

Segundo o “Atlas do Plástico” lançado em 2020, a melhor maneira de combater todos esses problemas resultantes do descarte incorreto do plástico é interromper a cadeia de uso, simplesmente parando de consumi-lo e gerá-lo. Ao contrário do que é popularmente dito, os maiores culpados por essa crise não são os consumidores, mas sim as grandes empresas. Elas resistem à ideia de substituição e esforços para limitar a geração de plástico. A empresa que mais produz plástico é a multinacional Coca Cola, tendo o recorde de 88 bilhões de garrafas PET produzidas ao ano, equivalendo a uma produção de 167.000 garrafas por minuto. Os autores afirmam que é improvável que essa metodologia funcione sem antes uma mudança de pensamento de toda a população e das grandes empresas. A segunda opção, portanto, é a reciclagem, e em relação ao PET, Figueiredo *et al.* (2015) afirmaram que esse plástico é 100% reciclável (ZAMORA *et al.*, 2020; FIGUEIREDO, *et al.*, 2015).

O início da reciclagem de qualquer material inicia com a coleta, que pode ser feita através da coleta seletiva ou da coleta dirigida. São englobadas cooperativas de catadores, entidades sociais e empresas que designam trabalhadores para recolherem o material desejado. Após a coleta, o material passa pela triagem para a separação de vidro, plástico, latas e papel, mas no caso do PET ele ainda passa pela separação quanto a sua cor, conteúdo (refrigerante, água, embalagens de alimentos etc.) e quanto a sua origem (diz respeito de onde ele veio, de aterros, lixões etc.). Após a separação ele é prensado para a redução do volume e encaminhado para os compradores de material reciclado (ABIPET, 2012).

O próximo passo é a revalorização, no qual o PET será lavado, para eliminação de impurezas presentes no material classificado, garantindo que nenhum outro plástico esteja presente. Depois ele é triturado e peneirado, para que o material fique em um só padrão granulométrico; separado, para que as tampas e rótulos se desagreguem, visto que não são constituídos de PET. Ao final ele é seco e ensacado. A partir de então o PET já poderá ser usado para qualquer tipo de reciclagem (ABIPET, 2012).

A reciclagem de resíduos plásticos em geral pode ser dividida em quatro formas: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária. De acordo com Spinacé e De Paoli (2005) podem ainda ser diferenciadas como mecânica ou física, química e energética. No Quadro 1 está sendo mostrado detalhadamente o que são e como se diferenciam.

Quadro 1 - Metodologias de reciclagem de materiais poliméricos.

|                            |            |  |
|----------------------------|------------|--|
| <b>Reciclagem Mecânica</b> | Primária   | O polímero virgem é triturado e re-extrusado a fim de obter um material com características semelhantes ao original.   |
|                            | Secundária | O polímero pós consumo é triturado e re-extrusado, no fim é obtido um material com características semelhantes ao original.  |
| <b>Reciclagem Química</b>  | Terciária  | O polímero passa pelo craqueamento através de métodos térmicos, solvólise ou térmicos/catalíticos, para que seja convertido em monômeros e posteriormente seja utilizado na síntese de outros produtos de menor massa molar. |

|                              |             |   |
|------------------------------|-------------|---|
| <b>Reciclagem Energética</b> | Quaternária | O polímero é incinerado para a recuperação da energia térmica liberada. |
|------------------------------|-------------|---|

Fonte: Adaptado de VIJAYAKUMAR; SEBASTIAN, 2018; FIGUEIREDO, *et al.* 2015; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005.

Tendo em vista que todas as metodologias possuem algum tipo de desvantagem, muito se tem discutido em relação a melhor forma de reciclagem dos polímeros:

- A reciclagem primária não contempla polímeros pós consumo, pois neste tipo de reciclagem somente o polímero não contaminado é tratado;
- A reciclagem secundária gera um produto muito “sensível”, pois são perdidas algumas propriedades do polímero original quando aquecido para reciclagem;
- No tratamento terciário são consumidos altos volumes de água e reagentes;
- A reciclagem quaternária é considerada um problema no que se diz respeito a liberação de gases, pois a incineração de “ftalatos” libera gases tóxicos que contribuem para o aumento do efeito estufa, responsáveis pelo descontrolo climático;

Avaliando todas as metodologias com suas vantagens e desvantagens, a reciclagem química possui considerável relevância, pois pode utilizar grande volume de material polimérico pós consumo, possibilitando a retirada de grande quantidade de resíduo descartado incorretamente (TEPX RECICLAGEM, 2019).

Segundo Figueiredo *et. al* (2015) dentre todas as metodologias existentes para a reciclagem química, a pirólise tem se destacado por reduzir a matéria em 90% do peso e da possibilidade do produto obtido pós pirólise ser utilizado como combustíveis e matéria prima para a indústria petroquímica ou aplicado em plásticos, fármacos, solventes, lubrificantes, tintas, colas etc. Ainda segundo os autores a pirólise pode ser subdividida em térmica e catalítica. Através da pirólise térmica são gerados materiais finos de carvão e uma fração de volátil que pode ser realizada em temperaturas entre 350 e 900°C. Já a pirólise catalítica produz uma

fração maior de hidrocarbonetos leves e pode ser realizada em temperaturas menores e em um tempo menor de reação em função da presença do catalisador (Panda, A.K. *et al.*, 2010; Figueiredo, A.L. *et al.*, 2015).

O PET, na sua grande maioria, possui em sua composição carbono e hidrogênio: cerca de 63% e 4% respectivamente. Após a pirólise, parte do hidrogênio é possivelmente volatilizado e os hidrocarbonetos que compõem os cerca de 63% do PET podem ser usados para a geração de energia, combustíveis ou como matéria prima para outros materiais (MENDONZA-CARRASCO, 2016; SANTOS, 2019).

### 3.5 ESPUMA LEVE DE CARBONO (ELC)

Em 2017, Ladeira *et al.* depositaram uma patente, BR 10 2017 021032 4, da síntese de uma espuma leve de carbono (ELC) a partir da pirólise do PET, mostrada na Figura 19. Os autores se fundamentaram em trabalhos anteriores que mostram a produção de um material grafitico a partir da queima do bagaço da cana de açúcar (PAWAR, *et al.*, 2013), considerado um ótimo precursor de carbono por ser constituído em grande maioria por carbono. Além do precursor foi necessário a utilização de agente expansivo para a expansão da PET. Este pode ser um ácido ou sal de natureza inorgânica ou orgânica, que ao se decompor em gases consigam aumentar a distância das camadas do polímero. O agente expansivo deve ter uma faixa de temperatura de decomposição entre 150 °C e 380 °C, para que se misture ao PET durante o derretimento, e já tenha se decomposto antes do início da grafitização (LADEIRA *et al.*, 2017).

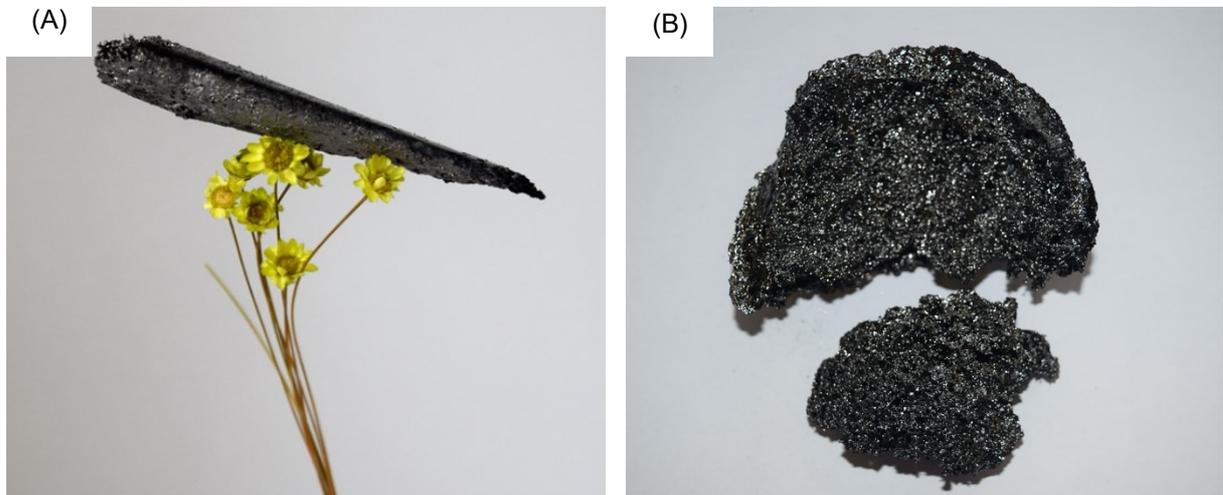


Figura 19 - Registro fotográfico da ELC (A) em cima de flores artificiais, para demonstrar sua leveza; (B) retirada do forno pós pirólise. Fonte: Cedido por Luiz Orlando Ladeira.

O processo de síntese utilizou gases inertes no processo, tais como argônio ou nitrogênio para garantir uma atmosfera não oxidante. A metodologia consiste em (LADEIRA *et al.*, 2017):

- (i) O PET é triturado e misturado ao agente expansivo em proporções desejadas. A mistura é colocada em um cadinho de porcelana é levado ao forno;
- (ii) Já dentro do reator é iniciado a purga com gás inerte para retirada de oxigênio, durante pelo menos 40 min;
- (iii) O forno foi aquecido em taxas de aquecimento baixas até que chegue em uma temperatura de aproximadamente 480 °C. Neste momento permanece por aproximadamente 1h, de modo que todo o agente expansivo se degradasse gerando expansão na cadeia carbônica do PET;
- (iv) Depois disso, é iniciado o aquecimento para o processo de grafitação. Os autores sugerem uma faixa de temperatura entre 700 °C a 1500 °C, permanecendo por mais 2 horas;
- (v) Por fim, o forno é desligado para que atinja temperatura ambiente.

A espuma leve de carbono (ELC) é um material semicristalino, constituído 93% de átomos de carbono e apresenta tamanho de poros entre 0,3 mm e 1,4 mm. Sua rede é bastante parecida com a do grafite mineral, exceto pelas camadas expandidas e defeituosas que a espuma possui. É um material interessante pois além de promover a mitigação ambiental, já que é produzido a partir de PET, também possibilita a aplicação em diversas áreas como filtração e inserção em matrizes cimentícias ou poliméricas, de modo que haja ganho de propriedades desejadas. (LADEIRA *et al.*, 2017).

Assim como o grafite, é esperado que ao ser esfoliado também apresente propriedades interessantes. Para o depósito da patente Ladeira *et. al* (2017) utilizaram como principal agente expansivo o cloreto de amônio. Segundo o National Center for Biotechnology Information (2022a) ao se decompor termicamente, produz ácido clorídrico (HCl), um produto não desejado, já que promove a oxidação em elementos metálicos no reator. Por isso, outros agentes expansivos foram testados para obter resultados semelhantes. Segundo as diretrizes da patente, é permitido a utilização de qualquer composto orgânico ou inorgânico desde que possua temperatura de decomposição entre 150 °C e 380 °C. Em um trabalho recém-publicado, Ferreira (2023), utilizando melamina como agente expansivo, apresentou resultados interessantes com relação às caracterizações físicas do material produzido, por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, da Espectroscopia Raman e da termogravimetria.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1.1 Síntese da espuma leve de carbono

Com base na patente BR 10 2017 021032 4, foi empregada como agente expansivo a melamina para testes de síntese da espuma leve de carbono (ELC). A proporção utilizada foi baseada no trabalho de Ferreira (2023): uma parte em massa de PET para uma parte em massa de melamina com diferentes rampas de aquecimento. A variação da rampa de aquecimento parte do princípio de que os agentes expansivos possuem diferentes temperaturas de decomposição térmica e por isso seria interessante aplicar a temperatura próxima do ponto de decomposição da melamina para que esta se decomponha lentamente e possa expandir o material carbônico de uma maneira mais controlada, influenciando positivamente na qualidade do material. Por isso foi feita uma comparação entre a rampa padrão utilizada no trabalho de Ferreira (2023) (Rampa 1 – R<sub>1</sub>) e outra considerando a temperatura de decomposição da melamina em 345 °C (Rampa 2 – R<sub>2</sub>) (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2022b; USQUÍMICA, 2018).

O PET micronizado foi adquirido da empresa Micropet (tipo: PET MP-05) e a síntese das espumas foi feita no forno Mufla Linn High Therm KK-MODEL, com capacidade para 1000L e temperatura máxima de 1340 °C.

A preparação foi comum aos dois processos, em que os materiais foram misturados em proporções iguais (392 g de PET e 392g de melamina) em moinho de bolas durante 2 horas afim de garantir a homogeneidade. Depois, a mistura foi distribuída igualmente em 10 potes cerâmicos e levados ao reator de pirólise conforme representado na Figura 20.

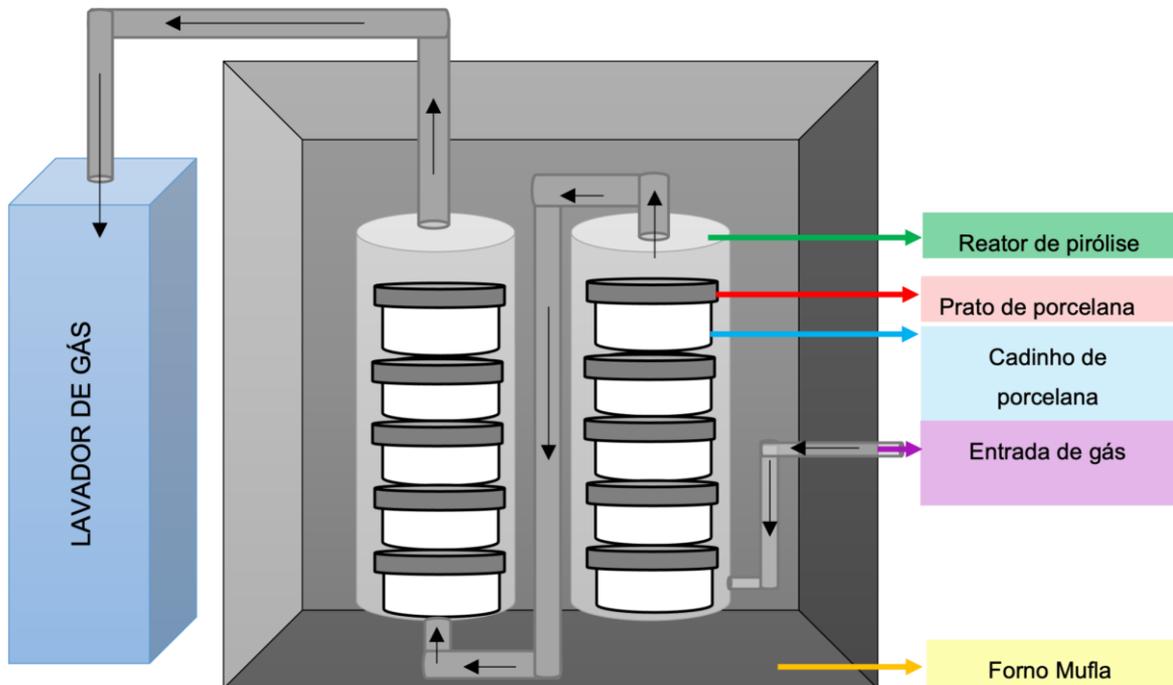


Figura 20 - Desenho esquemático da montagem e fluxos utilizados durante a síntese da ELC. Fonte: Autora, 2023.

O material G-R1 passou pela rota de temperatura  $R_1$ , e o material G-R2 passou pela rota de temperatura  $R_2$  ambos indicados na Figura 21. Os processos ocorreram em atmosfera controlada com gás argônio para que a oxidação do material fosse reduzida. Nos primeiros 30 minutos o fluxo de argônio ficou em 1500 cc/min, depois disso o fluxo passou para 500 cc/min, mantendo-se até o resfriamento da mufla em 300 °C, após essa temperatura a vazão de argônio foi interrompida.

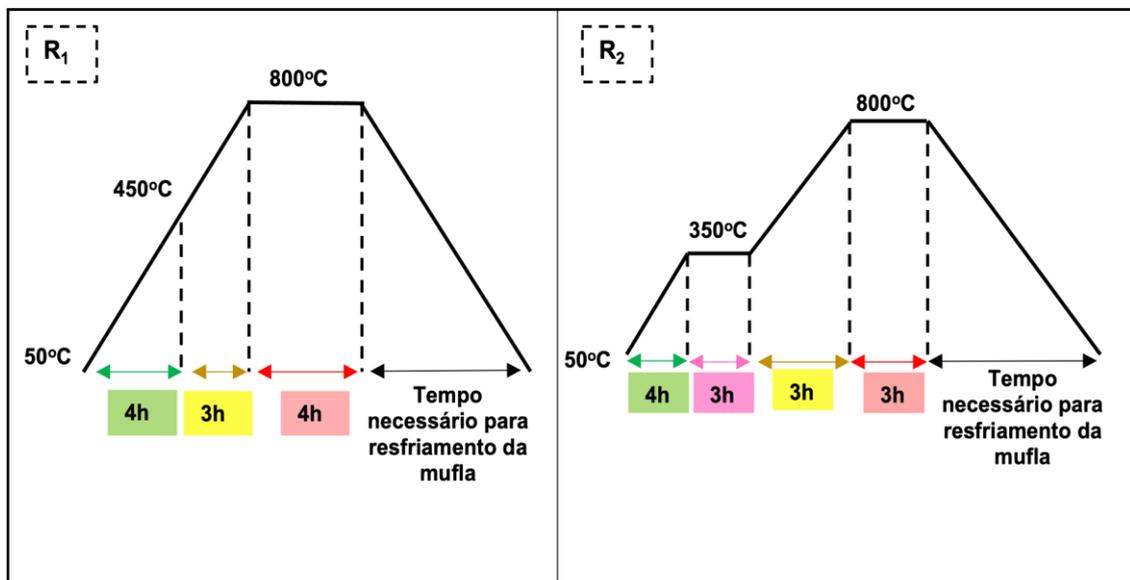


Figura 21 - Rampas de aquecimento  $R_1$  e  $R_2$ . Fonte: Autora, 2023.

#### 4.1.2 Prova de conceito da esfoliação eletroquímica bipolar

Para validar o método de esfoliação eletroquímica anódica bipolar foram necessários testes de eletrólise para atestar a viabilidade da esfoliação utilizando a ELC, já que, inicialmente o método é utilizado para esfoliar grafite mineral. A primeira parte da prova de conceito foi a definição do eletrólito. Shida, Zhou e Inagi (2019) afirmaram que na esfoliação eletroquímica bipolar são utilizadas quantidades mínimas de soluto na concentração do eletrólito, pois o grande diferencial da esfoliação eletroquímica bipolar são as altas taxas das reações de eletrólise da água que acontecem nos eletrodos de alimentação, liberando muitos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  que são fundamentais no processo de esfoliação. O NaOH é um sal muito utilizado em esfoliações eletroquímicas encontradas na literatura. Manueira *et. al* (2018) utilizaram no eletrodo 0,01M de NaOH e 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para esfoliação anódica com eletrodos diferentes e aplicando uma tensão de 10 V; eles obtiveram um grafeno multicamada pouco oxidado (C/O = 33,5 a 50). Yang *et. al* (2017) utilizaram no eletrodo 0,1M de NaOH, para esfoliação eletroquímica com eletrodos iguais, e aplicando 10 V de tensão obtiveram grafeno, grafeno de bicamada e grafeno de tricamada pouco oxidados (C/O = 21,2). O NaOH em água se dissocia em  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ , e por isso era esperado que ele contribuísse com a esfoliação bipolar. As concentrações utilizadas no eletrólito foram definidas em função de testes laboratoriais. Neste trabalho as concentrações de 0,005M e 0,01M foram avaliados.

A fonte de tensão, eletrodos de alimentação e a tensão aplicada foram os mesmos em todos os testes. Na alimentação do sistema, foi aplicado 10 V com a fonte de tensão modelo FA-3003 da INSTRUTHEM, e os eletrodos foram placas de aço inox. O hidróxido de sódio P.A. foi adquirido na Êxodo Científica, LOTE 2008074771.

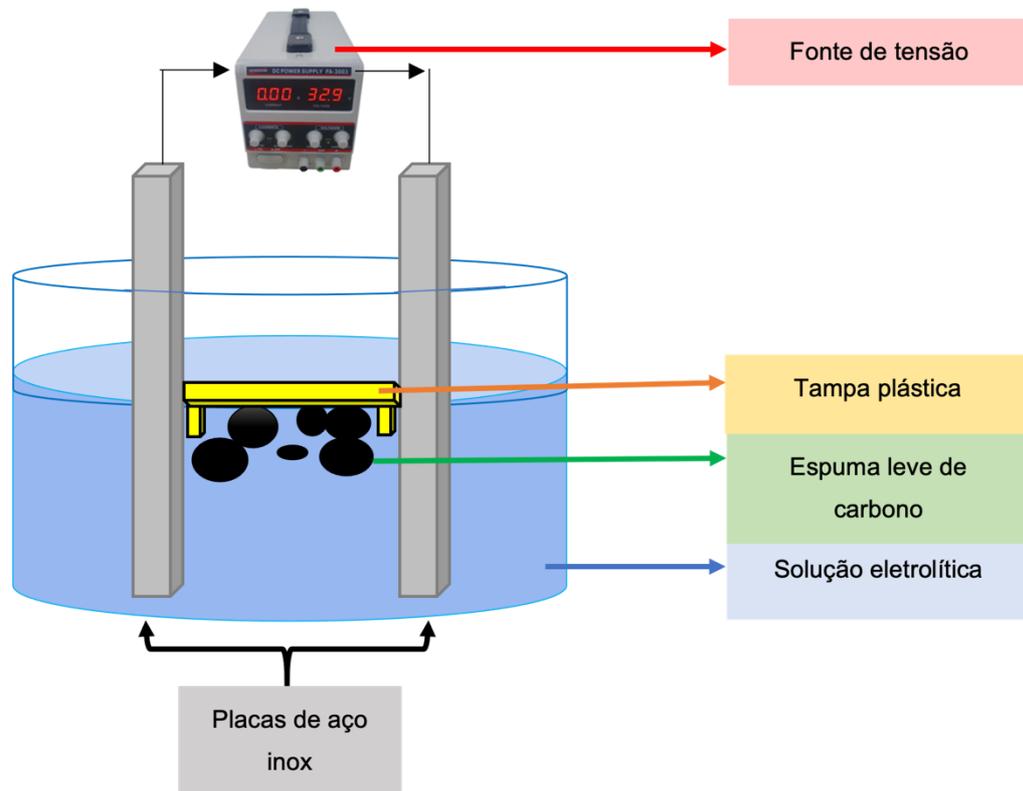


Figura 22 - Desenho esquemático da montagem do reator de esfoliação utilizado para a prova de conceito. Fonte: Autora, 2023.

A montagem do sistema, representado na Figura 22, foi realizada utilizando 2 placas de aço inox; um béquer de 600 mL; uma tampa plástica retangular de 6,5 cm x 1,5 cm; 2,5 g de ELC, 500 mL de água deionizada (DI) e as respectivas concentrações de NaOH. A solução de NaOH foi preparada em um béquer e misturada com um agitador magnético até a homogeneização. As placas de aço inox foram colocadas perpendicularmente e ligadas à fonte de tensão. No centro delas foi colocado a ELC e em cima dela um pedaço de plástico para garantir que a espuma permanecesse submersa na solução. O processo durou 2 horas, e o efluente obtido foi reservado e utilizado nas caracterizações. Ao final dos testes, as placas de inox apresentaram pontos de oxidação, o que levou à escolha de outro meio eletroquímico para a próxima fase da pesquisa.

#### 4.1.3 Esfoliação no reator eletroquímico com tubos concêntricos

Baseando-se no método de esfoliação eletroquímica bipolar, um reator eletroquímico com tubos concêntricos foi desenvolvido a fim de aumentar a área de troca iônica na espuma leve de carbono e conseqüentemente potencializar a esfoliação eletroquímica anódica bipolar.

O sistema, demonstrado na Figura. 23, é formado por dois cilindros, um vazado (Figura 23.A), com 4,3 cm de diâmetro interno, parede medindo 2 mm e 15,2 cm de altura. E outro cilindro maciço (Figura 23.B), com 2,3 cm de diâmetro e 17,9 cm de altura, colocados concêntricamente e separados através de um dispositivo isolante (Figura 23.D), que além de exercer o papel de separador dos tubos, também foi utilizado para conter a ELC e garantir a submersão dela durante todo o processo. O sistema estava contido em um béquer de 1L, e foi apoiado sob um suporte plástico perfurado de 250 mL, para que possibilitasse a circulação da solução com o auxílio de um agitador magnético.

Para os novos testes de esfoliação o meio reacional precisou ser alterado devido a oxidação das placas de aços inoxidáveis causada pelo NaOH. Baseando-se no trabalho de Yang et al. (2016), o ácido aminoetanóico foi escolhido para substituir o NaOH como eletrólito, já que é um ácido fraco e dificilmente atacaria com severidade as paredes do reator eletroquímico de tubos concêntricos. Outro aspecto relevante a ser mencionado é que o soluto proposto tem potencial aplicação em diversos materiais, como os cimentícios, trazendo benefícios na prevenção da formação e expansão de poros e microfissuras, entre outros (JIANG *et al.* 2022; LI *et al.*, 2019). O ácido aminoetanóico, também conhecido por glicina, é um aminoácido com fórmula  $C_2H_5NO_2$ . Não pode ser categorizada em ácido ou base especificamente, já que sua molécula em meio aquoso não se dissocia completamente, tornando-se um eletrólito fraco.

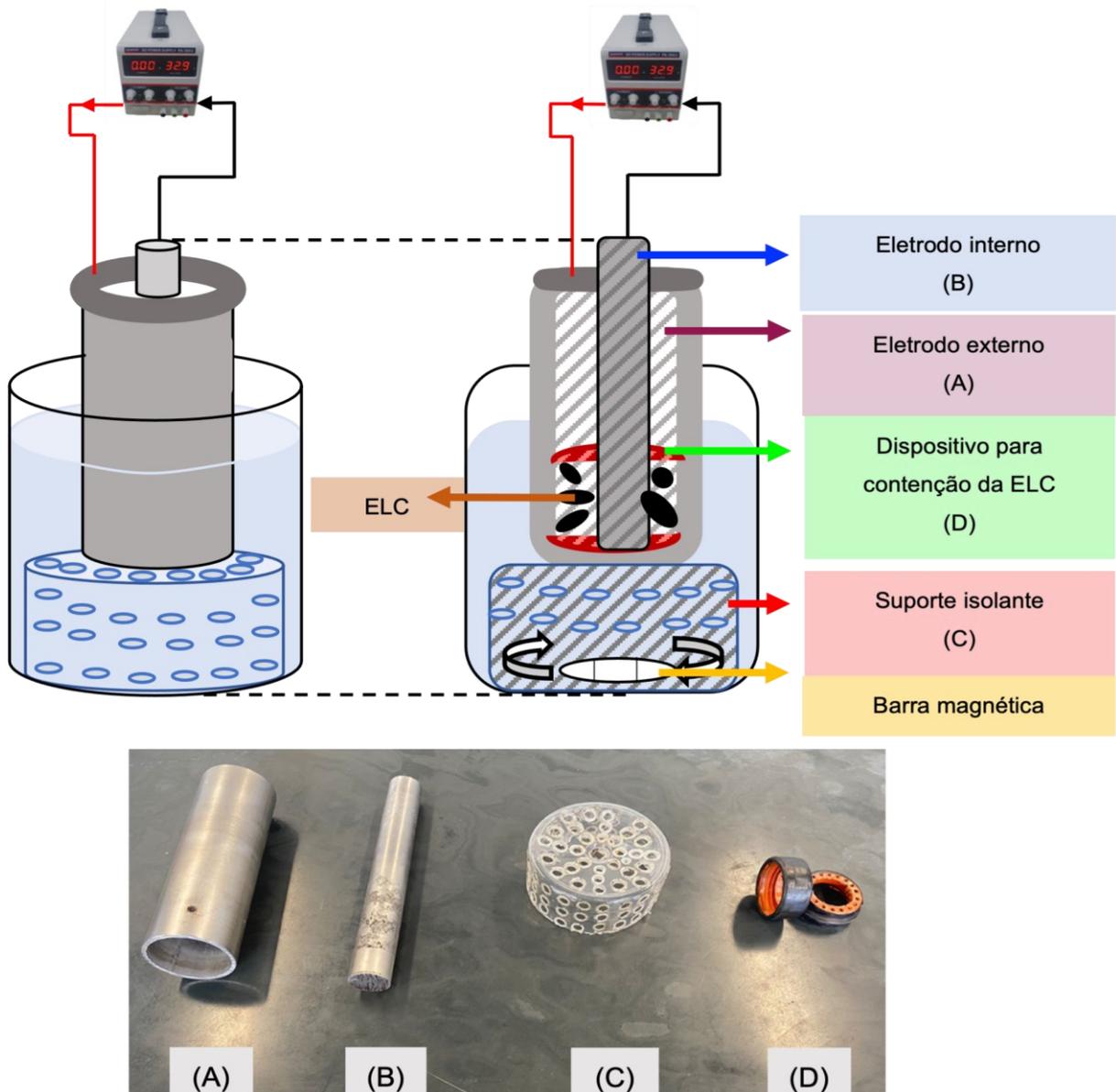


Figura 23 - Desenho esquemático do reator eletroquímico bipolar com tubos concêntricos. Na foto estão respectivamente: (A) Eletrodo interno, (B) Eletrodo externo, (C) Suporte Plástico, (D) Dispositivo para contenção da ELC. Fonte: Autora, 2023.

A estrutura da glicina é neutra e em água os íons se neutralizam, isso porque o íon  $\text{H}_3\text{N}^+$  estabiliza o íon  $\text{NO}_2^-$  e vice-versa. Entretanto, em pH alcalino o equilíbrio é deslocado, formando predominantemente o conjugado catiônico da glicina. Portanto, para resolver o problema e facilitar a dissociação dos íons, foi utilizado o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) na solução eletrolítica, para que todas as soluções se iniciem com pH 8.

**Tabela 1** - Especificações dos experimentos feitos no reator eletroquímico bipolar com tubos concêntricos.

| Nome da amostra | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (mol/l) | Tempo de processo (h) | NH <sub>4</sub> OH (g) |
|-----------------|---|-----------------------|------------------------|
| Esf.0,5M – 3h   | 0,5M  | 3 h                   | 1,5 g                  |
| Esf.0,5M – 4h   | 0,5M  | 4 h                   | 1,5 g                  |
| Esf.0,5M – 5h   | 0,5M  | 5 h                   | 1,5 g                  |
| Esf.1M – 3h     | 1M  | 3 h                   | 2 g                    |
| Esf.1M – 4h     | 1M  | 4 h                   | 2 g                    |
| Esf.1M – 5h     | 1M  | 5 h                   | 2 g                    |
| Esf.2M – 3h     | 2M  | 3 h                   | 2,6 g                  |
| Esf.2M – 4h     | 2M  | 4 h                   | 2,6 g                  |
| Esf.2M – 5h     | 2M  | 5 h                   | 2,6 g                  |

Fonte: Autora, 2023.

As esfoliações foram realizadas no sistema demonstrado na Fig. 23, utilizando a tensão de 10V, água deionizada (DI), glicina em concentrações de 2M, 1M e 0,5M e as respectivas quantidades de hidróxido de amônio. Foram avaliados os tempos de 3, 4 e 5 horas. Todos os dados e especificações utilizados estão demonstrados na Tabela 1. O ácido aminoetanóico e o hidróxido de amônio foram adquiridos pela NEON, REF: 03643 e REF: 01527, respectivamente.

## 4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

### 4.2.1 Caracterização da Espuma Leve de Carbono

Para verificar se a espuma leve de carbono produzida nesse trabalho, tendo a melamina como agente expansivo, era semelhante à apresentada na patente BR 10 2017 021032 4, tendo cloreto de amônio como agente expansivo, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X (DRX).

Para o MEV, as amostras foram depositadas sob um suporte (*stub*) com fita de carbono sem nenhum preparo. As imagens foram captadas no Microscópio

Eletrônico de Varredura – Quanta 200 FEI, com tensão de aceleração 10 kV no Centro de Microscopia da UFMG.

Para as análises de TG, as amostras passaram por uma lavagem para retirada de possíveis impurezas metálicas vindas do reator. Para isso, em um béquer de 500 mL foram colocadas 300 mL de solução de água + álcool isopropílico em proporções volumétricas iguais (1:1). Logo em seguida as espumas foram colocadas dentro do béquer de modo que ficassem submersas na solução. Depois de 10 minutos, as amostras passaram por uma peneira e depois foram levadas na estufa a 100 °C por 2 horas. As análises foram feitas no CTNano-UFMG e o equipamento utilizado nas análises foi o Analisador térmico simultâneo TG/DTA Perkin Elmer STA 8000, no qual as amostras foram aquecidas de 30 a 920°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e ar sintético a 20 mL/min. As curvas foram suavizadas no *Origin* e depois deconvoluídas utilizando o ajuste *Gaussian*.

As análises de DRX foram feitas no Laboratório de Fluorescência de Difração de Raio X, no ICEX – Departamento de Física – UFMG, utilizando o Difratômetro de raios-X *Shimadzu XRD-7000*. O material passou pelo mesmo preparo feito para a TG. As medidas foram feitas utilizando tubo de cobre,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406$ , tempo de amostragem de 700 segundos, com varreduras exploratórias de 2° a 70°, e depois medidas específicas entre 25° e 28°. Os padrões gerados pela difração de raios-x foram utilizados para determinação da distância entre as camadas, espessura e número de camadas. Para a determinação da distância entre as camadas ( $d$ ) foi utilizada a equação de Bragg (Equações 1 e 2).

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Ou:

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin\theta} \quad (2)$$

Onde:

$d$  = Distância interplanar (Å)

$n$  = 1 (ordem da difração)

$\lambda$  = 1,5406 Å (comprimento de onda do raio-x incidente)

$\theta$  = Posição do pico (em radianos)

Logo depois, usando as equações de Debye-Sherrer foi calculado o número médio de camadas ( $n$ ) (SRINIVAS *et al.*, 2010; SANER *et al.*, 2010, SALLEM *et al.*, 2018) (Equações 3 e 4).

$$t = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

$$n = \frac{t}{d} \quad (4)$$

Onde:

$t$  = Espessura

$\theta$  = Posição do pico (em radianos)

$\lambda$  = Comprimento de onda do raio-x incidente (1,5406 Å)

$\beta$  = Distância angular na metade da altura do pico de difração (em radianos)

$n$  = Número médio de camadas

$d$  = *Distância interplanar*

Para as análises de Espectroscopia Raman o material passou pelo mesmo preparo feito para a Termogravimetria. As análises foram feitas no CTNano - UFMG no Espectrômetro WiTec Alpha300, utilizando o laser de 457 nm, potência de 1 mW em 6 pontos com 6 acumulações de 10 segundos. As curvas foram suavizadas no *Origin* e depois deconvoluídas utilizando o ajuste *Gaussian*.

#### **4.2.2 Caracterização do material esfoliado produzido durante a prova de conceito.**

Na prova de conceito, o objetivo foi verificar se a metodologia de esfoliação eletroquímica bipolar padrão esfoliaria a espuma leve de carbono. Para avaliação desse ponto em questão foram feitas imagens em um Microscópio Eletrônico de Transmissão afim de coletar evidências da esfoliação. Os parâmetros observados foram regiões com maior transparência. Não houve nenhum preparo com as

amostras, o material foi colhido e depositado sob uma grade *Holley Carbon*. As imagens foram captadas no Centro de Microscopia da UFMG, pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão – Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI - 200 kV.

#### **4.2.3 Caracterização do material esfoliado utilizando o reator eletroquímico com tubos concêntricos**

Para a caracterização do material obtido na esfoliação com o reator eletroquímico de tubos concêntricos foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Termogravimetria (TG), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio-X (DRX).

As imagens de MET foram necessárias para avaliar em um primeiro momento qual melhor tempo e concentração para prosseguir com as caracterizações citadas. Foram avaliadas 3 tempos e 3 concentrações diferentes, ao total 9 amostras, por isso a técnica foi essencial para reduzir o número de amostras geradas. Nesse momento, regiões de maior transparência e tamanho de placas foram analisadas, e o tempo de 4 horas foi definido melhor para prosseguir com as demais caracterizações. Para essas análises as amostras não passaram por nenhum tipo de tratamento, foram colhidas e depositadas sob uma grade *Holley Carbon*. Em um segundo momento, foram feitas novas imagens das amostras escolhidas, entretanto, agora elas passarem por um processo de centrifugação a fim de encontrar regiões mais esfoliadas. O processo de centrifugação foi baseado no trabalho de Khan *et al.* (2012), seguindo a seguinte metodologia: uma fração da solução retirada do sistema eletroquímico bipolar com tubos concêntricos passou por duas fases de centrifugação, demonstrada na Tabela 2. As alíquotas foram colhidas com o auxílio de uma pipeta para que o corpo de fundo, onde as partículas menos esfoliadas estão, não se misturasse em toda a amostra. Novamente as amostras foram colhidas e depositadas sob uma grade *Holley Carbon*. Todas as imagens foram captadas no Centro de Microscopia da UFMG, pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão – Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI - 200 kV.

**Tabela 2** - Configuração do processo de centrifugação utilizado na preparação das amostras.

|                 | <b>Velocidade</b> | <b>Tempo</b> | <b>Alíquota colhida</b> |
|-----------------|-------------------|--------------|-------------------------|
| <b>Rodada 1</b> | 500 rpm           | 45 minutos   | 87,5% superior          |
| <b>Rodada 2</b> | 3000 rpm          | 45 minutos   | 45% superior            |

Fonte: Autora

As amostras relacionadas com o tempo de 4 horas foram secas na estufa para que pudesse dar continuação as demais caracterizações. Entretanto um problema foi detectado: o material de carbono esfoliado estava em menor concentração em relação à glicina colocada na solução eletrolítica e por isso todas as caracterizações feitas estavam exibindo perfis extremamente próximos da glicina, como pode ser visto nas caracterizações de FTIR e TG, respectivamente nas Figuras 24.A e 24.C. Alguns métodos de separação foram testados, como filtração, decantação com auxílio de solvente não miscível à glicina e centrifugação.

A glicina é extremamente solúvel em água e a solução é bastante estável não permitindo a separação glicina/material de carbono por completo. Por isso, através da TG feita com o material seco foi possível inferir que a queima desse material a 300 °C viabilizaria a caracterização do material de carbono gerado, já que depois de aproximadamente essa temperatura o comportamento das curvas apresenta pequenas mudanças. Para isso, 200 mL de solução foram secas na estufa por 48 horas, e depois queimadas na mufla Linn High Therm KK-MODEL, com capacidade para 2000L e temperatura máxima de 1340 °C.

Os materiais foram colocados juntos na mufla, e cobertos por pratos de porcelana para reduzir o risco de contaminação cruzada. Para a queima, a mufla foi aquecida até 300 °C, com taxa de aquecimento de 1,38 °C/min e desligada quando chegou ao patamar. Depois de resfriado, os materiais foram moídos em um graal para obtenção de um pó. As Figuras 24.B e 24.D mostram o comportamento do material de carbono depois da queima, comprovando que a glicina foi eliminada em sua grande maioria, restando somente o material a ser caracterizado.

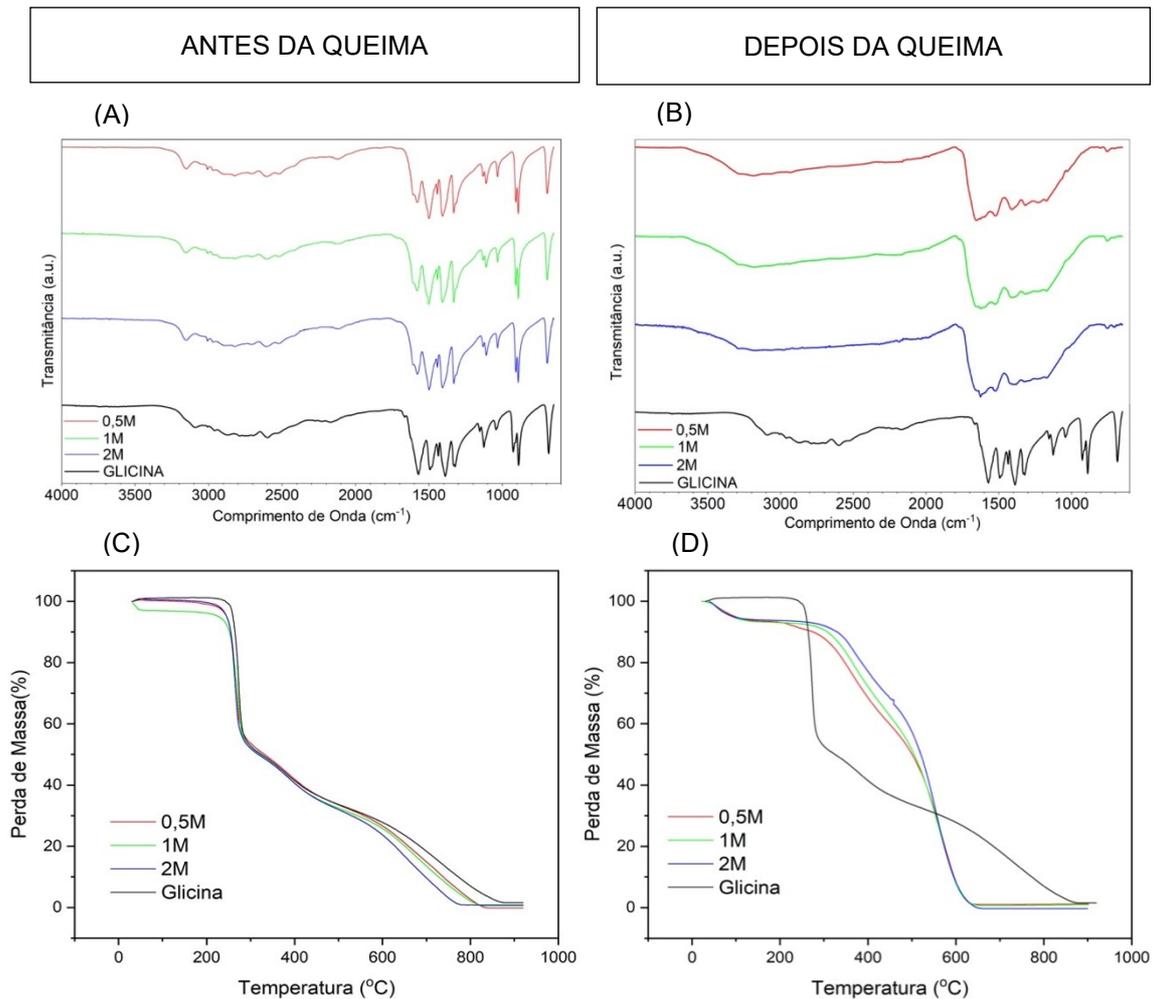


Figura 24 - (A) Curvas de FTIR do material esfoliado antes da queima, (B) Curvas de FTIR do material depois da queima comparadas a glicina antes da queima, (C) Curvas TG do material esfoliado antes da queima, (D) Curvas de TG do material esfoliado depois da queima comparadas a glicina antes da queima. Fonte: Autora, 2023.

Depois da purificação das amostras as caracterizações de TG, RAMAN, FTIR e DRX foram utilizadas para definir qual a natureza do material de carbono produzido através da esfoliação da espuma leve de carbono utilizando o reator eletroquímico bipolar com tubos concêntricos.

A Termogravimetria foi feita no Departamento de Física, Laboratório de Nanomateriais, na UFMG. O equipamento utilizado foi o DTG 60H Shimadzu, no qual as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a 920 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e ar sintético com vazão de 100 mL/min.

As análises de RAMAN foram feitas no CTNano - UFMG no Espectrômetro WiTec Alpha300, utilizando o laser de 532 nm, potência de 1 mW em 6 pontos com 6

acumulações de 10 segundos. As curvas foram suavizadas no *Origin* e depois deconvoluídas utilizando o ajuste *Gaussian*.

As análises de DRX foram feitas no Laboratório de Fluorescência de Difração de Raio X, no ICEX – Departamento de Física – UFMG, utilizando o Difratômetro de raios-X *Shimadzu XRD-7000*. As medidas foram feitas utilizando tubo de cobre,  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406$  nm, com varreduras de 2° a 70°, e tempo de amostragem de 700 segundos. Os padrões gerados pela difração de raios-X foram utilizados para determinação da distância entre as camadas, espessura e número de camadas. Para a determinação da distância entre as camadas ( $d$ ) foi utilizada a equação de Bragg (Equação 2). Logo depois, usando as equações de Debye-Sherrer (Equações 3 e 4) foi calculado o número médio de camadas ( $n$ ) (SRINIVAS *et al.*, 2010; SANER *et al.*, 2010, SALLEM *et al.*, 2018;).

As análises de FTIR foram realizadas a fim de identificar a presença de algumas ligações nas amostras. Foi utilizado o Espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier no CTNano - UFMG. As curvas foram plotadas no *Origin* e não passaram por nenhum tipo de tratamento.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESPUMA LEVE DE CARBONO

As imagens de MEV feitas do material G-R1 mostram um material heterogêneo. Na Figura. 30.C é possível ver o empilhamento de camadas medindo em torno de 550 nm. Além das camadas, é possível observar uma desorganização do material, com várias partes menores soltas na estrutura. As Figuras 25.A e 25.D mostram estruturas mais finas, formadas a partir de bolhas (Figura 25.B) que surgiram a partir da decomposição térmica da melamina e romperam. No geral este material possui tanto estruturas expandidas, mostradas nas Figuras 25.A e 25.D, quanto estruturas bem compactadas, mostradas nas Figuras 25.B e 25.C.

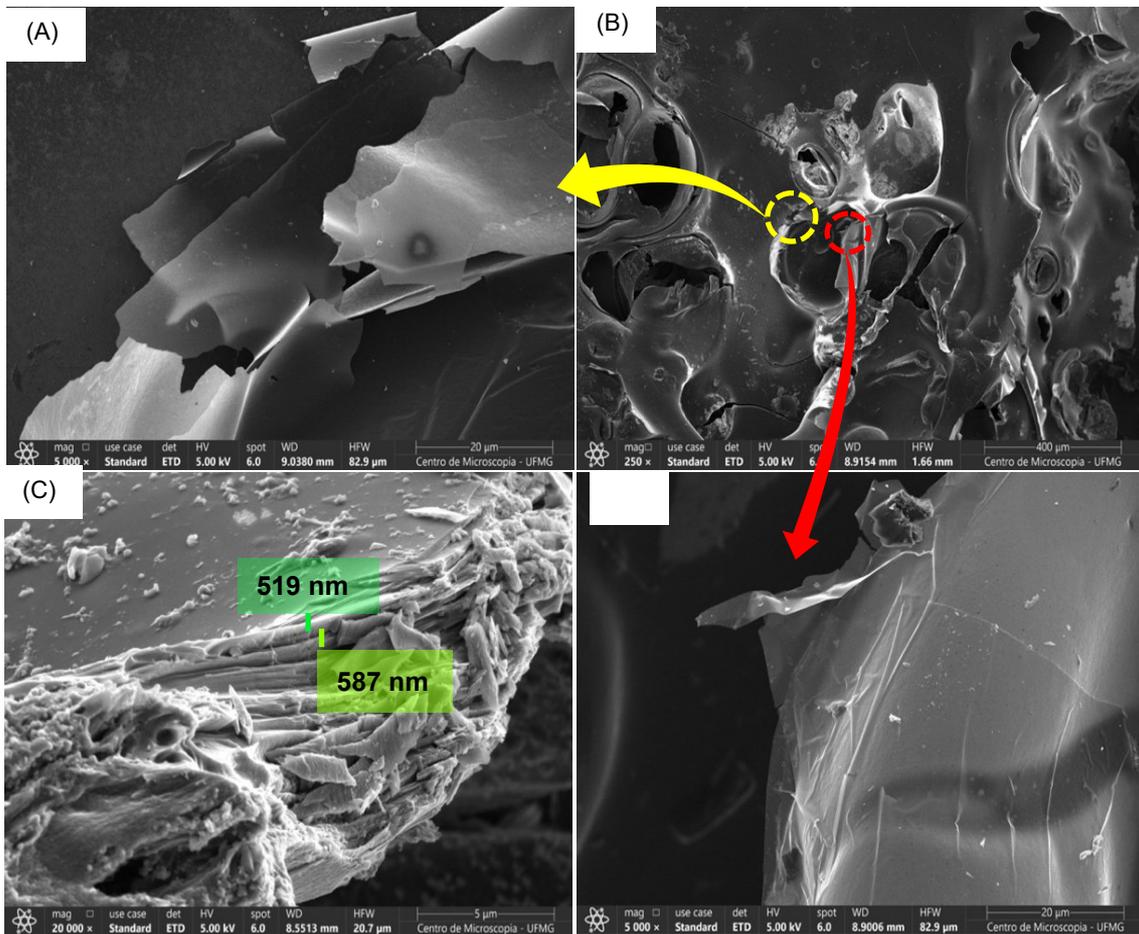


Figura 25 - Imagens MEV do material G-R1. A imagem (A) representa o aumento de 5000 vezes da região marcada de amarelo em (B). (D) Mostra o aumento de 5000 vezes da região marcada de vermelho em (B) e (C) mostra uma região com aumento de 20000 vezes, onde é possível ver a organização do material em camadas. Fonte: Autora, 2023.

Assim como o anterior, o g-R2 também possui uma estrutura heterogênea, com partes compactadas e outras expandidas. Há os mesmos pontos de aspecto de bolhas estouradas formando algumas folhas finas, mostrado nas imagens 26.B e 26.E. A imagem 26.D mostra uma região com camadas organizadas. Não foi possível mensurar a espessura das camadas pois as imagens não estavam no ângulo correto para tal medida.

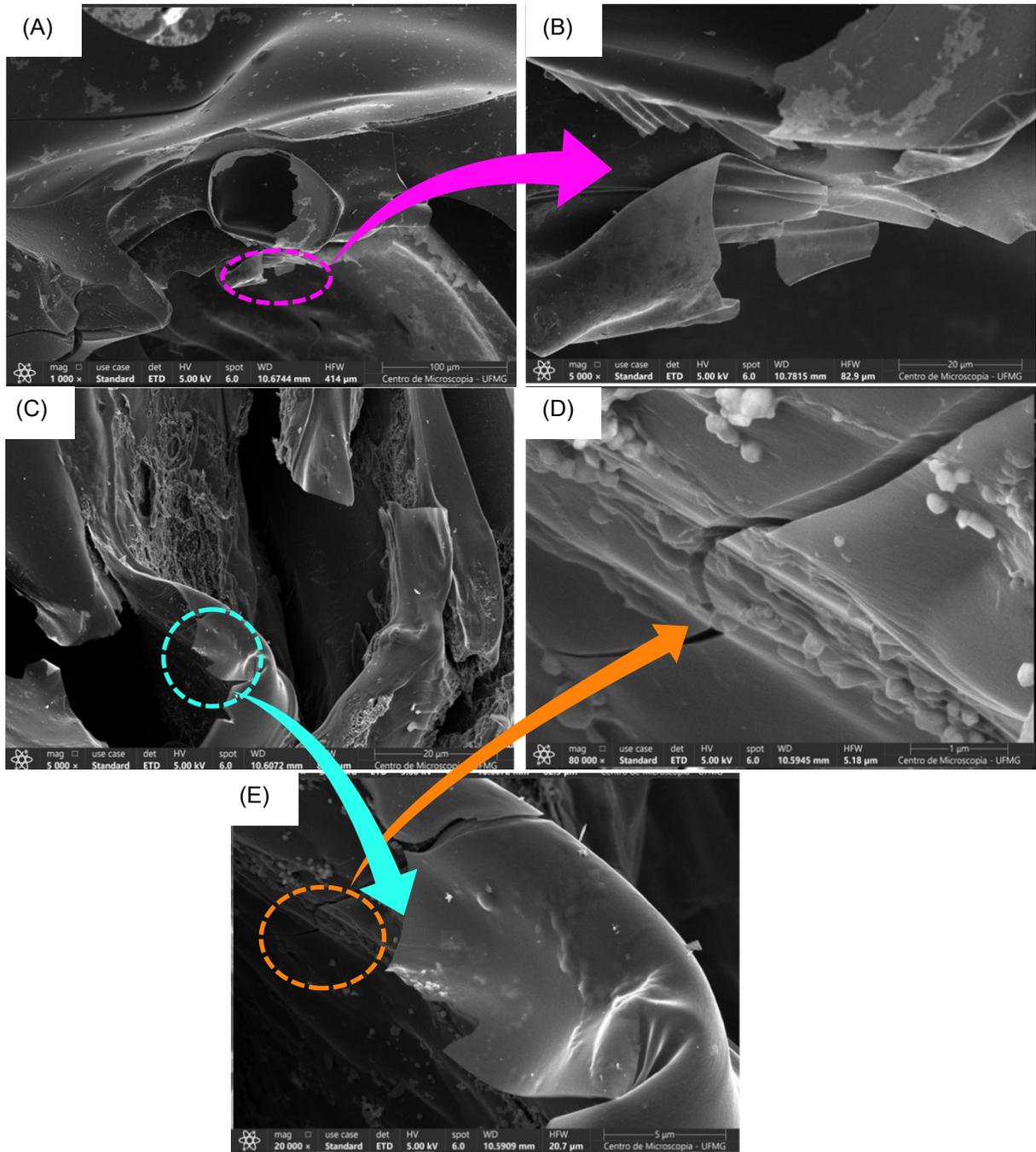


Figura 26 - Imagens MEV da ELC produzida na rota R2. Em (B) tem-se o aumento de 4000 vezes da região marcada em (A). Em (E) está o aumento de 15000 vezes da região marcada em (C). E em (D) está o aumento de 60000 vezes da região marcada em (E). Fonte: Autora, 2023.

Na mesma imagem (Figura 26. D) são vistas algumas estruturas esféricas, localizadas entre as camadas. Para investigar a natureza delas foi feito uma espectroscopia de energia de raios-X (EDS), mostrado na Figura 27.

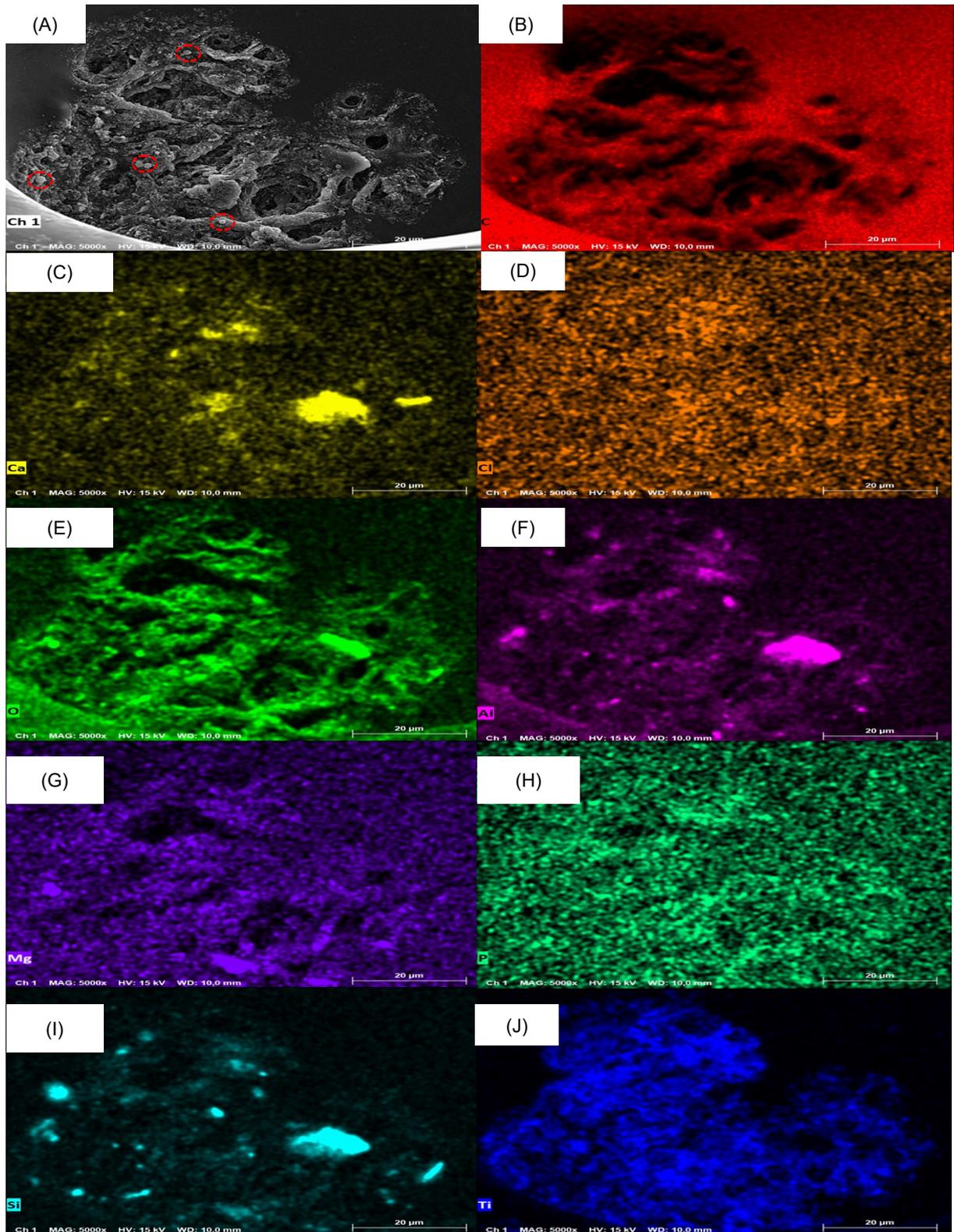


Figura 27 - Espectroscopia de energia de raios-X (EDS) da ELC produzida através da R2. Onde a partir da imagem (A), foram identificados diversos elementos, como: (B) carbono, (C) oxigênio, (D) alumínio, (E) cálcio, (F) cloro, (G) magnésio, (H), fósforo, (I) silício. Fonte: Autora, 2023

Nela é possível ver que as regiões marcadas na imagem original, 27.A, em vermelho, são ressaltadas nas imagens 27.B, 27.C, 27. F e 27.G, indicando que essas esferas são: compostos organometálicos, ou seja, algum composto formado por carbono e um metal. Os átomos encontrados: carbono (C), cálcio (Ca), cloro (Cl), oxigênio (O), alumínio (Al), magnésio (Mg), fósforo (P), silício (Si) e titânio (Ti) são provenientes tanto da estrutura do PET e da melamina quanto de resíduos encontrados no PET, vindas de impurezas do PET, como rótulos e tampas, e resíduos metálicos vindos do reator onde foi feita a pirólise.

Ao comparar as imagens dos materiais gerados com o uso de melamina como agente expansivo nas duas rotas, com as imagens retiradas da Patente BR 10 2017 021032 4 (Figura 28), observa-se que a similaridade não atingiu o nível esperado. A melamina não demonstrou um poder expansivo equiparável ao do cloreto de amônio, provavelmente devido à temperatura de decomposição térmica da melamina ser maior.

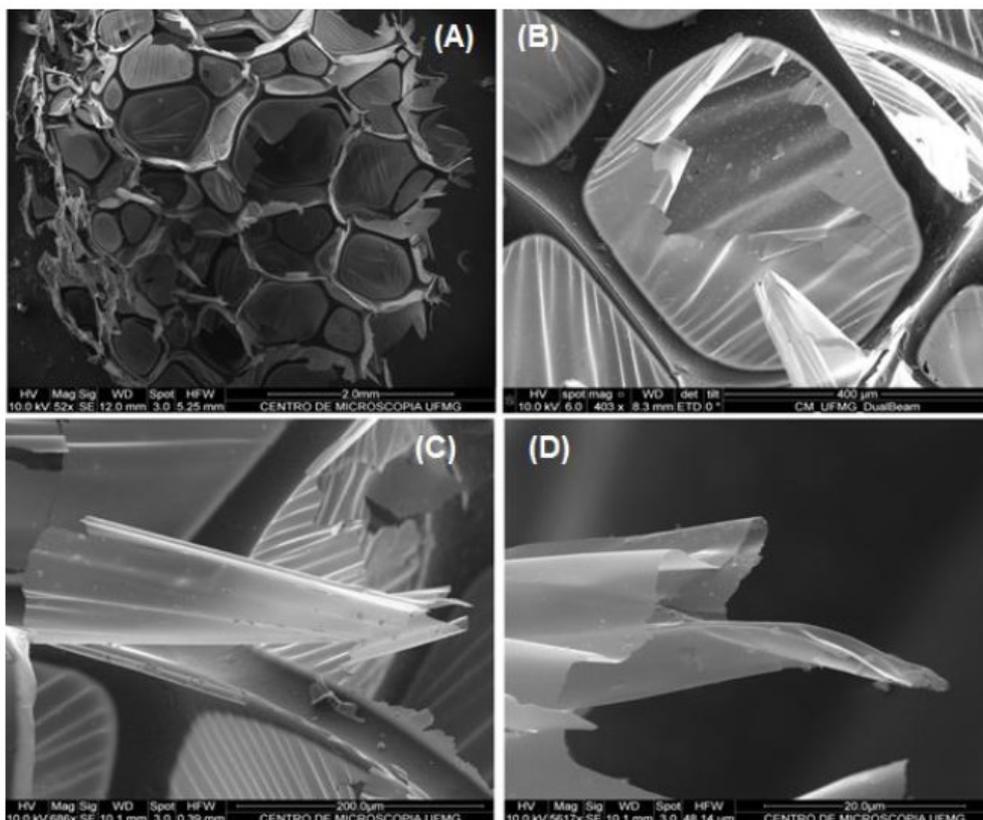


Figura 28 - Imagens MEV da Patente BR 10 2017 021032 4. Fonte: Ladeira *et al.*, 2017.

A melamina se decompõe em torno de 350°C, enquanto o cloreto de amônio se decompõe por volta de 330°C. Considerando que a temperatura de fusão do PET

está entre 250°C e 270°C, para obter um material com expansão semelhante à da patente, a temperatura de decomposição térmica do composto deve estar entre 250°C e 330°C. Desse modo, os gases liberados na decomposição térmica irão inflar a estrutura do PET gerando um material mais expandido, conseqüentemente com camadas mais finas.

As curvas obtidas pela Espectroscopia Raman dos materiais produzidos com melamina apresentam semelhanças notáveis, conforme representado na Figura 29, no qual, a curva (A) é referente ao material g-R1 e a (B), referente ao material g-R2. As curvas exibem sobreposição das bandas D e G, e quando deconvoluídas, revelam que a banda G possui menor intensidade em relação à banda D. Todos os dados relevantes foram colocados na Tabela 3.

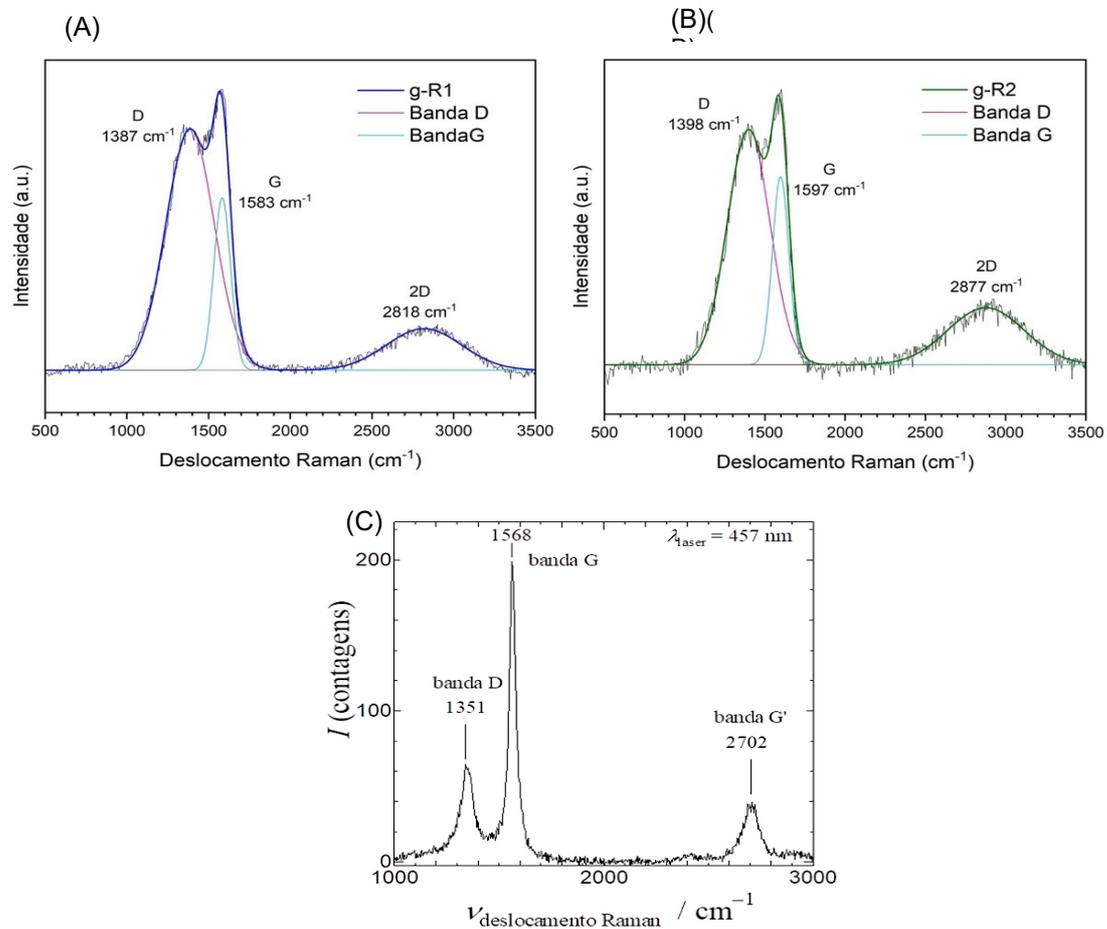


Figura 29 - Espectros Raman dos materiais (A) g-R1; (B) g-R2 e (C) ELC da Patente BR 10 2017 021032 4. Fonte: (A) e (B) Autora, 2023; (C) Ladeira et al., 2017.

Tabela 3 - Informações dos Espectros Raman obtidos para os materiais g-R1 e g-R2.

|             | Posição da Banda                |                                 |                                     | Intensidades |        |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------|
|             | Banda D<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Banda G<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Banda<br>2D<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | ID/IG        | I2D/IG |
| <b>g-R1</b> | 1387                            | 1583                            | 2819                                | 1,39         | 0,29   |
| <b>g-R2</b> | 1398                            | 1597                            | 2877                                | 1,22         | 0,37   |

Fonte: Autora, 2023.

Na análise dos dados Raman, foram empregados dois parâmetros, sendo eles a relação ID/IG e a relação I2D/IG. Esses parâmetros estão sendo explicados no Quadro 2 e serão utilizados para a discussão da técnica.

Quadro 2 - Parâmetros aplicados nas análises dos Espectros Raman

| PARÂMETRO             | O QUE ELES SUGEREM?   |
|-----------------------|---|
| <b>Relação ID/IG</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Indica a desordem estrutural da amostra.</li> <li>• Quando mais próximo de zero, mais cristalino é o material.</li> </ul>  |
| <b>Relação I2D/IG</b> | <ol style="list-style-type: none"> <li>a) I2D/IG &gt; 1,3, o material possui camada única</li> <li>b) I2D/IG entre 0,7 e 1,4, o material possui camada dupla</li> <li>c) I2D/IG &lt; 1, o material possui várias camadas</li> </ol> |

Fonte: Adaptado de DAI *et al.*, 2023.

Ao analisar a relação I2D/IG, inferior a 1, é sugerido que esses materiais possuem muitas camadas. A relação ID/IG, em 1,39 e 1,22, mostra que esses materiais possuem um alto nível de desorganização estrutural, não podendo ser classificados como grafite cristalino. Comparando os resultados da relação ID/IG obtidas, com o trabalho de Avila *et al.* (2017) e Maulana *et al.* (2017), onde amostras de grafite mineral foram oxidadas e depois reduzidas, é possível verificar certa semelhança com os valores obtidos neste trabalho. Avila *et al.* (2017) e Maulana *et al.* (2017), obtiveram valores de 1,26 e 1,4, respectivamente para a relação ID/IG, caracterizando óxido de grafeno reduzido. Como neste trabalho foi sugerido, através da análise da relação I2D/IG que as espumas leves de carbono possuem várias

camadas, é possível sugerir a denominação para as amostras pode ser de óxido de grafite reduzido.

No entanto, quando comparados com a ELC da patente BR 10 2017 021032 4, observa-se que eles apresentam diferenças significativas, caracterizadas por uma maior presença de defeitos, demonstrada pela banda D com menor intensidade na ELC da patente. Esses resultados são consistentes com as observações obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Notavelmente, os materiais produzidos com melamina como agente expansivo exibem uma maior quantidade de defeitos em sua estrutura.

A análise termogravimétrica (TG) do material g-R1, conforme ilustrada na Figura 30.A, revela a existência de dois eventos de perda de massa principais. O primeiro evento ocorre no intervalo de temperatura entre 40 °C e 285 °C, resultando em uma perda de massa de 1,86% relacionada com a perda de moléculas de água fisiosorvidas, assim como grupos funcionais oxigenados menos estáveis, tais com CO, CO<sub>2</sub>, grupos hidroxila e epóxi (TENE *et al.*, 2020). O segundo evento de perda de massa no intervalo de temperatura de 285 °C a 816 °C, resulta em uma significativa perda de massa de 95,74%. Quando o segundo evento de perda de massa é deconvoluido, como representado na Figura 30.B, é possível identificar a presença de dois eventos adicionais: um na temperatura de queima a 673 °C, e o outro a 729 °C. Analisando esses dados, é possível inferir a queima de dois tipos de materiais: o primeiro corresponde a uma estrutura de GO e o segundo a uma espécie de grafite (Farivar *et al.* 2021).

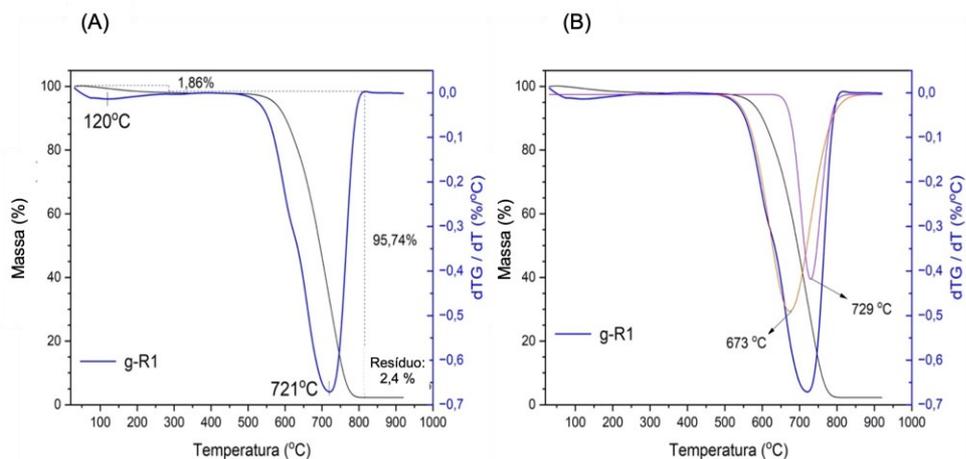


Figura 30 - TG do material g-R1. (A) Mostrando a perda em % do material. (B) Mostrando a deconvolução do segundo evento de perda de massa. Fonte: Autora, 2023.

O material g-R2 também exibe dois eventos de perda de massa, conforme apresentado na Figura 31.A, sendo o primeiro observado até 310 °C, resultando na perda de 1,86% da amostra, assim como a anterior, também relacionado a perda de moléculas de água fisiosorvidas, assim como grupos funcionais oxigenados menos estáveis, tais com CO, CO<sub>2</sub>, grupos hidroxila e epóxi (TENE *et al.*, 2020). O segundo evento estendendo-se até 776 °C com uma perda de massa importante de 95,97%. Ao deconvoluir o segundo evento de perda de massa, Figura 31.B, é identificado a formação de dois picos, um com temperatura de perda máxima de 642 °C e outro a 697 °C. Por isso é possível inferir a existência de dois tipos de estruturas de óxido de grafeno reduzido (FARIVAR *et al.* 2021).

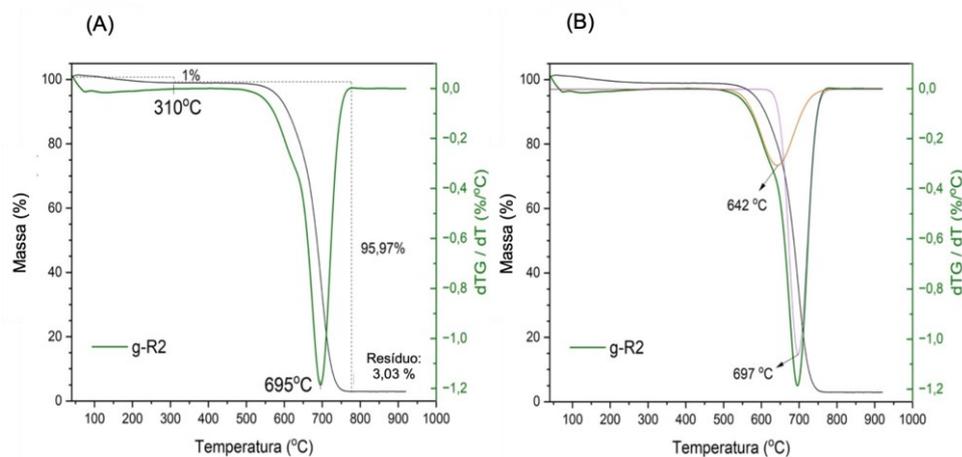


Figura 31 - TG do material g-R2. (A) Mostrando a perda em % do material. (B) Mostrando a deconvolução do segundo evento de perda de massa. Fonte: Autora, 2023.

Quando se comparam as análises termogravimétricas (TG) de ambos os materiais com a Espuma Leve de Carbono (ELC) descrita na patente (Figura 32), observa-se que a estrutura obtida com cloreto de amônio é termicamente mais estável do que qualquer uma das estruturas obtidas com melamina. É relevante notar que as espumas desenvolvidas neste trabalho apresentam uma baixa quantidade de grupos funcionais ligantes. Portanto, a desordem evidenciada na análise RAMAN não parece estar relacionada a grupos oxigenados, mas sim à desordem na rede, possivelmente nas bordas ou no empilhamento das camadas.

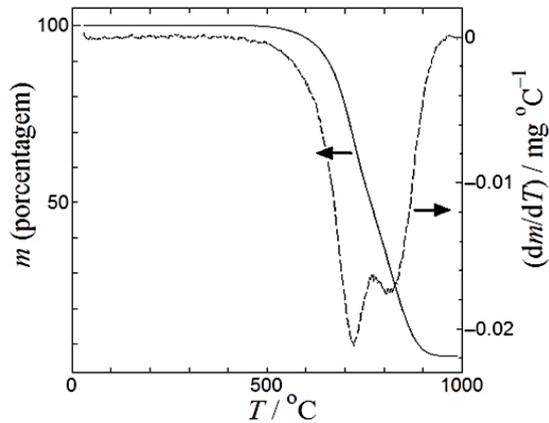


Figura 32 - Espuma leve de carbono obtida na patente BR 10 2017 021032 4. Fonte: Ladeira *et al.*, 2017.

Ao comparar os materiais gerados neste trabalho utilizando melamina como agente expansivo, o material g-R2 demonstra ter uma menor quantidade de grupos oxigenados ligantes em sua estrutura e, de acordo com a TG (Figura 31.B) também exibe uma maior homogeneidade. Portanto, optou-se por continuar o processo de esfoliação com a Espuma Leve de Carbono produzida pela rota de temperatura 2 (g-R2).

Uma análise de DRX da ELC g-R2 foi feita a fim de inferir a quantidade de camadas do material antes da esfoliação. O espectro apresentado na Figura 33 revela um pico principal em  $2\theta=26,6^\circ$ , associado ao plano (002) (AL-GAASHANI *et al.* 2019; MOHAMMADI *et al.* 2022), que corresponde à distância entre as camadas do material. Utilizando a equação de Bragg (Equação 2), calculou-se a distância interplanar no material, que foi de 0,34 nm. Posteriormente, utilizando as equações de Debye-Sherrer (Equações 3 e 4), calculou-se a espessura do material, que foi estimada em aproximadamente 39,2 nm, correspondendo a cerca de 117 camadas. Todos os dados referentes à caracterização DRX da ELC g-R2 foram colocados na Tabela 4.

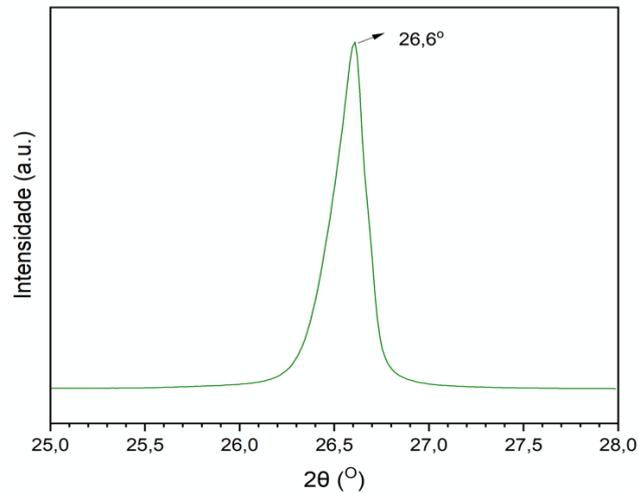


Figura 33 - Espectro DRX do material g-R2. Fonte: Autora, 2023.

Tabela 4 - Dados DRX para a amostra g-R2

| Amostra     | $2\theta$ (°) | $\theta$ (°) | Distância Interplanar / d (nm) | Largura na metade da altura / $\beta$ (radianos) | Espessura (t) / nm | Número médio de camadas (n) |
|-------------|---------------|--------------|--------------------------------|--|--------------------|-----------------------------|
| <b>g-R2</b> | 26,61         | 13,31        | 0,335                          | 0,206  | 39,19              | 117                         |

Fonte: Autora, 2023.

A geração do g-R2 teve uma produtividade de aproximadamente 20%, e conforme visto nas caracterizações de MEV, TG, RAMAN e DRX, o material g-R2 é heterogêneo, formado por aproximadamente 117 camadas, possui um nível baixo de grupos funcionais ligados a estrutura, e um nível alto de desordem estrutural. Portanto, é possível afirmar que se trata de nanoplaquetas de óxido de grafite reduzido com muitas camadas.

## 5.2 PROVA DE CONCEITO DA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA BIPOLAR

A fim de avaliar o sucesso da esfoliação eletroquímica bipolar, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada a fim de encontrar regiões de maior transparência indicando que a metodologia é capaz de esfoliar a ELC. O material produzido com concentração de 0,005 M de NaOH é mostrada nas Figura 34.A e

34.B e com concentração de 0,01M de NaOH são mostradas nas Figura 34.C e 34.D.

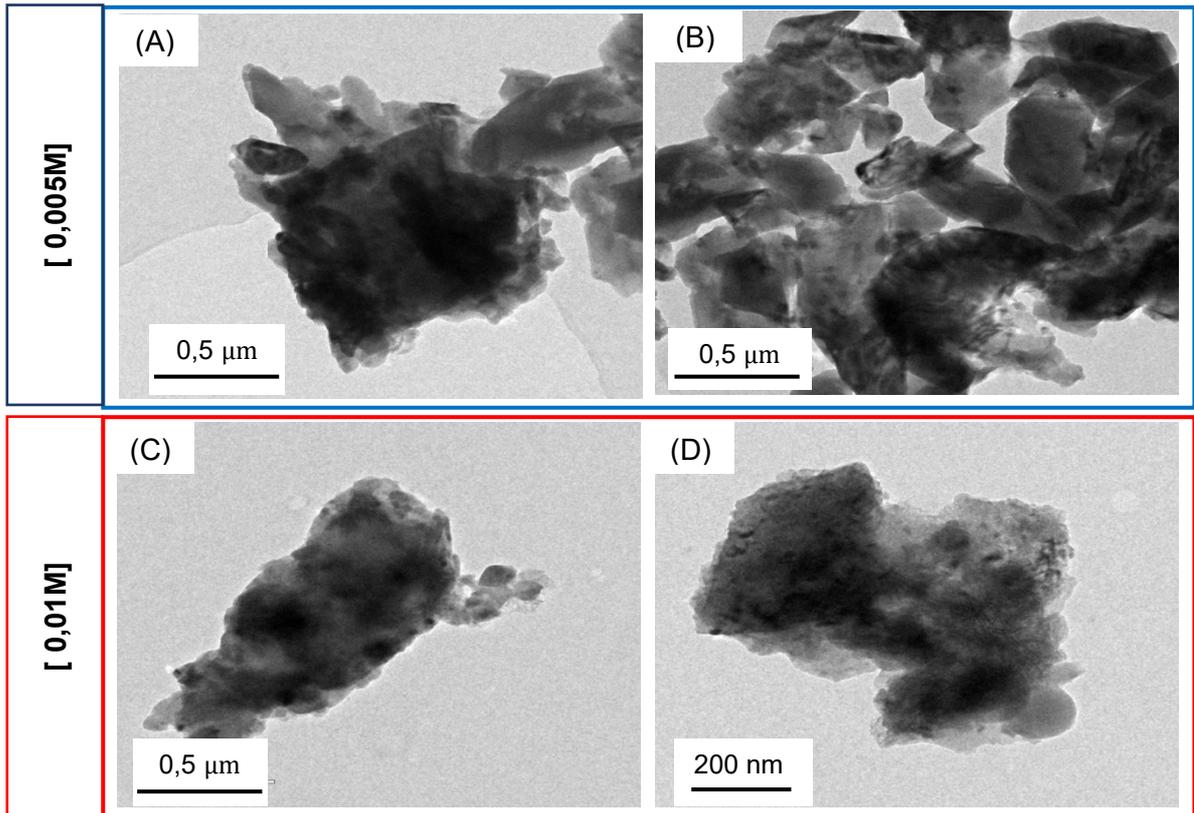


Figura 34 - Imagens MEV das esfoliações feitas no reator eletroquímico bipolar convencional utilizando NaOH como eletrólito. (A) e (B) com concentração 0,005M. (C) e (D) com concentração 0,01M. Fonte: Autora, 2023.

Avaliando as imagens, é possível constatar que independente da concentração utilizada, as esfoliações foram eficazes e produziram materiais esfoliados. Mostra então, que essa metodologia é eficiente para a esfoliação da ELC. Entretanto, durante o processo, mesmo sendo utilizadas concentrações menores do que na literatura, o NaOH oxidou os eletrodos, conforme mostrado na Figura 35, fazendo com que houvesse a necessidade de troca do eletrólito para um soluto menos corrosivo.



Figura 35 - Eletrodos depois da esfoliação eletroquímica utilizando NaOH como eletrólito. Fonte: Autora, 2023.

### 5.3 REATOR ELETROQUÍMICO COM TUBOS CONCÊNTRICOS

Utilizando a sistema de eletrólise bipolar com tubos concêntricos criado para a esfoliação da espuma leve de carbono, foram geradas um total de 9 amostras, se diferenciando entre si pela concentração de glicina (0,5M, 1M e 2M) e tempo de processo (3 horas, 4 horas e 5 horas).

Em um primeiro momento as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram feitas a fim de avaliar a relação esfoliação e o tamanho das placas obtidas. Pois como havia muitas amostras, a intenção foi eliminar alguns grupos de concentração e/ou tempo para que fosse possível diminuir o número de amostras a ser caracterizado. Nas Figura 36, 37 e 38, estão sendo mostradas imagens das esfoliações nas concentrações de 0,5M, 1M e 2M respectivamente, relacionando-as com os tempos de processo testados.

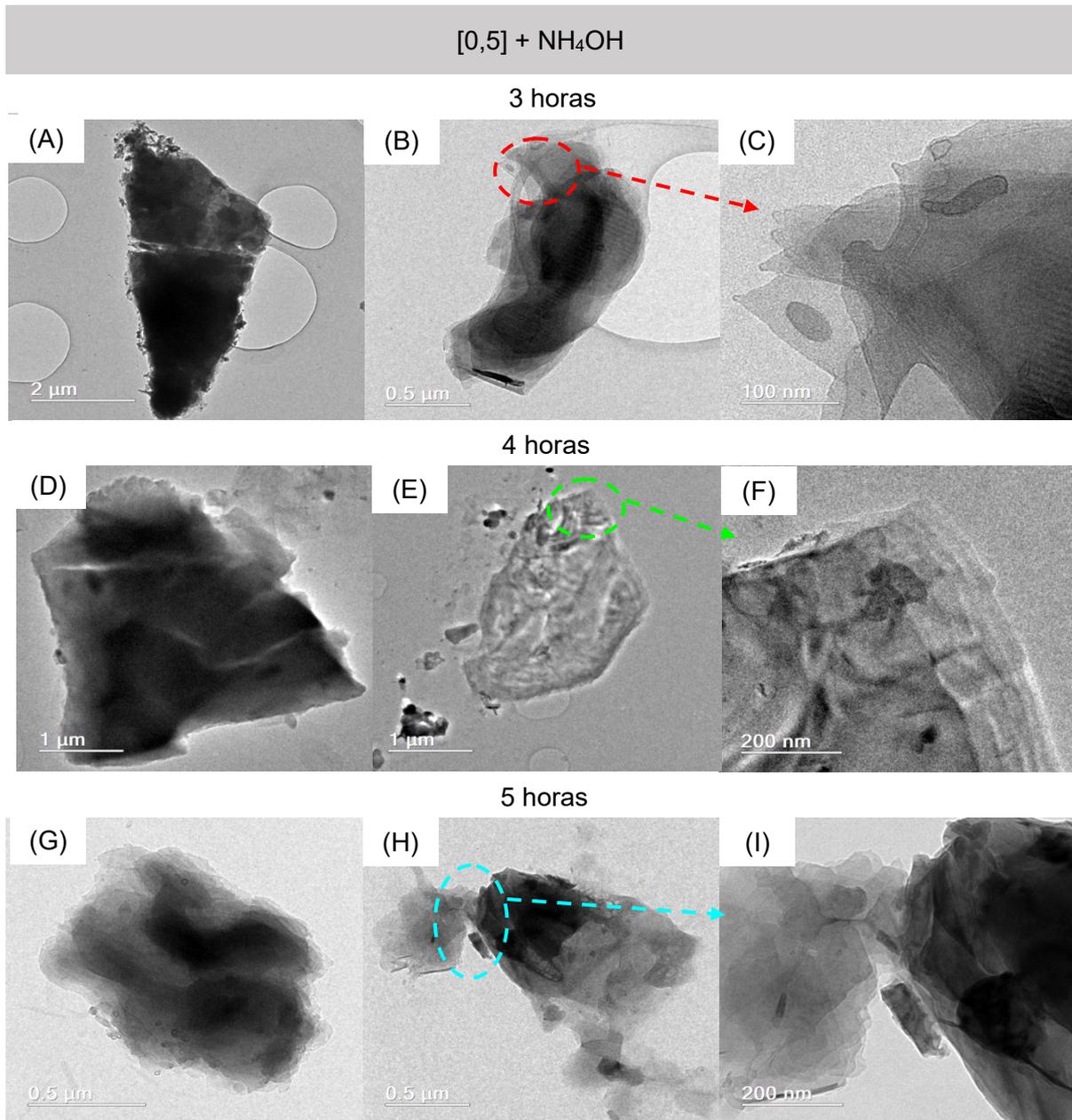


Figura 36 - Imagens MET do material esfoliado a 0,5M glicina, nos tempos de (A), (B), (C) 3h; (D), (E), (F) 4h; e (G), (H), (I) 5h. Fonte: Autora, 2023.

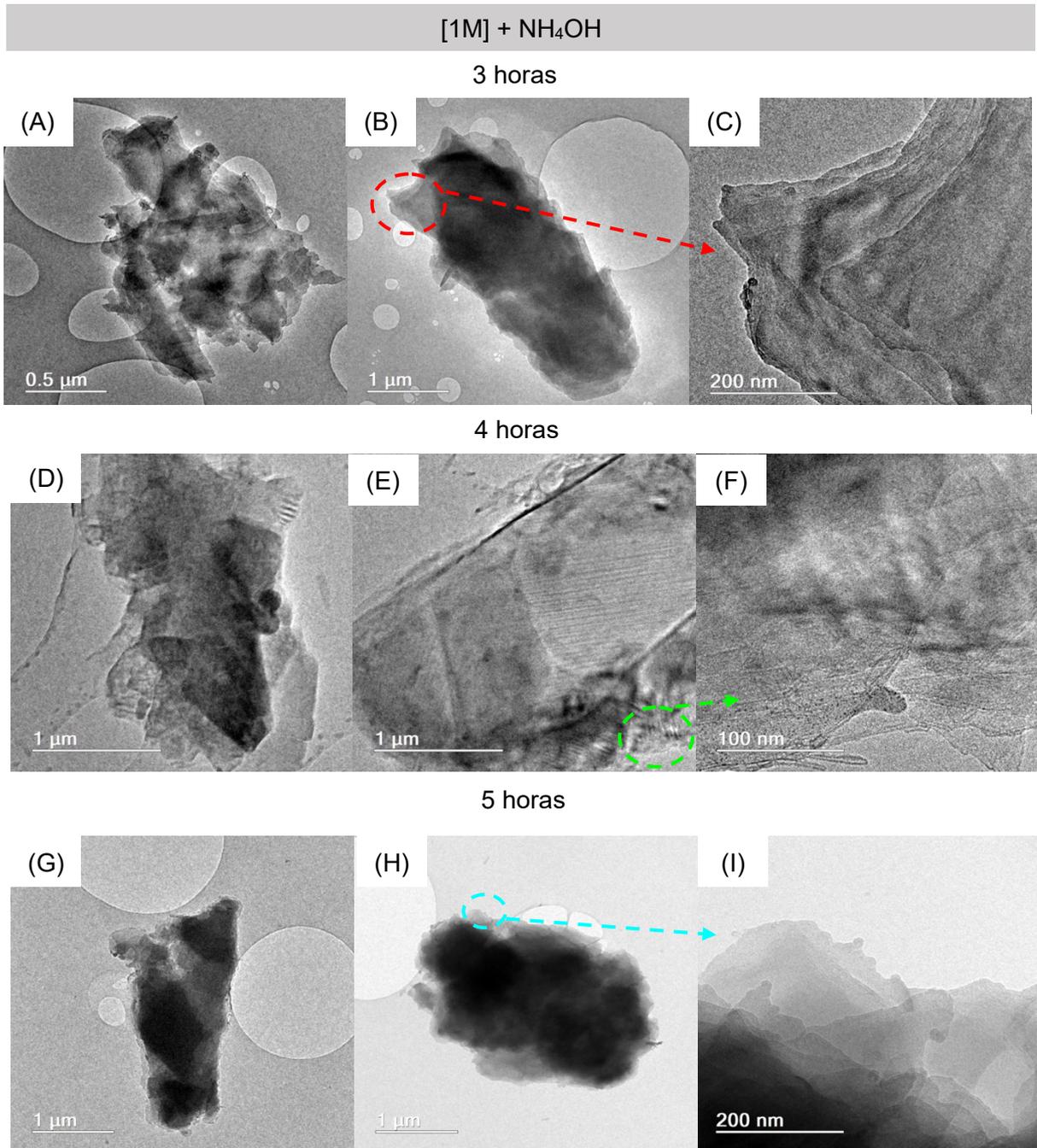


Figura 37 - Imagens MET do material esfoliado a 1M glicina, nos tempos de (A), (B), (C) 3h; (D), (E), (F) 4h; e (G), (H), (I) 5h. Fonte: Autora, 2023.

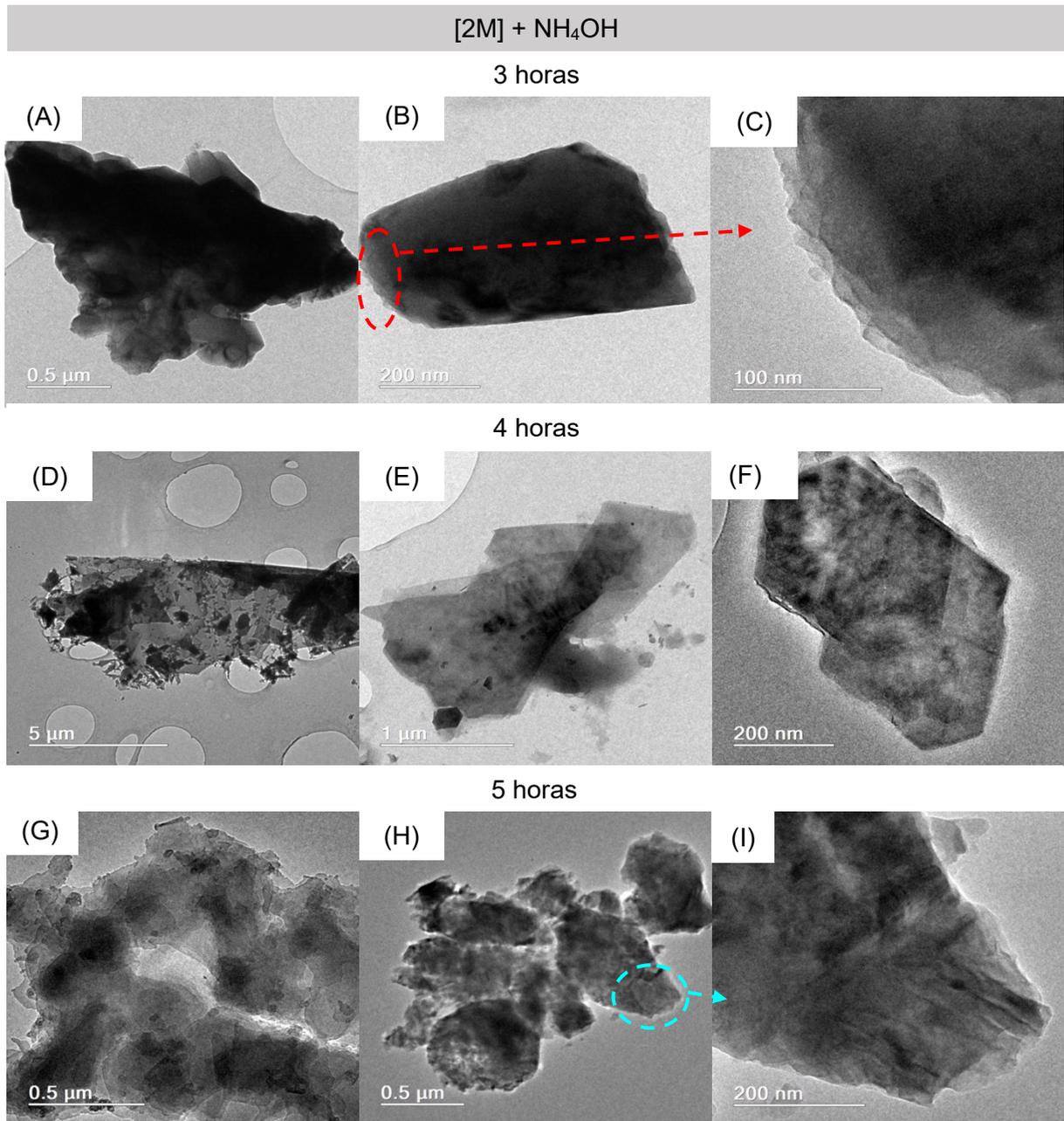


Figura 38 - Imagens MET do material esfoliado a 2M glicina, nos tempos de (A), (B), (C) 3h; (D), (E), (F) 4h; e (G), (H), (I) 5h. Fonte: Autora, 2023.

As imagens apresentaram um material com um grau significativo de esfoliação, evidenciando áreas com tonalidades diferentes, sendo as áreas mais claras aquelas mais esfoliadas, enquanto as mais escuras correspondem a partes menos esfoliadas. Isso sugere a presença de partes do material que foram esfoliadas, mas ainda permanecem agregadas. Além disso, há regiões que não passaram pelo processo de esfoliação ou que se sobrepõem a outras.

Em síntese, as amostras revelam uma considerável heterogeneidade, sem que nenhuma delas se destaque. No entanto, foi observado que, à medida que o

tempo de processamento aumentou, as placas se apresentaram menores. No tempo de processamento de 5 horas foram detectadas mais placas menores e agregadas, em comparação com o período de 3 horas. No entanto, as amostras de 3 horas revelaram a presença de mais áreas não esfoliadas, caracterizadas por regiões escuras e grandes. Portanto, optou-se por prosseguir com o tempo intermediário de 4 horas nas demais análises. Na Figura 39 estão sendo mostradas as soluções obtidas após o processo de esfoliação eletroquímica no tempo de 4 horas, nas concentrações de 0,5M, 1M e 2M.

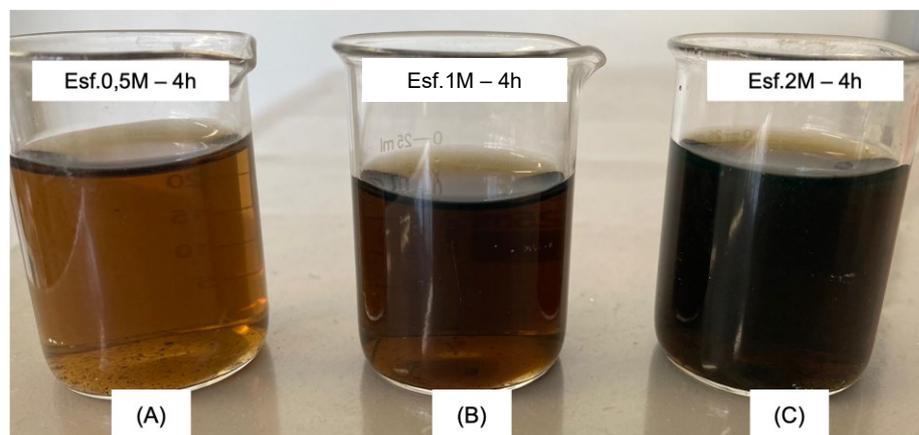


Figura 39 - Esfoliações obtidas no tempo de 4 horas, nas concentrações de (A) 0,5M; (B) 1M e (C) 2M. Fonte: Autora, 2023.

Durante as sessões de MET percebeu-se que as amostras são sensíveis ao feixe de luz, e se degradavam quando tinham o laser direcionado a um ponto focal por muito tempo. Por essa razão não foi possível obter imagens de alta resolução das amostras, mas segundo a difração de elétrons elas apresentavam certa organização.

A partir deste ponto, as amostras que foram submetidas ao processo de 4 horas com uma concentração de 2M serão designadas como "Esf. 2M"; as amostras que passaram pelo mesmo processo com uma concentração de glicina de 1M serão referidas como "Esf. 1M" e aquelas que foram processadas durante 4 horas com uma concentração de 0,5M serão denominadas como "Esf. 0,5M".

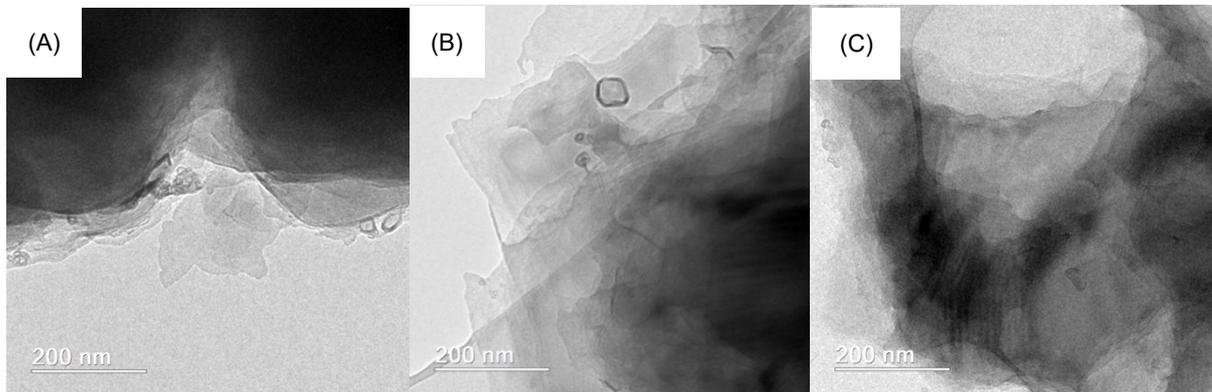


Figura 40 - Imagens MET dos materiais esfoliados no tempo de 4 horas, nas concentrações (A) 0,5M; (B) 1M; (C) 2M. Fonte: Autora, 2023.

A Figura 40 exibe imagens das amostras selecionadas pós centrifugação. A centrifugação não forneceu materiais com tamanho lateral menor, mas sim materiais menores em relação ao tamanho superficial do floco. As imagens foram colocadas com as barras de escala iguais para permitir uma maior comparação entre elas. Nota-se que as amostras Esf. 2M e Esf. 1M parecem possuir folhas mais finas. Já a amostra Esf. 0,5M apresenta um maior número de regiões mais escuras, possivelmente indicando a aglomeração das camadas. Entretanto, ainda não há indicativo da qualidade química das amostras.

Os Espectros Raman dos materiais esfoliados estão sendo mostrados na Figura 41, e todas as informações utilizadas para interpretação da técnica estão compiladas na Tabela 5.

Analisando a relação I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> todos os materiais gerados possuem I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> < 1, sugerindo que se trata de amostras que possuem poucas ou várias camadas. A relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> sugere que os materiais possuem alto nível de desordem estrutural. Sendo a Esf. 0,5M com I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 1,27, Esf. 1M com I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0,82 e a Esf. 2M com I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0,76, indicando que à medida que a concentração de glicina aumenta, as amostras apresentam menor nível de desordem.

No trabalho de Avila *et al.* (2017) e Maulana *et al.* (2017), foram obtidos valores da relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> igual a 1,26 e 1,4, respectivamente para o óxido de grafeno reduzido (rGO), e 0,88 e 0,97, respectivamente para o óxido de grafeno (GO). Quando comparados aos valores de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> obtidos para as esfoliações, a Esf. 0,5M apresenta um nível de desordem semelhante ao óxido de grafeno reduzido, já as amostras Esf. 1M e Esf. 2M mostraram níveis de desordem que podem ser relacionados ao óxido de grafeno.

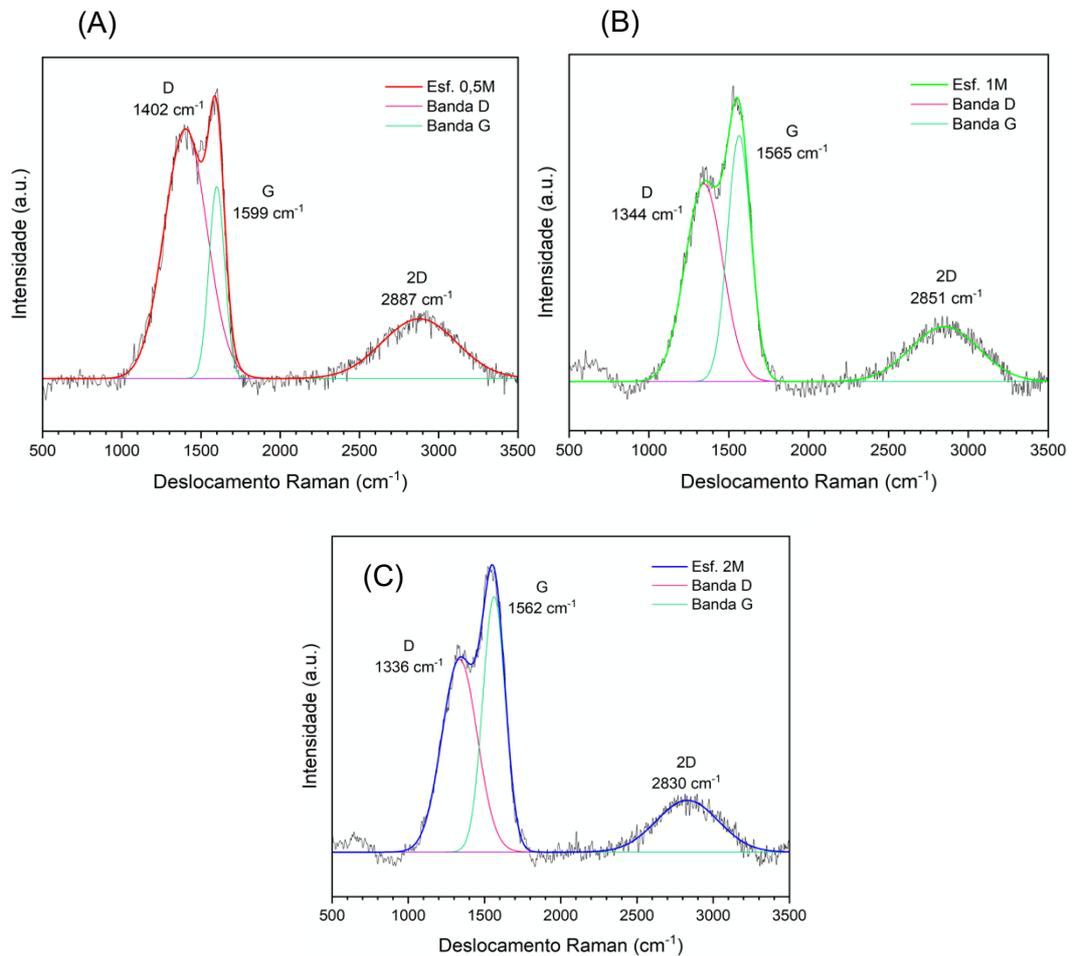


Figura 41 - Espectros Raman dos materiais esfoliados (A) Esf. 0,5M, (B) Esf. 1M e (C) 2M. Fonte: Autora, 2023.

Tabela 5 - Informações dos Espectros Raman dos materiais esfoliados.

|                      | Posição da Banda                |                                 |                                     | Intensidades |        |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------|
|                      | Banda D<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Banda G<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Banda<br>2D<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | ID/IG        | I2D/IG |
| <b>Esf.<br/>0,5M</b> | 1402                            | 1599                            | 2887                                | 1,27         | 0,39   |
| <b>Esf. 1M</b>       | 1344                            | 1565                            | 2851                                | 0,82         | 0,28   |
| <b>Esf. 2M</b>       | 1336                            | 1562                            | 2830                                | 0,76         | 0,24   |

Fonte: Autora, 2023.

Os espectros FTIR são apresentados na Figura 42. Os picos amplos identificados a  $3285 \text{ cm}^{-1}$  e  $3188 \text{ cm}^{-1}$ , conforme descrito por Ain e Haq (2020), estão relacionados às vibrações de alongamento da ligação O-H, podendo ser atribuídos ao grupo hidroxila em estado livre ou em ligações intermoleculares. A banda a  $1627$

$\text{cm}^{-1}$  está associada à ligação C=C em compostos aromáticos, conforme mencionado no estudo de Mittal *et al.* (2016). A vibração observada a  $1409 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de deformação da ligação O-H, conforme discutido por DU *et al.* (2015). Na pesquisa de Mageed *et al.* (2016), a faixa de vibração em  $758 \text{ cm}^{-1}$  foi relacionada à deformação da ligação C-H em compostos aromáticos. De acordo com a tabela de FTIR por faixa de espectro, retirado do site da Merck (2023), as bandas na faixa de  $1250 \text{ cm}^{-1}$  a  $1020 \text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento da ligação C-N, enquanto as bandas a  $1523 \text{ cm}^{-1}$  e  $1316 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento da ligação N-O em compostos nitrogenados. Na Tabela 6 foi compilado as informações obtidas a partir da análise FTIR.

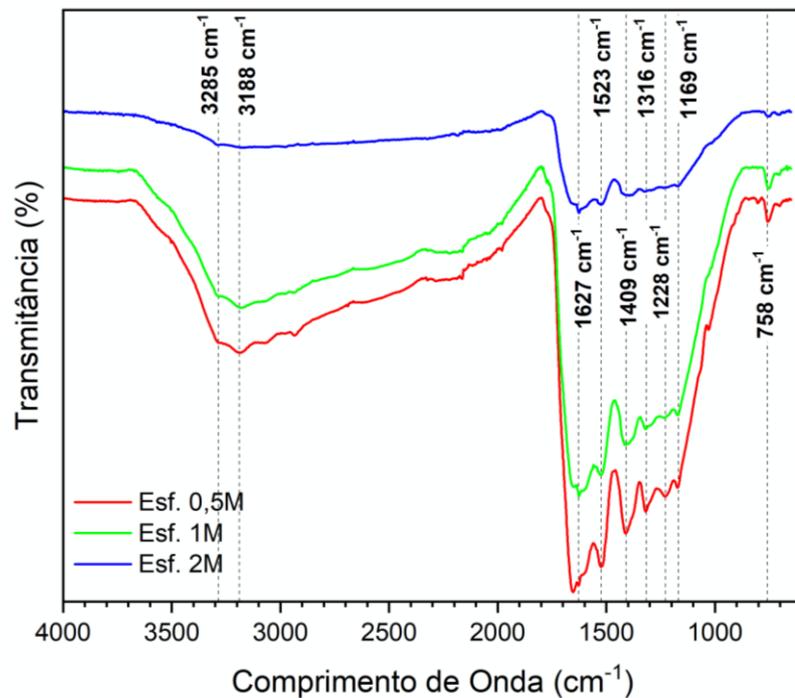


Figura 42 - Análise FTIR dos materiais Esp. 0,5M, Esp. 1M e Esp. 2M. Fonte: Autora, 2023.

Tabela 6 - Relação de comprimentos de onda encontrados no trabalho e os encontrados na literatura.

| <b>Intervalo de Comprimento de Onda / cm<sup>-1</sup></b> | <b>Comprimento de onda encontrado / cm<sup>-1</sup></b> | <b>Grupamento Característico</b> |
|---|---|----------------------------------|
| <b>3600 - 2700</b>  | 3285 / 3188   | O-H                              |
| <b>1662-1626</b>  | 1627  | C=C                              |
| <b>1550 - 1500 / 1372 - 1290</b>                          | 1523 / 1316   | N-O                              |
| <b>1440-1395 ou 1420 a 1330</b>                           | 1409  | O-H                              |
| <b>1250 a 1020</b>  | 1228 / 1169   | C-N                              |
| <b>900-690 ou 1000-650</b>                                | 758   | C-H                              |

Fonte: Autora, 2023.

Segundo a análises dos dados obtidos pelo FTIR, os materiais esfoliados possuem ligações típicas de compostos aromáticos, indicando que o material possui certo nível de organização. A presença de ligações nitrogenadas e oxigenadas fora do contexto de compostos aromáticos indicam que os grupos funcionais ligados a estrutura são formados principalmente por nitrogênio (N), oxigênio (O) e hidrogênio (H).

Através da análise termogravimétrica (TG), foram obtidas informações essenciais para a investigação do comportamento térmico do material, possibilitando a indicação dos grupos funcionais ou das categorias de materiais que se decompõem com o aumento da temperatura. No material designado como Esf. 0,5M, é observada uma perda de massa total de 99%, a qual é caracterizada por três eventos distintos de decomposição, conforme ilustrado na Figura 43. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 40 °C e 261 °C, resultando em uma perda de massa de 9,36%. O segundo evento se desenrola de 262 °C a 451 °C, registrando uma perda de massa de 33,83%, com a temperatura máxima de decomposição ocorrendo em torno de 364 °C. O terceiro evento abrange o intervalo de 452 °C a 647 °C, resultando em uma perda de massa de 55,81%, e a temperatura máxima de decomposição nesse terceiro evento situa-se em torno de 571 °C.

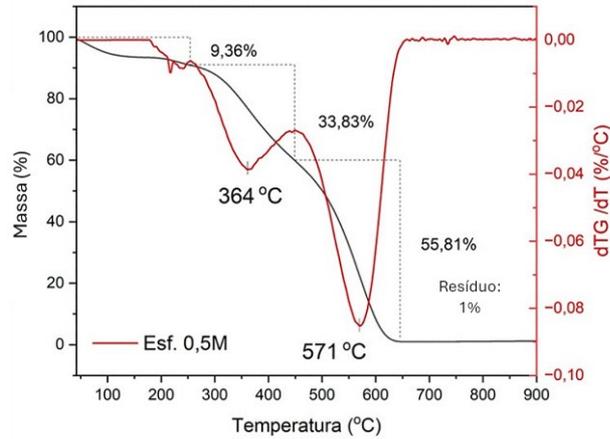


Figura 43 - Análise de TG do material Esf. 0,5M. Fonte: Autora, 2023.

Na Figura 44, a análise termogravimétrica (TG) do material Esf. 1M revela uma perda total de massa de 99,44%, com a ocorrência de três eventos distintos de perda de massa. O primeiro evento, observado entre 40 °C e 234 °C, resulta em uma perda de massa de 7,19%. O segundo evento, que abrange o intervalo de 235 °C a 449 °C, apresenta uma perda de massa de 30,22%, atingindo sua temperatura máxima de perda em torno de 365 °C. O terceiro evento ocorre entre 450 °C e 660 °C, com uma perda de massa de 62,03%, e a temperatura máxima de perda nesse terceiro evento situa-se em torno de 566 °C.

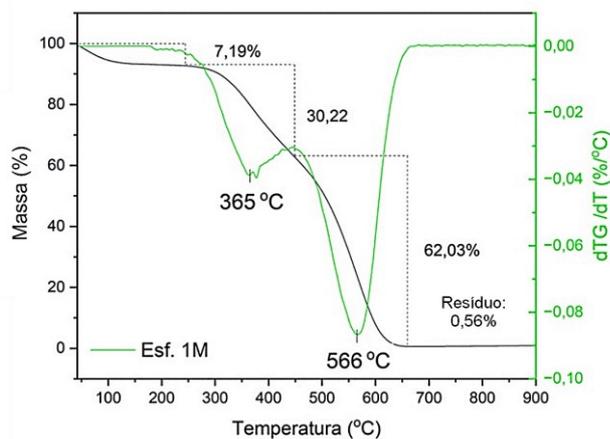


Figura 44 - Análise de TG do material Esf. 1M. Fonte: Autora, 2023.

No material denominado Esf. 2M, a perda de massa total atinge 100%, evidenciando igualmente a ocorrência de três eventos distintos de perda de massa, como demonstrado na Figura 45. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura

compreendida entre 40 °C e 314 °C, resultando em uma perda de massa de 9,05%. O segundo evento se estende de 315 °C a 456 °C, apresentando uma perda de massa de 31,07%, com a temperatura máxima de perda ocorrendo por volta de 362 °C. O terceiro evento abrange o intervalo de 457 °C a 667 °C, com uma perda de massa de 58,88%, e a temperatura máxima de perda nesse terceiro evento situa-se em torno de 554 °C.

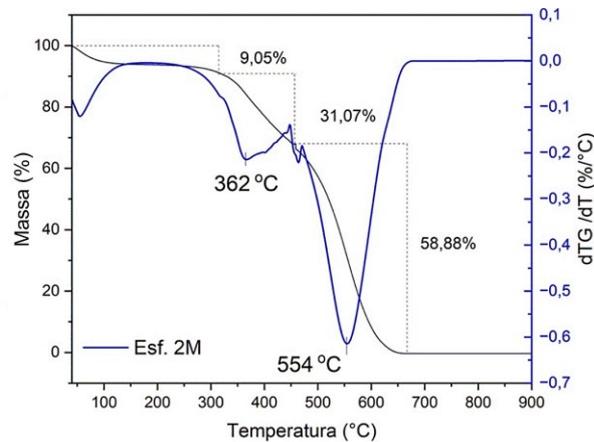


Figura 45 - Análise de TG do material Esf. 2M. Fonte: Autora, 2023.

O primeiro e o segundo evento de perda de massa nos 3 materiais, até aproximadamente 450°C, estão relacionados a perda de grupos menos estáveis, assim como indicado no espectro de FTIR (Figura 42). Esses grupos podem estar relacionados a água ligante na estrutura, água de constituição, grupos nitrogenados e grupos oxigenados como hidroxila. E o terceiro evento de queima pode estar relacionado as demais estruturas de carbono. A interpretação da TG será discutida mais a frente.

Nos espectros de difração de raios X (DRX), como mostrado na Figura 46, são observados picos de difração que correspondem ao plano (002) (AL-GAASHANI *et al.*, 2019; MOHAMMADI *et al.*, 2022), podendo ser encontrados em grafite, óxido de grafeno reduzido, segundo Yang *et al.* (2018).

Para a amostra Esf. 0,5M, o pico é observado a um ângulo de  $2\theta=25,77^\circ$ ; na amostra Esf. 1M, o pico está em  $2\theta=25,82^\circ$ ; e na amostra Esf. 2M, o pico ocorre a  $2\theta=25,79^\circ$ . Esse plano está relacionado à distância entre as camadas do material. Utilizando a equação de Bragg (Equação 2), foi possível inferir a distância

interplanar para as três amostras, resultando em um valor de 0,35 nm para todas elas.

Além disso, a espessura das amostras foi calculada utilizando as equações de Debye-Sherrer (Equações 3 e 4), os dados compilados estão na Tabela 7. A amostra Esf. 0,5M apresenta uma espessura de 5,48 nm, o que equivale a aproximadamente 16 camadas. A amostra Esf. 1M possui uma espessura de 2,63 nm, correspondendo a cerca de 9 camadas. Já a amostra Esf. 2M tem uma espessura de 3,47 nm, o que equivale a aproximadamente 10 camadas. Os outros picos aparentes em aproximadamente  $2\theta=13^\circ$  e  $2\theta=29^\circ$ , na Esf. 0,5M, tem relação com o silício do substrato onde foi depositado o material a ser analisado (HOSSAIN *et al.*, 2018).

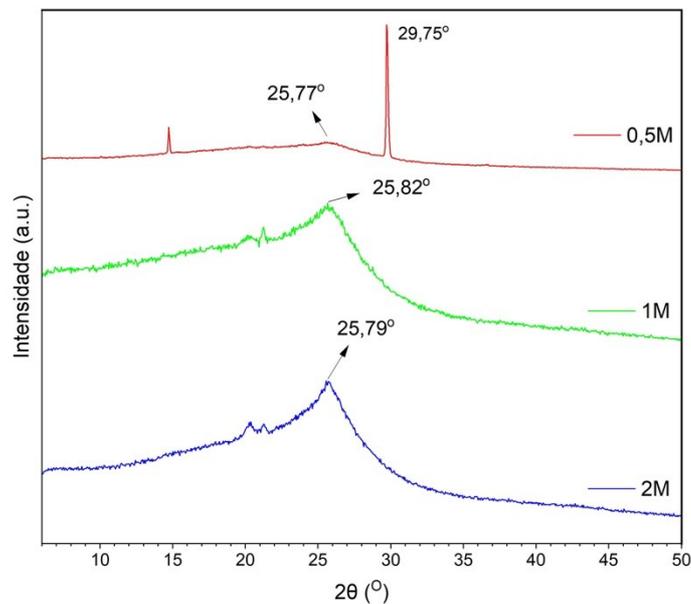


Figura 46 - Padrão de DRX para as amostras esfoliadas Esf. 0,5M, Esf. 1M e Esf. 2M. Fonte: Autora, 2023.

Tabela 7 - Dados DRX para as amostras esfoliadas Esf. 0,5M, Esf. 1M e Esf. 2M.

| Amostra          | $2\theta$ (°) | $\theta$ (°) | Distância Interplanar / d (nm) | Largura na metade da altura / $\beta$ (radianos) | Espessura (t) / nm | Número médio de camadas (n) |
|------------------|---------------|--------------|--------------------------------|--|--------------------|-----------------------------|
| <b>Esf. 0,5M</b> | 25,77         | 12,89        | 0,345                          | 1,47   | 5,48               | 15,87                       |
| <b>Esf. 1M</b>   | 25,82         | 12,91        | 0,345                          | 2,72   | 2,96               | 8,59                        |
| <b>Esf. 2M</b>   | 25,79         | 12,90        | 0,345                          | 2,32   | 3,47               | 10,06                       |

Fonte: Autora, 2023.

No que diz respeito à nomenclatura dos materiais, a análise termogravimétrica (TG) e a espectroscopia FTIR revelaram a presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados em todas as três esfoliações. Além disso, a difração de raios-X (DRX) indicou uma redução no número de camadas do material após a esfoliação. Inicialmente, o material apresentava, em média, 117 camadas, enquanto após o processamento, a Esf. 0,5M, a Esf. 1M, e a Esf. 2M, exibiram respectivamente, 16, 9 e 10 camadas. Em relação às amostras Esf. 1M e Esf. 2M, o DRX demonstrou que o aumento da concentração de glicina não influenciou significativamente o grau de esfoliação da espuma leve de carbono, uma vez que a diferença no número de camadas foi pequena. A análise também revelou que o espaçamento entre as camadas é de aproximadamente 0,35 nm, característico de materiais grafiticos que não possuem grupos funcionais entre suas camadas, de acordo com Yang et al. (2018), e por isso, sugere-se que os grupos funcionais se encontram nas bordas das estruturas.

A espectroscopia Raman sugere que a amostra Esf. 0,5M pode ser classificada como óxido de grafeno reduzido (rGO), enquanto as amostras Esf. 1M e Esf. 2M indicam ser óxido de grafeno (GO), todas elas contendo várias camadas. A diminuição da relação ID/IG com o aumento da concentração de glicina, sugere que a desordem no material é principalmente devido ao empilhamento de camadas, e quando esse empilhamento é reduzido, a desordem também diminui, refletindo na relação ID/IG que diminui de 1,22 na ELC para 0,76 na Esf. 2M.

Com base em todas essas informações, é possível concluir que as estruturas obtidas pelo processo eletroquímico de esfoliação da ELC, utilizando glicina como eletrólito, são, de fato, estruturas de óxido de grafeno com múltiplas camadas. Além disso, o processo de esfoliação demonstrou ser eficaz, reduzindo em até 92% o número de camadas, de forma branda, sem aumentar a desordem do material ou alterar suas características de maneira crítica.

## 6. CONCLUSÕES

A produção da Espuma Leve de Carbono (ELC) utilizando melamina como agente expansivo, conforme sugerido no trabalho, não resultou em espumas equivalentes às aquelas descritas na patente BR 10 2017 021032 4, na qual foi utilizado cloreto de amônio. As análises de Raman indicaram que as ELCs produzidas no estudo são compostas por nanoplaquetas de óxido de grafeno reduzido, exibindo um alto nível de desordem estrutural devido à aglomeração das camadas ou à presença de defeitos de borda. Por meio da difração de raios-X, foi identificado que o material gerado no estudo, seguindo a rota de temperatura 2, consiste em uma estrutura com aproximadamente 117 camadas.

A metodologia de esfoliação eletroquímica bipolar em um reator de tubos concêntricos demonstrou ser viável para a esfoliação da espuma leve de carbono. O processo demonstrou ser eficaz, reduzindo em até 92% o número de camadas de forma branda, sem aumentar a desordem do material ou alterar as características do material de partida, a ELC. Além disso, o processo mostrou-se escalável e ambientalmente indicado, uma vez que produziu quantidades praticamente nulas de resíduo. Para isso, foi utilizado um meio eletrolítico composto por glicina e hidróxido de amônio, em um processo com 4 horas de duração, nas concentrações de 0,5 M, 1 M e 2 M. A partir desse processamento, foi obtido óxido de grafeno com muitas camadas, variando entre 16 e 9 camadas. Conforme indicado pelos resultados de FTIR, as estruturas ainda contêm grupos nitrogenados e oxigenados, e segundo a distância interplanar obtida pelo DRX, os grupos estão ligados nas bordas.

Esse material obtido foi gerado com uma configuração de baixa complexidade, sem gerar resíduos indesejados. Considerando que a matéria-prima, a espuma leve de carbono, é originada a partir de garrafas PET recicladas, o material apresentado neste estudo adquire características que o destacam como uma opção diferenciada. Além de sua origem "verde," ele também se destaca pelo seu método de produção e possibilidades de aplicação. E com base no conhecimento existente sobre as aplicações do óxido de grafeno, o material esfoliado neste trabalho pode desempenhar o papel de substituir o óxido de grafeno obtido por meio de um processo de esfoliação química do grafite mineral. Tal

substituição é viável, considerando que o método convencional envolve processos extensos e a geração significativa de resíduos.

Dentre as diversas possibilidades de aplicação, o setor da construção civil é o que possui maior potencial de uso e interesse em inovações utilizando nanomateriais de carbono. Isso se deve ao fato de que esses materiais podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas, durabilidade e desempenho dos materiais de construção, como concretos, argamassas e compósitos.

Pesquisas têm explorado o uso de glicina na argamassa e no concreto como agente de complexação iônica, com o objetivo de prevenir a formação e expansão de poros e microfissuras nos materiais hidratados, ao mesmo tempo em que desempenha um papel como impermeabilizante (JIANG *et al.* 2022; LI *et al.*, 2019).

O óxido de grafeno reduzido tem mostrado ganhos com relação a resistência à tração, especialmente em idades precoces, resistência à compressão e à flexão. Porém, no estado fresco, promove redução na trabalhabilidade de compósitos cimentícios (JYOTHIMOL *et al.*, 2020; CHINTALAPUDI, PANNEM, 2020). Além disso, existem estudos para utilizá-lo em armazenamento de energia eletroquímica (DAS *et al.*, 2019). E quando aplicado em compósitos poliméricos, melhoria de desempenho tem sido observada com relação ao módulo de elasticidade, a resistência à tração, e a estabilidade térmica, entre outros (RAY, 2015).

Pesquisas envolvendo o óxido de grafeno na construção civil também trouxeram bons resultados, como a melhora das resistências a tração e compressão em concreto (DUTRA, *et al.*, 2022) e a melhora a resistência a compressão e a tração em argamassas (CORSO, *et al.*, 2019; VERÇOSA, L. D. O, 2022). Esses estudos indicam que os nanomateriais de carbono têm um papel importante a desempenhar na inovação e no avanço da construção civil.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste estudo, a concentração dos nanomateriais de carbono em cada amostra não pôde ser quantificada. Portanto, seria benéfico considerar a utilização de métodos, como secagem ou absorção ótica, para a avaliação dessa característica.

Seria relevante investigar a influência de diferentes tempos de esfoliação, bem como concentrações intermediárias de glicina, como por exemplo entre 0,5 M e 1 M, e 1M e 2M. Caracterizando as amostras em todas as técnicas realizadas neste trabalho para avaliar a qualidade estrutural de cada uma. A hipótese é que um tempo de processo mais longo podem resultar na produção de óxido de grafeno com menos camadas.

Outra investigação relevante seria a realização de estudos da aplicação da solução de óxido de grafeno nitrogenado em compostos cimentícios, como pastas, argamassas e concretos, de modo a substituir o óxido de grafeno obtido através de outros processamentos, como a oxidação química por ácidos ou o processo bottom-up.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET, Associação Brasileira da Indústria do PET. O PET é o plástico número 1 em reciclagem. 2019. Disponível em: < <https://abipet.org.br/reciclagem/>>. Acesso em: 7 de junho de 2022.

ACS MATERIAL LLC. CVD Graphene. Agosto de 2017. Disponível em: <<https://www.acsmaterial.com/blog-detail/cvd-graphene.html>>. Acesso em 05 de junho de 2022.

AIN, Q. T.; HAQ, S. H. Simple-chemical synthetic route for the preparation of Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide. *Materials Express*, v. 10, n. 6, p. 909-914, 2020.

AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, Y.; MANSOUR, S.; ATIEH, M. A. (XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45(11), 14439-14448. 2019.

ALLAGUI, A.; ABDELKAREEM, M. A.; ALAWADHI, H.; ELWAKIL, A. S. Reduced graphene oxide thin film on conductive substrates by bipolar electrochemistry. *Scientific reports*, 6(1), 1-8. 2016. DOI: 10.1038/srep21282.

ARCUDI, F.; ĐORĐEVIĆ, L.; PRATO, M. Design, synthesis, and functionalization strategies of tailored carbon nanodots. *Accounts of Chemical Research*, v. 52, n. 8, p. 2070-2079, 2019.

AVILA, E.S.; MELO, C. C. N.; SAMPAIO, T. P.; MACHADO, F. M. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, v.3, n.1, p.19-24, abril, 2017.

BAI, H.; TIAN, X.; ZHENG, Y.; JU, J.; ZHAO, Y.; JIANG, L. Direction controlled driving of tiny water drops on bioinspired artificial spider silks. *Advanced materials*, 22(48), 5521-5525. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003169>.

BAKHSHANDEH, R.; SHAFIEKHANI, A. Ultrasonic waves and temperature effects on graphene structure fabricated by electrochemical exfoliation method. *Materials chemistry and physics*, 212, 95-102. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.004>.

BIANCO, A.; CHENG, H. M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCONE, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>.

BJERGLUND, E. T.; KRISTENSEN, M. E. P.; STAMBULA, S.; BOTTON, G. A.; PEDERSEN, S. U.; DAASBJERG, K. Efficient graphene production by combined bipolar electrochemical intercalation and high-shear exfoliation. *ACS omega*, 2(10), 6492-6499. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01057>.

BRODIE, B.C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259. 1859. DOI: <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.

BROWNSON, D. A.; BANKS, C. E. The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(23), 8264-8281. 2012. DOI: [10.1039/c2cp40225d](https://doi.org/10.1039/c2cp40225d).

CADIOLI, LUIZ PAULO; SALLA, LUZIA DIZULINA. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. *Revista de Ciências exatas e tecnologia*, v. 1, n. 1, p. 98-105, 2006. DOI: <https://doi.org/10.17921/1890-1793.2006v1n1p98-105>.

CANEVAROLO JR.; SEBASTIÃO V. Ciência dos polímeros. Artiliber editora, São Paulo, p. 110-115, 3ª edição. 2010.

CEMPRE, Compromisso empresarial para a reciclagem. Plásticos. Artigos e publicações, Ficha técnica. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/4/plasticos>>. Acesso em: 25 de outubro de 2020.

CICLOVIVO. Brasil recicla 311 mil toneladas de garrafas PET em 2019. Redação CICLOVIVO, 28 de maio de 2020. Disponível em: <<https://ciclovivo.com.br/inovacao/negocios/brasil-recicla-311-mil-toneladas-de-garrafas-pet-em-2019/>>. Acesso em 25 de maio de 2022.

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 381-398. 2014. DOI: 10.1039/C3CS60217F.

COROȘ, M., POGĂCEAN, F., ROȘU, M. C., SOCACI, C., BORODI, G., MAGERUȘAN, L., BIRIS, A. R., PRUNEANU, S. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *Rsc Advances*, 6(4), 2651-2661. 2016.

COROȘ, M., POGĂCEAN, F., TURZA, A.; DAN, M.; BERGHIAN-GROSAN, C.; PANA, I.O.; PRUNEANU, S. Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide. *Pyisica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructure*. Volume 119. 2020.

CORSO, M., BERTO, L. K., ALBUQUERQUE, A. C. D. D., OLIVEIRA, J. H. D., FAVARO, S. L.; REZENDE, L. C. S. H. Incorporação de óxido de grafeno em argamassa de revestimento: uma visão sustentável. *Ambiente Construído*, 20, 297-312. 2019.

CHINTALAPUDI, K.; PANNEM, R. M. R. An intense review on the performance of graphene oxide and reduced graphene oxide in an admixed cement system. *Construction and Building Materials*, 259, 120598. 2020.

DAI, L.; KARAKAS, O.; CHENG, Y.; COBB, K.; CHEN, P.; RUAN, R. A review on carbon materials production from plastic wastes. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139725. 2023.

DAS, J. K.; SAMANTARA, A. K.; KA, S. R.; ROUT, C. S.; BEHERA, J. N. Synthesis of Ge 4 Se 9 nano plates and a reduced graphene oxide composite of Ge 4 Se 9 for electrochemical energy storage application. *Dalton Transactions*, 48(42), 15955-15961. 2019.

DAS, S.; GHOSH, C. K.; SARKAR, C. K.; ROY, S. Facile synthesis of multi-layer graphene by electrochemical exfoliation using organic solvent. *Nanotechnology Reviews*, 7(6), 497-508. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2018-0094>.

DENG, B.; LIU, Z.; PENG, H. Toward mass production of CVD graphene films. *Advanced Materials*, 31(9), 1800996. 2019.

DU, D.; LI, P.; OUYANG, J. Nitrogen-doped reduced graphene oxide prepared by simultaneous thermal reduction and nitrogen doping of graphene oxide in air and its application as an electrocatalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(48), 26952-26958. 2015.

DUTRA, P. H., BERNARDINO, E. G., & YAMAGUCHI, N. U. Incorporação De Óxido De Grafeno Em Concreto: Avaliação Das Resistências À Compressão E Tração. *Revista De Engenharia E Tecnologia*, 14(1). 2022.

EL ESSAWY, N. A.; ALI, S. M.; FARAG, H. A.; KONSOWA, A. H.; ELNOUBY, M.; HAMAD, H. A. Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 145, p. 57-68, 2017.

EL ESSAWY, N. A.; KONSOWA, A. H.; ELNOUBY, M.; & FARAG, H. A. A novel one-step synthesis for carbon-based nanomaterials from polyethylene terephthalate (PET) bottles waste. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 67, n. 3, p. 358-370, 2017.

EVARISTE, L.; BRAYLÉ, P.; MOUCHET, F.; SILVESTRE, J.; GAUTHIER, L.; FLAHAUT, E.; PINELLI, E; BARRET, M. Graphene-Based Nanomaterials Modulate Internal Biofilm Interactions and Microbial Diversity. *Frontiers in microbiology*, 12, 623853. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.623853>.

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

FERREIRA, M.L.A. Estudo da grafitação da espuma leve de carbono obtida através da pirólise do polietileno de tereftalato (PET). Tese de Mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 2023.

FIGUEIREDO, A. L.; ALVES, A. P. M.; JUNIOR, V. J. F.; ARAUJO, A. S. Reciclagem terciária do poli (etileno tereftalato) visando a obtenção de produtos químicos e combustível: uma revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1145-1162, 2015.

FOSDICK, S. E.; KNUST, K. N.; SCIDA, K.; CROOKS, R. M. Bipolar electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(40), 10438-10456. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201300947>.

GANDRA, A. Índice de reciclagem no Brasil é de apenas 4%, diz Abrelpe. Agência Brasil. Rio de Janeiro. Junho de 2022. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2022-06/indice-de-reciclagem-no-brasil-e-de-4-diz-abrelpe#>>. Acesso em: 7 de junho de 2022.

GEIM, A. K.; & NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19). 2010. DOI: 10.1038/nmat1849.

GUO, Q.; YANG, Y.; ZHAO, L.; CHEN, J.; DUAN, G.; YANG, Z.; ZHOU, R. Graphene oxide toxicity in W1118 flies. *Science of The Total Environment*, 805, 150302. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150302>.

HASHIMOTO, H.; MURAMATSU, Y.; NISHINA, Y.; ASOH, H. Bipolar anodic electrochemical exfoliation of graphite powders. *Electrochemistry Communications*, 104, 106475. 2019.

HAZEEM, L. J.; BOUOUDINA, M.; DEWAILLY, E.; SLOMIANNY, C.; BARRAS, A.; COFFINIER, Y.; SZUNERITS, S; BOUKHERROUB, R. Toxicity effect of graphene oxide on growth and photosynthetic pigment of the marine alga *Picochlorum* sp. during different growth stages. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4144-4152. 2017. DOI: 10.1007/s11356-016-8174-z.

HOSSAIN, S. T., JOHRA, F. T., & JUNG, W. G. Fabrication of silicon carbide from recycled silicon wafer cutting sludge and its purification. *Applied Sciences*, 8(10), 1841. 2018.

HU, W.; PENG, C.; LV, M.; LI, X.; ZHANG, Y.; CHEN, N.; FAN, C.; HUANG, Q. (2011). Protein corona-mediated mitigation of cytotoxicity of graphene oxide. *ACS nano*, 5(5), 3693-3700. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn200021j>.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339. 1958. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

JARA, A. D.; BETEMARIAM, A.; WOLDETINSAE, G.; KIM, J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International*

Journal of Mining Science and Technology, 29(5), 671-689. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003>.

JIANG, Y.; YANG, F.; KAZMI, S. S. U. H.; ZHAO, Y.; CHEN, M.; WANG, J. A review of microplastic pollution in seawater, sediments and organisms of the Chinese coastal and marginal seas. *Chemosphere*, 286, 131677. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131677>.

JIANG, J.; LIU, B.; SHI, J.; GENCEL, O.; AN, X.; GAO, J. Synergistic effect of glycine and triethanolamine on mechanical properties and permeability of cement mortar. *Journal of Building Engineering*, 51, 104283. 2022.

JYOTHIMOL, P.; HAZEENA, R.; ISSAC, M. T.; MATHIAZHAGAN, A. Effect of reduced graphene oxide on the mechanical properties of concrete. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 491, No. 1, p. 012038). IOP Publishing. 2020.

KOSCHEVIC, M. T., BITTENCOURT, P. R. S. Meio ambiente e materiais poliméricos: Breves considerações com ênfase ao Politereftalato de Etileno (PET) e processos de degradação. *Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia, Medianeira*, v.2, n.14, p. 60-80, jul/dez 2016.

KOTZ, JOHN C.; TREICHEL JR., PAUL M. *Química Geral 1 e reações químicas*. v. 1. São Paulo: Thomson Learning/Pioneira, 2005.

KROTO, H. The birth of C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene. *Electronic Properties of Fullerenes*, p. 1-7, 1993.

KURIAN, M. Recent progress in the chemical reduction of graphene oxide by green reductants—A Mini review. *Carbon Trends*, 5, 100120. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100120>.

KUTUN, Ö.; ÖZTEMUR, E.; SAFDER, A.60 Application areas of graphene – The ultimate list. Julho de 2019. Disponível em: <<https://nanografi.com/blog/60-uses-of-graphene/>>. Acesso em: 01 de junho de 2022.

LADEIRA, L.O.; VIANA, C. D. O.; SOUZA, T. D. C. C. D.; RAMOS, S. L. L. D. M. Método de síntese de grafeno 3D a partir do politereftalato de etileno (PET). BR 10 2017 021032 4. Set. 29, 2017.

LESIAK, B.; TRYKOWSKI, G.; TÓTH, J.; BINIAK, S.; KÖVÉR, L.; RANGAM, N.; MALOLEPSZY, A. Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent. *Journal of Materials Science*, 56, 3738-3754. 2021.

LI, W. C.; TSE, H. F.; FOK, L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of the Total Environment*, v. 566, p. 333-349, 2016.

LI, Z., DENG, L., KINLOCH, I. A., & YOUNG, R. J. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes, and fibres. *Progress in Materials Science*, p. 101089, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>.

LI, G.; HUANG, X.; LIN, J.; JIANG, X.; ZHANG, X. Activated chemicals of cementitious capillary crystalline waterproofing materials and their self-healing behaviour. *Construction and Building Materials*, 200, 36-45. 2019.

LIU, F.; WANG, C.; SUI, X.; RIAZ, M. A.; XU, M.; WEI, L.; CHEN, Y. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1(2), 173-199. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/cey2.14>.

LÓPEZ-MONÍS, Jose A. Design of a novel electrochemical cell for electrochemical exfoliation of graphite into graphene. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Mecânica) – Georgia Institute of Technology. Dezembro, 2020. URL: <http://hdl.handle.net/1853/64201>.

MA, Y.; ZHI, L. Functionalized graphene materials: definition, classification, and preparation strategies. *Acta Phys. Chim. Sin*, 37(2101004.10), 3866. 2021. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202101004.

MADURAIVEERAN, G.; JIN, W. Carbon nanomaterials: Synthesis, properties and applications in electrochemical sensors and energy conversion systems. *Materials Science and Engineering: B*, v. 272, p. 115341, 2021.

MAGEED, A. K.; DAYANG RADIAH.A.B.; SALMIATON, A.; IZHAR, S.; RAZAK, M. A.; YUSOFF, H.M.; YASIN, F.M.; KAMARUDIN, S. Preparation and Characterization of Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide Sheet. *International Journal of Applied Chemistry*, V.12, p. 104-108. 2016.

MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Editora Blucher, 1991.

MC MURRY, JOHN. *Organic Chemistry: A Tenth Edition*. Cornell University (Emeritus). P.19. 2023.

MAULANA, A., NUGRAHENI, A. Y., JAYANTI, D. N., MUSTOFA, S., & BAQIYA, M. A. Defect and magnetic properties of reduced graphene oxide prepared from old coconut shell. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 196, No. 1, p. 012021). IOP Publishing. Maio. 2017.

MELO, C. P. D.; PIMENTA, M. *Nanociências e nanotecnologia. Parcerias estratégicas*, v. 9, n. 18, p. 09-22, 2010. Disponível em: <file:///C:/Users/anacr/AppData/Local/Temp/MicrosoftEdgeDownloads/59abcaf1-95ef-4c62-bedf-3e29e762b21f/admseer,+130-505-1-CE.pdf >. Acesso em: 1 de junho de 2022.

MENDOZA-CARRASCO, R.; CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of high-

quality activated carbon from polyethylene terephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. *Journal of environmental management*, v. 181, p. 522-535, 2016.

MERCK. Tabela de espectro FTIR por faixa de frequência. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>>. Acesso em: 18 de outubro de 2023.

MITTAL, S.; KUMAR, V.; DHIMAN, N.; CHAUHAN, L. K. S.; PASRICHA, R.; PANDEY, A. K. Physico-chemical properties based differential toxicity of graphene oxide/reduced graphene oxide in human lung cells mediated through oxidative stress. *Scientific reports*, 6(1), 39548. 2016.

MOHAMMADI, A.; DAYMOND, M. R.; DOCOSLIS, A. New insights into the structure and chemical reduction of graphene oxide membranes for use in isotopic water separations. *Journal of Membrane Science*, 659, 120785. 2022.

MUNUERA, J. M.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; CASTRO-MUÑIZ, A.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. High quality, low-oxidized graphene via anodic exfoliation with table salt as an efficient oxidation-preventing co-electrolyte for water/oil remediation and capacitive energy storage applications. *Applied Materials Today*, 11, 246-254. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.03.002>.

MUZYKA, R., DREWNIAK, S., PUSTELNY, T., CHRUBASIK, M., GRYGLEWICZ, G. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*, v. 11, n. 7, p. 1050, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11071050>.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 25517, Ammonium chloride. Disponível em

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25517>>. Acesso em: 2 de julho de 2022.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 7955, Melamine. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7955>>. Acesso em: 2 de julho de 2022.

NJOKI, P.N.; LIM, I-I.S.; MOTT, D.; PARK, H.-Y.; KHAN, B.; MISHRA, S.; SUJAKUMAR, R.; LUO, J.; ZHONG, C.-J. Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14664-14669. 2007.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D. E., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669. 2004. DOI: 10.1126/science.1102896.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel - A suitable method for plastic waste management and manufacture of value-added products - A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ,14, 233, 2010.

PARVEZ, K.; WU, Z. S.; LI, R.; LIU, X.; GRAF, R.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 6083-6091. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5017156>.

PAWAR, P. B., SAXENA, S., BADHE, D. K., CHAUDHARY, R. P., SHUKLA, S. 3D Oxidized Graphene Frameworks for Efficient Nano Sieving. *Scientific Reports*, 2013

PICPLAST, Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico; MAXI QUIM, Chemical Business & Intelligence. Cálculo dos índices de reciclagem mecânica de plásticos pós consumo – Relatório para divulgação. Novembro de 2021. Disponível em: <

<https://www.picplast.com.br/portal/picplast/arquivos/Indices-Reciclagem-2020-PICPlast-divulgacao-final.pdf>>. Acesso em: 7 de junho de 2022.

RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A.; BANKS, C. E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>.

RAO, K. S.; SENTHILNATHAN, J.; LIU, Y. F.; YOSHIMURA, M. Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite. *Scientific reports*, 4(1), 1-6. 2014. DOI: 10.1038/srep04237.

RAY, S. C. Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*, 6(8), 39-55. 2015.

SAIDIN, N.; ZEN, D. I. M.; HAMIDA, B. A.; KHAN, S.; AHMAD, H.; DIMYATI, K.; HARUN, S. W. A Q-switched thulium-doped fiber laser with a graphene thin film based saturable absorber. *Laser Physics*, 23(11), 115102. 2013. DOI: 10.1088/1054-660X/23/11/115102.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 204, Pages 1-7. 2018.

SANTOS, C. M. A. DOS, GONÇALVES, A. C. R., CINTRA, A. C., SILVA, L. A. DA, ROSSI, A., OLIVEIRA, H. P., ALVES, V. A. Processo de reciclagem química de PET em meio alcalino: efeito da concentração do íon hidróxido, da cor do PET e do tempo de reação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(4). 2018.

SANTOS, T.G. Produção de adsorvente à base de garrafas pet pós-consumo para remoção de corantes de efluentes industriais pelo processo de adsorção. 2019. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2019.

SCHUEPFER, D. B., BADACZEWSKI, F., GUERRA-CASTRO, J. M., HOFMANN, D. M., HEILIGER, C., SMARSLY, B., & KLAR, P. J. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon*, 161, 359-372. 2020.

SCIENCE DIRECT. Busca do termo Graphene. 2022. Acesso em: 30 de maio de 2022.

SHAHBAZI, R.; KORAYEM, A. H.; BAZLI, M. Dispersion of hydrophobic waste amorphous carbon powder in cementitious environment and its effect on the permeability of cement paste. *Construction and Building Materials*, 400, 132888. 2023.

SHEN, J.; LIANG, B.; ZHANG, D.; LI, Y.; TANG, H.; ZHONG, L.; XU, Y. Effects of PET microplastics on the physiology of *Drosophila*. *Chemosphere*, 283, 131289. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131289>.

SHIDA, N.; ZHOU, Y.; INAGI, S. Bipolar electrochemistry: A powerful tool for electrifying functional material synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 52(9), 2598-2608. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00337>.

SPINACÉ, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, 28(1), 65–72, 2005.

SRINIVAS, G., ZHU, Y., PINER, R., SKIPPER, N., ELLERBY, M., & RUOFF, R. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*, 48(3), 630-635. 2010.

STYLIANAKIS, Minas M. *et al.* Updating the role of reduced graphene oxide ink on field emission devices in synergy with charge transfer materials. *Nanomaterials*, v. 9, n. 2, p. 137, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9020137>.

SURESHKUMAR, A; SUSMITA, M. Optimization of preparation conditions for activated carbons from polyethylene terephthalate using response surface methodology. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 35, n. 3, p. 1105-1116, 2018.

TENE, T., TUBON USCA, G., GUEVARA, M., MOLINA, R., VELTRI, F., ARIAS, M., ... VACACELA GOMEZ, C. Toward large-scale production of oxidized graphene. *Nanomaterials*, 10(2), 279. 2020.

TEPX RECICLAGEM. Reciclagem PET, quais impactos ambientais? 06 de junho de 2019. Disponível em: <[https://tepx.com.br/pt/2019/06/06/pet\\_impactos\\_ambientais/](https://tepx.com.br/pt/2019/06/06/pet_impactos_ambientais/)>. Acesso em 1/10/2020.

TOUR, J. M. Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 163-171, 2014.

USQUÍMICA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos Fispq: Ureia Técnica.15/03/2018. Disponível em <[https://assets.ctfassets.net/21bfs0ur5idm/50qiBDJVuCQo7up0dO08W1/29d95096f7599a6e3265d88d9efe7880/FISPQ\\_-\\_Ur\\_\\_ia\\_t\\_\\_cnica\\_rev\\_01\\_2018\\_GHS.pdf](https://assets.ctfassets.net/21bfs0ur5idm/50qiBDJVuCQo7up0dO08W1/29d95096f7599a6e3265d88d9efe7880/FISPQ_-_Ur__ia_t__cnica_rev_01_2018_GHS.pdf)>. Acesso em: 22 de março de 2023.

VERÇOSA, L. D. O. Efeitos da adição de óxido de grafeno em argamassas de reparo estrutural submetidos a carbonatação. Tese de Mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 2022.

VIGNESH, G.; DEVENDRAN, P.; NALLAMUTHU, N.; SUDHAHAR, S.; KUMAR, P. S.; KUMAR, M. K. Effects of nitrogen, sulphur, and temperature treatments on the spectral, structural, and electrochemical characteristics of graphene oxide for energy storage applications. *Carbon Trends*, 11, 100262. 2023.

VIJAYAKUMAR, A.; SEBASTIAN, J. Pyrolysis process to produce fuel from different types of plastic—a review. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. p. 012062.

XIA, Z. Y.; PEZZINI, S.; TREOSSI, E.; GIAMBASTIANI, G.; CORTICELLI, F.; MORANDI, V.; ZANELLI, A.; BELLANI, V.; PALERMO, V. The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication-assisted techniques: A nanoscale study. *Advanced Functional Materials*, 23(37), 4684-4693. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203686>.

YANG, S.; BRÜLLER, S.; WU, Z. S.; LIU, Z.; PARVEZ, K.; DONG, R.; RICHARD, F.; SAMIRI, P.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Organic radical-assisted electrochemical exfoliation for the scalable production of high-quality graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 137(43), 13927-13932. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09000>.

YANG, S.; RICCIARDULLI, A. G.; LIU, S.; DONG, R.; LOHE, M. R.; BECKER, A.; SQUILLACI, M. A.; SAMORI, P.; MÜLLEN, K.; FENG, X. Ultrafast delamination of graphite into high-quality graphene using alternating currents. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(23), 6669-6675. 2017. DOI: [10.1002/anie.201702076](https://doi.org/10.1002/anie.201702076).

YANG, Y.; SHI, W.; ZHANG, R.; LUAN, C.; ZENG, Q.; WANG, C.; LI, S.; HUANG, Z.; LIAO, H.; JI, X. Electrochemical exfoliation of graphite into nitrogen-doped graphene in glycine solution and its energy storage properties. *Electrochimica Acta*, 204, 100-107. 2016.

YANG, Z.; XING, G.; HOU, P.; HAN, D. Amino acid-mediated N-doped graphene aerogels and its electrochemical properties. *Materials Science and Engineering: B*, 228, 198-205. 2018.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700-11715. 2015. DOI:

YU, P.; LOWE, S. E.; SIMON, G. P.; ZHONG, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current opinion in colloid & interface science*, 20(5-6), 329-338. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>.

YUSUF, M.; KUMAR, M.; KHAN, M. A.; SILLANPÄÄ, M.; ARAFAT, H. A review on exfoliation, characterization, environmental and energy applications of graphene and graphene-based composites. *Advances in colloid and interface science*, 273, 102036. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102036>.

ZAMORA, A.M.; CATERBOW, A.; NOBRE, C.R.; DURAN, C.; MUFFETT, C.;CHRIS FLOOD ; REHMER,C. ; CHEMNITZ,C. ; LAUWIGI, C. ; ARKIN, C.; COSTA, C.D.; TELES,D.B.; AMORIM, D.;AZOULAY, D.; KNOBLAUCH, D.;SEEGER, D.;MOUN, D; SILVEIRA, I.D.;PATTON, J.; HAUSMANN, J.; FARONI-PEREZ, L.; GUERRERO, L.; MEDERAKE, L.; XAVIER, L.Y.; VIANNA, M.; FERNANDEZ, M.; MONTENEGRO,M. ; ERIKSEN, M.; SANTOS, M.; ZIEBARTH, N.; MARCUCCI, N.; SPERANSKAYA, O.; ZIMERMANN, P.; ROCHA, R. L. D.; KALLEE, U; RIBEIRO, V. V.; HERNANDEZ, V.; GÜRTLER, S.; FEIT, S.; FUHR, L.. Atlas do Plástico – Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. Fundação Heinrich Böll. Novembro, 2020.

ZHANG, X.; LI, Y.; MU, W.; BAI, W.; SUN, X.; ZHAO, M.; ZHANG, Z.; SHAN, F.; YANG, Z. Advanced tape-exfoliated method for preparing large-area 2D monolayers: a review. *2D Materials*, 8(3), 032002. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac016f>.

ZHAO, J.; CAO, X.; WANG, Z.; DAI, Y.; XING, B. Mechanistic understanding toward the toxicity of graphene-family materials to freshwater algae. *Water Research*, 111, 18-27. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.037>

ZHONG, Y. L.; TIAN, Z.; SIMON, G. P.; LI, D. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*, 18(2), 73-78. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.019>.

ZURICH TERMOPLÁSTICOS. 5 vantagens do uso de termoplásticos. 11 de maio de 2016. Disponível em: < <https://www.injecaoodeplasticos.com.br/termoplasticos-2/>>. Acesso em julho de 2022.