

• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **De resíduo a matéria-prima? A detonação como mecanismo de exfoliação da grafite para produção de grafeno**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

**Autora**

**Joana Isabel de Órfão Correia**

**Orientadores**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**

**Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes**

**Júri**

<b>Presidente</b>	<b>Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar</b> <b>Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra</b>
<b>Vogal</b>	<b>Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade</b> <b>Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra</b>
<b>Orientador</b>	<b>Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira</b> <b>Professora Catedrática da Universidade de Coimbra</b>

**Coimbra, setembro, 2015**

Somewhere, something incredible is waiting to be known.

Carl Sagan

À minha mãe.

## Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

À Professora Doutora Teresa Vieira e ao Professor Doutor Ricardo Mendes, pelo estímulo, apoio e disponibilidade que dedicaram à orientação e acompanhamento deste projeto.

À Professora Doutora Florinda Costa e ao investigador António José Fernandes do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, pela colaboração na parte experimental e incansável disponibilidade, ajuda e incentivo.

Ao Professor Doutor José Góis, pela atenção que me dispensou e pela confiança depositada em mim.

A todos os colegas do laboratório de Materiais do Departamento de Mecânica da U.C., CEMUC e IPN, pela companhia, entajuda e motivação.

Aos meus colegas de curso, que de uma maneira ou de outra, me fizeram ser mais e melhor.

À turma de Muay Thai da Coimbra MMA, na pessoa do Mestre Miguel Ribeiro; por acreditarem sempre em mim e me fazerem testar os meus limites uma e outra vez.

À Doutora Maria do Céu, sem a qual não teria conseguido alcançar esta meta na minha formação, tanto profissional como pessoal.

Aos meus amigos, que morando perto ou longe, presentes ou virtualmente, não me deixaram nunca baixar os braços, reservando-me sempre uma palavra amiga.

À minha mãe Isabel, por me ter proporcionado o acesso ao ensino superior e me ter mostrado que o conhecimento vem sempre primeiro, por nunca me ter deixado desistir, e me ter feito perceber que eu valho todo o esforço; às minhas irmãs Mariana e Raquel, que sempre me motivaram, à sua própria maneira.

Àqueles que já cá não estão.

## Resumo

Sustentabilidade é a palavra-chave do século XXI: está presente em todas as campanhas de sensibilização que nos são tão familiares e que nos lembram do quão importante é reduzir, reutilizar e reciclar.

Hoje em dia, a atividade industrial produz cada vez mais resíduos que acabam esquecidos e empilhados em aterros. Contudo, tem havido uma grande mudança na maneira de pensar das empresas no sentido de recuperar e valorizar o que antes era considerado desperdício, conseguindo-se produzir uma matéria-prima em segunda mão. Um dos resíduos mais proeminentes da indústria metalomecânica são os elétrodos de grafite. Com este projeto, pretende-se desenvolver um método de transformação da grafite em grafeno - um nano material com propriedades excepcionais - que seja industrializável, com recurso a detonação, valorizando-se assim o resíduo de onde se partiu.

**Palavras-chave:** Grafite, Grafeno, Detonações, Sustentabilidade, Exfoliação, Reciclagem, Matérias-Primas.

## Abstract

Sustainability is the keyword of the 21st century: being present in all the awareness campaigns we're all so familiar with, it reminds us of how important reducing, reusing and recycling are.

Nowadays, the industrial activity produces more and more waste that ends up piled and forgotten in landfills. Yet, in the last decades, there has been a big shift in the companies' mentality, towards recovering and enriching what was once considered valueless waste. One of the most common wastes produced by the metalworking industry are graphite electrodes. With this project, we aim to develop an industry-viable explosion-based process that would allow us to transform the graphite existing in these electrodes into graphene - a nano material with exceptional properties -, hence increasing the worth of the waste material we started with.

**Keywords** Graphite, Graphene, Detonation, Sustainability, Exfoliation, Recycling, Raw Materials.

## ÍNDICE

Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	vii
Introdução .....	1
1. Estado da Arte .....	3
1.1. Exfoliação da grafite .....	3
1.1.1. Modelo fenomenológico: <i>Gas Bubble Model</i> .....	3
1.1.2. Modelo mecanístico .....	5
1.1.3. Aspectos cinéticos da exfoliação .....	6
1.1.4. Produção de grafeno a partir de grafite .....	8
1.1.5. O Nobel da Física de 2010 .....	8
1.1.6. Desenvolvimentos nos últimos anos .....	10
1.1.7. Produção de grafeno via exfoliação mecânica .....	11
2. Materiais e técnicas experimentais .....	21
2.1. Matéria-prima .....	21
2.2. Procedimento experimental .....	22
2.2.1. Maciço ralado .....	23
2.2.2. Maciço não ralado .....	24
2.3. Técnicas de caracterização .....	25
2.3.1. Análise granulométrica .....	26
2.3.2. Densidade batida .....	26
2.3.3. Microscopia ótica .....	27
2.3.4. Microscopia eletrônica – TEM e SEM .....	28
2.3.5. Difração de raios X .....	29
2.3.6. Espectroscopia Raman .....	30
2.3.7. Espectroscopia FTIR .....	34
3. Resultados .....	36
3.1. Matéria-prima .....	36
3.1.1. Caracterização do elétrodo .....	36
3.2. Elétrodo processado .....	37
3.2.1. Caracterização da amostra ralada .....	37
3.2.2. Caracterização do elétrodo ralado e explodido .....	42
3.2.3. Caracterização do elétrodo ralado, oxidado e explodido .....	43
3.2.4. Caracterização dos elétrodos após moagem em moinho elétrico de pequena dimensão .....	46
Conclusões .....	53
Referências bibliográficas .....	56
Apêndice A – reator de detonação e montagem .....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Gas Bubble Model; adaptado de Jang e Zhamu, 2008 .....	4
Figura 1-2: competição entre as taxas de produção de gás e fuga de gás; adaptado de Jung e Zhamu, 2008.....	7
Figura 1-3: ilustração representativa das duas vias de exfoliação mecânica de grafite para grafeno e o método auxiliar de fragmentação; adaptado de Yi e Yi et al, 2015 ...	11
Figura 2-4: demonstração do método da fita-cola para produção de grafeno; adaptado de Yi et al, 2015 .....	12
Figura 1-5: diagrama da montagem de grafite pirolítica altamente orientada em resina epóxida; adaptado de Yi et al, 2015 .....	13
Figura 1-6: representação esquemática do processo de exfoliação de grafite via moagem com recurso a PVC; adaptado de Yi et al, 2015.....	13
Figura 1-7: diagrama explicativo do processo de exfoliação via ultrassons; adaptado de Yi et al, 2015 .....	14
Figura 1-8: diagrama explicativo do processo de exfoliação de grafite via moinho de bolas; adaptado de Yi et al, 2015 .....	15
Figura 1-9: ilustração esquemática do processo de moagem de grafite com recurso a sais orgânicos; adaptado de Yi et al, 2015 .....	16
Figura 1-10: representação esquemática da montagem de vórtex de um fluido e representação das forças que agem para levar a cabo a exfoliação da grafite; adaptado de Yi et al, 2015 .....	17
Figura 1-11: diagrama explicativo do processo de exfoliação da grafite com recurso a uma varinha de cozinha; adaptado de Yi et al, 2015.....	18
Figura 1-12: diagrama explicativo do processo de exfoliação da grafite com recurso a CO <sub>2</sub> supercrítico; adaptado de Yi et al, 2015 .....	19
Figura 2-1: elétrodos de grafite .....	21
Figura 2-2: diagrama dos diversos processos a que a matéria-prima foi sujeita.....	22
Figura 2-3: fotografia do microscópio ótico utilizado.....	27
Figura 2-4: fotografia do equipamento TEM utilizado .....	29
Figura 2-5: espectro Raman de grafite e grafeno monocamada com um laser a 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010 .....	31
Figura 2-6: posição da banda G em função da espessura, a 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010.....	32
Figura 2-7: há um aumento linear na intensidade da banda G à medida que há um maior número de camadas de grafeno; laser 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010... 33	33

---

Figura 2-8: a banda 2D exibe formas distintas aquando de diferentes números de camadas de grafeno presentes; laser 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010.....	33
Figura 2-9: o grafeno monocamada pode ser identificado através do rácio entre as bandas 2D e G; laser 532 n; adaptado de Hodkiewicz, 2010 .....	34
Figura 3-1: espectro de difração de raios X do maciço de grafite.....	36
Figura 3-2: espectro Raman do maciço de grafite.....	37
Figura 3-3: granulometria do pó de grafite.....	38
Figura 3-4: micrografias dos pós .....	38
Figura 3-5: espectro FTIR de vários compostos grafiticos; a laranja encontra-se o espectro da amostra analisada; adaptado de Kaniyoor et al, 2009 .....	40
Figura 3-6: espectro Raman da grafite ralada .....	40
Figura 3-7: imagens TEM da grafite ralada .....	41
Figura 3-8: imagens SEM da grafite ralada.....	41
Figura 3-9: espectro Raman do elétrodo ralado e explodido.....	42
Figura 3-10: imagens TEM da grafite ralada e explodida .....	43
Figura 3-11: imagens SEM da grafite ralada e explodida .....	43
Figura 3-12: espectro Raman da grafite ralada e oxidada .....	44
Figura 3-13: espectro Raman da grafite ralada, oxidada quimicamente e explodida.....	44
Figura 3-14: imagens TEM da grafite ralada, oxidada e explodida .....	45
Figura 3-15: imagens SEM da grafite ralada, oxidada e explodida.....	45
Figura 3-16: espectro Raman da grafite moída em seco .....	46
Figura 3-17: imagens TEM da grafite moída em seco .....	47
Figura 3-18: imagens SEM da grafite moída em seco.....	47
Figura 3-19: espectro Raman da grafite moída em meio aquoso .....	48
Figura 3-20: espectro Raman da grafite moída em meio aquoso com adição de agente surfatante .....	49
Figura 3-21: imagens TEM da grafite moída em meio aquoso .....	50
Figura 3-22: imagens SEM da grafite moída em meio aquoso .....	50

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3-1: resultado do ensaio de densidade do pó de grafite .....	39
Tabela 3-2: sintetização dos dados referentes à espectroscopia Raman das amostras .....	51
Tabela 3-3: sintetização dos dados referentes às análises TEM e SEM das amostras .....	52

## INTRODUÇÃO

A sustentabilidade é a palavra-chave do século XXI: está presente nas campanhas de sensibilização para reduzir, reutilizar e reciclar com que todos estamos familiarizados, nas iniciativas tomadas pelas empresas, escolas e outros locais de trabalho para diminuir as perdas energéticas e os materiais, e até na legislação nacional e europeia da produção e comercialização de recursos.

No ano de 2008, em Fevereiro, a Comissão Europeia publicou a *Raw Materials Initiative*, na qual se aborda a temática das matérias-primas denominadas críticas, mostrando como estas são *inputs* vitais para a economia europeia, para além de serem cruciais para o desenvolvimento de novas tecnologias amigas do ambiente. Em 2011, este documento foi atualizado com os novos desafios que a União Europeia enfrenta. Por um lado, as dificuldades de acesso aos mercados globais de forma justa e transparente quando estes se regem por políticas protecionistas, dificultando o acesso a certas matérias-primas; por outro, a exaustiva regulamentação da exploração e extração de matérias-primas, havendo cada vez mais competição na ocupação e exploração dos terrenos. Assim, foram identificados três grandes focos problemáticos:

- Disponibilidade e flutuação de preços das matérias-primas;
- Novas estratégias industriais e riscos de disfuncionalidade nos mercados globais;
- Dependência da UE da importação de metais raros e terras raras.

A Comissão Europeia, com o documento de 2011, adotou então uma nova estratégia e colocou metas de modo a assegurar e melhorar o acesso a matérias-primas por parte da União Europeia, baseada em três pilares fundamentais:

- Fornecimento justo e sustentável de matérias-primas vindas dos mercados globais;
- Desenvolvimento de um fornecimento sustentável dentro da UE;
- Melhoria da eficiência dos recursos e promoção da reciclagem.

De novo vemos reforçada a ideia de reduzir, reutilizar e reciclar, elevando este último conceito a um novo nível: transformar resíduos em matérias-primas, ou seja, dar-lhes uma nova vida.

Na atividade industrial, a produção de resíduos é cada vez maior, acumulando-se estes em aterros. No entanto, tem surgido cada vez mais uma mudança de paradigma por parte das empresas e indústrias no sentido de recuperar e valorizar aquilo que dantes era considerado desperdício. Um dos resíduos mais proeminentes da área da indústria metalomecânica são os elétrodos de grafite. De grafite maciça, são substituídos à medida que se desgastam por erosão, sendo posteriormente depositados em aterro.

Neste projeto, pretende-se recuperar os elétrodos de grafite transformando-os em grafeno ou seus compostos, obtendo-se assim uma matéria-prima que se pretende valiosa, seguindo a linha de pensamento desenvolvida na *Raw Materials Initiative*. Uma folha de grafite com um átomo de espessura é denominada grafeno, um nano material com propriedades que o tornam muito desejável, e que é usado em dispositivos tão diferentes como semicondutores, lubrificantes, processadores de circuito integrado, supercapacitadores e como revestimento com propriedades inusitadas, podendo apresentar atrito próximo de zero. Além disso, é um material muito valioso e cuja investigação está muito em voga, após ter sido o objeto de estudo que possibilitou a Novoselov e Geim ganhar o Nobel da Física em 2010. Assim, o objetivo é desenvolver um método viável e seguro que possa ser levado a cabo numa escala industrial, que transforme a grafite destes resíduos em grafeno, valorizando imensamente o processo e o resíduo.

## 1. ESTADO DA ARTE

O termo grafeno foi proposto por Hanns-Peter Boehm, Ralph Setton e Eberhard Stumpp em 1986, num artigo referente à nomenclatura e terminologia de compostos intercalados de grafite (Boehm et al, 1986). No entanto, foi apenas com a pesquisa de Konstantin Novoselov e Andre Geim, vencedores do Nobel da Física de 2010, que o grafeno foi isolado, com recurso a um lápis e fita-cola. As suas propriedades, composição química e estrutura já conhecidas pelos investigadores de nanotubos de carbono fizeram do grafeno um novo e proeminente campo de investigação na área dos nano materiais. Desde então, surgiram vários métodos e processos de síntese do mesmo a partir de grafite ou outros compostos de carbono; contudo, todos os mencionados nesta pesquisa bibliográfica englobam dois passos principais:

- A intercalação das partículas de grafite lamelar com um composto intercalador;
- A expansão do composto intercalado e consequente exfoliação dos flocos de grafite.

Há métodos que juntam estes dois passos num só. É de referir que o segundo passo pode ser abordado de três maneiras distintas: com recurso à repulsão electrostática, à reação química e à decomposição térmica (Jang e Zhamu, 2008). Nesta dissertação, é tentada uma quarta: a exfoliação via uma onda de choque proveniente de detonação de explosivos.

### 1.1. Exfoliação da grafite

#### 1.1.1. Modelo fenomenológico: *Gas Bubble Model*

Martin e Brocklehurst (Martin et al, 1964) desenvolveram o primeiro modelo explicativo do comportamento e da dilatação de compostos de grafite pirolítica por intercalação com bromo, o *Gas Bubble Model*.

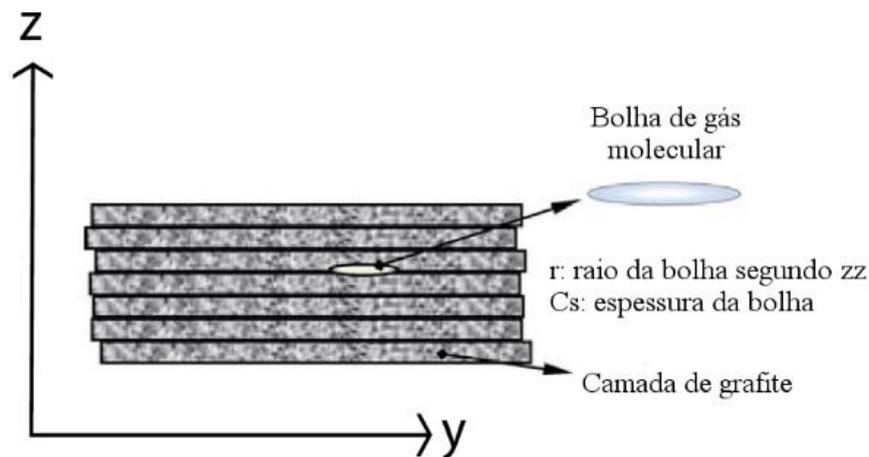


Figura 1-1: Gas Bubble Model; adaptado de Jang e Zhamu, 2008

O modelo original assume que o bromo existe na forma de bolhas gasosas que se encontram no espaço interlamelar, partindo da hipótese que estas têm a forma de uma moeda. Cada uma tem o eixo paralelo ao perímetro da malha, uma espessura  $c_s$  igual à saturação do espaço interlamelar e um raio  $r$  perpendicular ao eixo dos  $zz$ , dependendo este da temperatura e quantidade de gás bromo na bolha, da tensão aplicada externamente  $S$  e da capacidade da malha em resistir à expansão da bolha. Considera-se que a magnitude de  $S$  está relacionada com o facto de a expansão de um cristal numa partícula policristalina de grafite ser restringida pelos cristais vizinhos. A capacidade da malha resistir à expansão da bolha deve-se à existência das forças de van der Waals, que pressionam as várias camadas de grafeno juntas na direção do segundo eixo  $zz'$ .

Assim, seja um cristal de grafite com volume  $V_0$  contendo  $N$  bolhas de raio  $r$ , onde cada bolha pode ser equiparada a uma fratura de Griffith. Sem considerar a deformação plástica, a fratura irá propagar-se para uma tensão  $\sigma$  paralela ao eixo dos  $zz'$ , quando

$$\sigma = \left[ \frac{\pi\gamma\mu}{2(1-\nu^2)r} \right]^{\frac{1}{2}}$$

sendo  $\gamma$  a energia efetiva de superfície da grafite por unidade de área da bolha,  $\nu$  o rácio de Poisson da grafite, e  $\mu$  o módulo de corte da grafite. Os valores destas constantes físicas podem-se encontrar na literatura (por exemplo, em Martin et al, 1964) e apontam para uma

tensão mínima de 1,6 MPa. O valor mínimo da pressão do gás  $P$  para a propagação se realizar pode ser representado como

$$P \geq \sigma + S$$

A bolha de gás pode resultar da vaporização de moléculas intercaladoras pré-existentes, ou da produção de moléculas geradas por decomposição térmica. Por uma questão de simplicidade, assume-se que o gás se comporta como um gás ideal, obedecendo à lei

$$P = \frac{nkT}{\pi r^2 c_s}$$

onde  $n$  é o número de moléculas ou átomos de gás existentes na bolha,  $T$  a temperatura absoluta e  $k$  a constante de Boltzmann.

Combinando estas três equações, obtém-se a condição mínima de pressão para início de uma expansão irreversível das camadas de grafeno:

$$P = \frac{nkT}{(\pi r^2 c_s)} \geq \left[ \frac{\pi \gamma \mu}{2(1 - \vartheta^2)r} \right]^{\frac{1}{2}} + S$$

Esta equação é então, embora não 100% precisa, uma boa diretriz para a conceção de compostos de grafite intercalados com gás e das suas condições de exfoliação subsequente.

### 1.1.2. Modelo mecanístico

Aquando de um estudo de exfoliação de grafite muito oxidada por via térmica, McAllister et al (2007) concluíram que o CO<sub>2</sub> produzido pela decomposição dos grupos contendo oxigénio na grafite oxidada fornecia a pressão gasosa que aciona o processo de exfoliação. Para calcular a pressão necessária para exfoliar a grafite oxidada, os mesmos autores consideraram a GO (grafite oxidada) como um sistema multicamadas de folhas de

hidrocarbonetos e aplicaram a formulação de Lifshitz das forças de van der Waals, de modo a calcular a energia de ligação entre duas camadas adjacentes (Span et al, 1996). O processo de exfoliação foi iniciado num espaço intercamadas particularmente suscetível a rutura por ação da pressão gasosa. A pressão necessária para quebrar as ligações de van der Waals foi dada então por

$$P = \left( \frac{\delta G}{\delta l} \right) = \frac{A_{Ham}}{6\pi l^3}$$

onde  $G$  representa a interação de energia livre por unidade de área entre duas placas,  $A_{Ham}$  é o coeficiente de Hamaker ( $A_{Ham} = 2,37 \times 10^{-21}$ ) e  $l$  a distância entre camadas. Como as forças de van der Waals são inversamente proporcionais a  $l^3$ , assim que o processo de oxidação da GO se inicia, as ligações multicamadas vão quebrando a um ritmo acelerado. Ao analisar numericamente a constante de Hamaker, a pressão necessária para separar duas placas de GO foi estimada como sendo 2,5 MegaPascal (MPa).

Nesta experiência, a GO foi considerada como um sistema multicamadas composto por folhas isolantes; no entanto, se as camadas forem assumidas como placas de grafeno, a pressão requerida aumenta para 7,2 MPa. Para estimar as pressões máximas que podiam ser geradas pela produção de  $CO_2$  a partir da grafite altamente oxidada, McAllister et al obtiveram uma densidade de  $CO_2$  de  $9,300 \text{ mol/m}^3$ ; a força exercida na superfície da GO foi então calculada, obtendo-se um intervalo começando a 40 MPa a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e acabando a 130 MPa a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Contudo, dado a dimensão dos espaços no sistema estudado ser próxima da escala atómica, é possível que a pressão real seja melhor estimada usando a teoria cinética dos gases.

As pressões estimadas durante a exfoliação foram superiores às forças de van der Waals que ligam as folhas de GO em uma a duas ordens de grandeza.

### 1.1.3. Aspetos cinéticos da exfoliação

Os cálculos efetuados na secção anterior foram feitos assumindo que o gás não escapava da região intercamadas da GO antes da expansão ocorrer. No entanto, as forças de van der Waals podem ser suficientes para prevenir a exfoliação se a evolução e expansão do

gás ocorrer de modo suficientemente lento para que a difusão lateral atenua a geração de pressão. O tempo da difusão calculado a partir da difusão de Knudsen é da ordem dos 4 a 10 segundos (s), diminuindo com o aumento de temperatura. Para determinar a temperatura crítica à qual o tempo da reação seria menor que o tempo da difusão, McAllister et al, em 2006, monitorizaram a decomposição isotérmica da GO a várias temperaturas. Os dados experimentais estiveram de acordo com o comportamento de Arrhenius; os dados relativos à decomposição, por sua vez, seguiram as cinéticas de segunda ordem relativamente ao teor de oxigénio. O tempo de reação foi estimado a partir da equação

$$t = \frac{1}{[k'(1 - \alpha)]}$$

onde  $k'$  é a constante de reação e  $\alpha$  a fração de oxigénio ligado quimicamente à GO convertido. Após determinação dos parâmetros cinéticos, o tempo de reação e de difusão foram relacionados como se representa na figura 2-2.

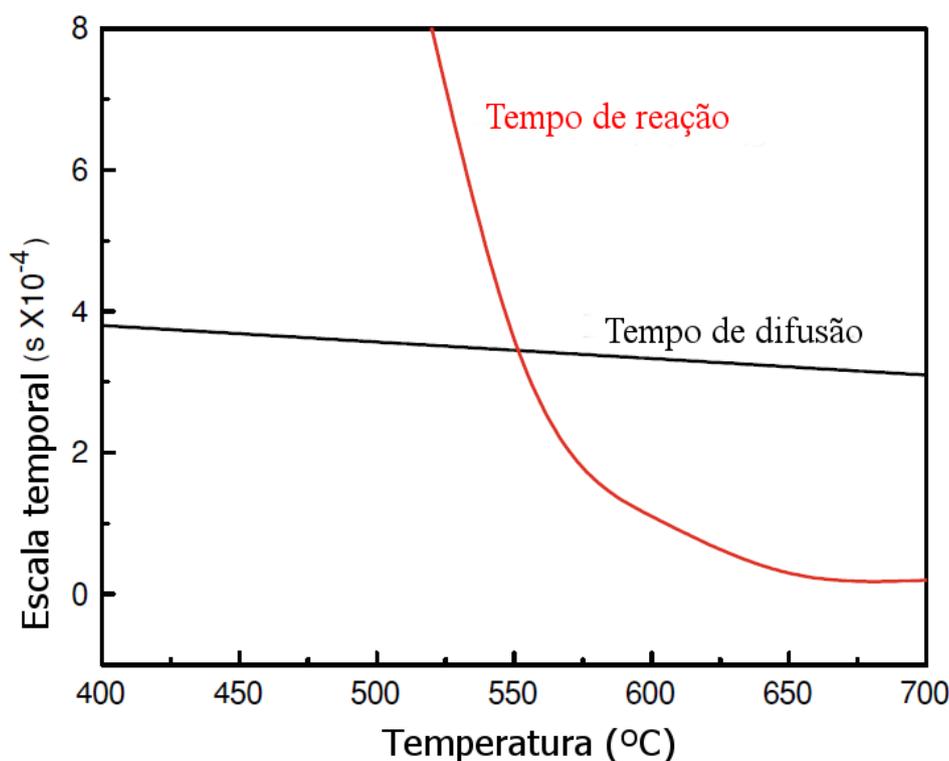


Figura 1-2: competição entre as taxas de produção de gás e fuga de gás; adaptado de Jung e Zhamu, 2008.

De acordo com a figura 2-2, a uma temperatura de 500 °C ou superior, o tempo de reação é menor do que o tempo de difusão.

Por fim, é de mencionar que até agora, nenhum modelo analítico foi proposto para explicar a exfoliação da grafite ou do óxido de grafite via repulsão eletrostática.

#### **1.1.4. Produção de grafeno a partir de grafite**

De acordo com Jang e Zhamu (2008), as primeiras tentativas de produção de nano plaquetas de grafeno datam dos anos 80 com Bunnell em 1988 a intercalar pela primeira vez grafite com um ácido forte, formando um composto de grafite intercalado; posteriormente, sujeitou-o a exfoliação térmica, obtendo finas camadas de grafite. Por fim, com o auxílio de ultrassons e forças de corte, separou-as em flocos finos. Durante as décadas de 80 e 90, Zaleski et al usaram técnicas de moagem a ar para lapidar mais finamente a grafite exfoliada; entretanto, Mazurkiewics sugeriu uma nova abordagem sem necessidade do passo de intercalação química, dizendo ter conseguido obter nano plaquetas de grafeno sujeitando flocos de grafite a moagem de alta pressão.

Em 2001, Shioyama preparou um composto de grafite intercalada com recurso a potássio e grafite pirolítica, tendo iniciado polimerização de isopreno e estireno nos espaços intralamelares da grafite, e decompondo depois termicamente as cadeias poliméricas do composto a altas temperaturas; as moléculas de gás volatilizado exfoliaram as camadas de grafite, resultando na formação de folhas de grafeno. Posteriormente, em 2002, Jang et al isolaram estruturas de grafeno multi e de simples camada a partir de carbono polimérico parcialmente grafitizado.

Nos anos de 2003 e 2004, Horiuchi e colaboradores prepararam nano plaquetas de óxido de grafite, a partir de um processo com dois passos, tendo-se primeiramente oxidado a grafite, de acordo com o método de Hummer, e depois procedido à sua purificação.

#### **1.1.5. O Nobel da Física de 2010**

Em 2004 e com recurso apenas a um maciço de grafite pirolítica altamente orientada (GPAO) e fita-cola, Novoselov e Geim conseguiram preparar uma folha única de grafeno; esta investigação foi premiada em 2010, com a atribuição do prémio Nobel da

Física. Assim, abriu-se uma nova área de investigação dos nano materiais, dadas as semelhanças entre as propriedades e características do grafeno e as dos nanotubos de carbono, já bem conhecidos dos cientistas nesta altura.

Chen et al (2004) e Li et al (2008) obtiveram grafite exfoliada, expondo óxido de grafite a altas temperaturas, tendo seguidamente sujeitado a mesma a ultrassons, numa mistura de água e álcool. Por outro lado, Jang et al (2005) conseguiram, a partir da exfoliação de compostos intercalados de grafite por via física, obter nano plaquetas de grafite com uma a cinco camadas.

Mack, Viculis e colaboradores (nos anos de 2003 a 2005) desenvolveram um processo a baixa temperatura de intercalação da grafite com potássio; ao pôr em contacto o composto resultante e álcool, conseguiram obter grafite violentamente exfoliada, contendo nano plaquetas de grafeno ultrafinas.

No ano de 2006, tanto Petrik como Drzal investigaram a exfoliação de grafite por via térmica, tendo os últimos usado micro-ondas como fonte de calor. Esta linha de pesquisa foi desenvolvida também por Aksay e colaboradores; o modelo que explica os mecanismos de exfoliação e cinética do óxido de grafite foi apresentado no mesmo ano por McAllister et al.

Stankovich et al (2006), baseados no trabalho de Hirata et al (2003, 2004), produziram e dispersaram folhas de óxido de grafite em água, através do uso de hidrazina, obtendo uma suspensão aquosa estável de plaquetas de grafeno cobertas de polímero. Posteriormente, tentaram desenvolver um método que pudesse produzir plaquetas de óxido de grafite que fossem menos hidrofílicas. No entanto, surgiu um problema: a natureza hidrofóbica das plaquetas levou à formação de aglomerados insolúveis em água e solventes orgânicos. Este problema foi mais tarde resolvido por Li et al (2008), através do uso de ião amónio de modo a ajustar o pH da suspensão.

Em 2007, Wei et al apresentaram um método de conversão termooxidativo, em que intercalaram flocos de grafite com ácido perclórico, obtendo grafite expandida. No mesmo ano, Savoskin et al publicaram um artigo onde reportavam a produção de nano folhas de carbono a partir de uma técnica química a baixa temperatura. Jiang et al, no ano seguinte, tornaram público um estudo em que procederam à preparação de grafite expandida a partir de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, com adição de um elemento oxidante. Chen et al, em 2011, conseguiram preparar grafite expandida através da oxidação química

de flocos de grafite, tendo como compostos de mistura óxido nítrico, permanganato de potássio, ácido sulfúrico e ácido acético. Também em 2011, Wang et al procederam à síntese de nano folhas de grafeno usando óxido de grafite como precursor, via detonação com recurso a ácido pícrico.

### 1.1.6. Desenvolvimentos nos últimos anos

Todos os métodos acima mencionados são passíveis de ser reproduzidos em laboratório e formar grafeno, mas não são sólidos, seguros, ou económicos o suficiente para serem industrializados. Assim, novos grupos de investigadores tentam desenvolver um que se adequa a uma industrialização do processo.

Em 2014, Chuan et al usaram flocos de grafite purificada com peróxido de hidrogénio e ácido nítrico como precursor para a preparação de grafite exfoliada, através do uso de micro-ondas e ultrassons, resultando na obtenção de nano folhas de grafeno. Li et al desenvolveram um método de produção de nano folhas de grafeno com expansão e exfoliação induzidas por congelamento cíclico de água. Jayasena apresentou depois uma nova proposta de para obter FLGS (*few layer graphene sheets*) que envolve usar uma secção de único cristal de diamante para cortar a grafite pirolítica paralelamente ao plano basal. Schlierf et al sugeriram um processo de exfoliação e inclusão de FLGS em compósitos poliméricos com recurso a um corante muito comum na indústria (IBS), resultando em dispersões aquosas de FLGS muito estáveis. Em dezembro de 2014, Hsu et al produziram uma grande quantidade de placas monocamada de grafeno a partir de grafite, via exfoliação não química líquido-sólido, sem recurso a surfatantes. No entanto, o método mais revolucionário que surgiu em 2014 foi desenvolvido por Coleman et al, que conseguiram produzir FLGS de alta qualidade, sem oxidação nem defeitos, com recurso a uma misturadora de cozinha, via exfoliação mecânica de grafite misturada com solventes estabilizantes e soluções poliméricas.

Já em 2015, Kumar et al desenvolveram um método de exfoliação eletroquímica de grafite, produzindo grafeno, através do uso de pirofosfato de tetrasódio. Unalan et al obtiveram folhas de grafeno dispersas em água através de um método de exfoliação de plaquetas de grafite assistida por polissacarídeos. Estrada-Guel et al propuseram um método de produção de grafeno por exfoliação mecanoquímica de grafite, onde esta é misturada com

carbonato de sódio e moída, seguindo-se depois um tratamento com ácido cítrico. Por fim, em maio deste ano, Štengl et al prepararam grafeno diretamente de estruturas de grafite num meio alcalino, com permanganato do tipo  $M_2MnO_4$  ( $M = K, Na, Li$ ).

Com este trabalho procura-se então desenvolver um processo mecânico e industrialmente viável de produção de grafeno a partir de grafite, neste caso, resíduo.

### 1.1.7. Produção de grafeno via exfoliação mecânica

O método ideal é aquele em que o grafeno possa ser descascado camada a camada a partir de um maciço de grafite; sempre que a resistência das forças de Van der Waals existentes entre flocos de grafite adjacentes possa ser quebrada, a exfoliação ocorre com base em duas forças (a força normal e a força lateral), sendo estas os pré-requisitos para a produção de grafeno.

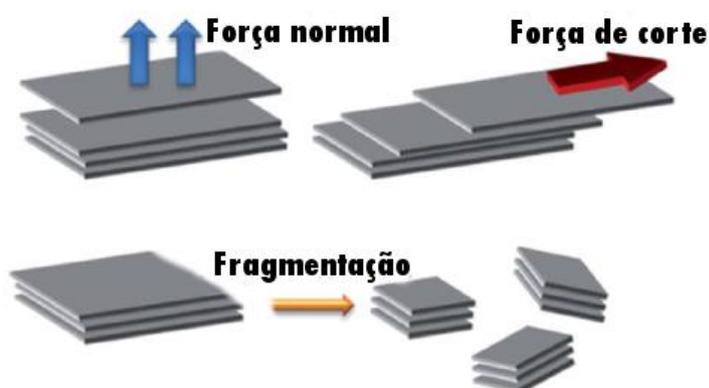


Figura 1-3: ilustração representativa das duas vias de exfoliação mecânica de grafite para grafeno e o método auxiliar de fragmentação; adaptado de Yi e Yi et al, 2015

É de notar que a fragmentação auxiliar que ocorre durante a exfoliação da grafite tem aspetos positivos, como facilitar a exfoliação em si, mas também negativos, podendo reduzir a espessura dos flocos de grafeno. É sobre estes métodos de exfoliação, essencialmente mecânicos, que o presente trabalho ir-se-á focar.

### 1.1.7.1. Clivagem micromecânica

Como foi referido, foi graças ao estudo da clivagem micromecânica de grafite pirolítica desenvolvido em 2004 que Novoselov et al foram galardoados em 2010 com o Nobel da Física. Fita-cola foi colada numa apara de lápis de grafite e depois puxada, exercendo força normal sobre esta. Ao fim de várias repetições, a placa de grafite fica cada vez mais fina e eventualmente torna-se em grafeno monocamada.

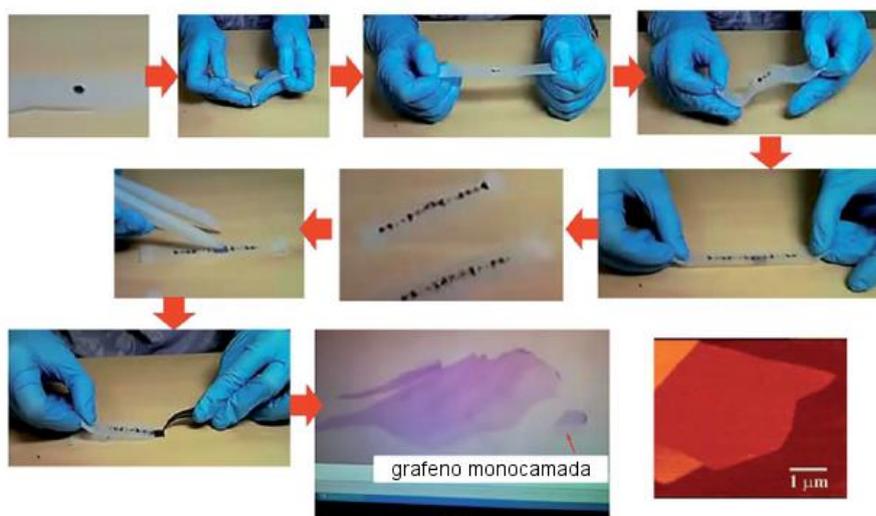


Figura 1-4: demonstração do método da fita-cola para produção de grafeno; adaptado de Yi et al, 2015

Embora este método possa ser usado para obter flocos de grafeno de alta qualidade, é extremamente trabalhoso e demorado, sendo assim limitado para o uso apenas académico.

De modo a aumentar a eficiência do processo, Jayasena et al desenvolveram um método experimental de clivagem de amostras de grafite pirolítica para produção de flocos de grafeno, com recurso a um diamante. As amostras são cortadas em forma de pirâmide e montadas em resina epóxida, sendo depois cortadas por um calço de diamante monocristalino que se encontra montado num sistema de oscilação ultrassónico. Este método funciona de maneira similar a um torno mecânico e pode ser feito em maior escala; no entanto, há a necessidade de haver um controlo muito mais preciso do calço de diamante, de modo a obter grafeno de alta qualidade.

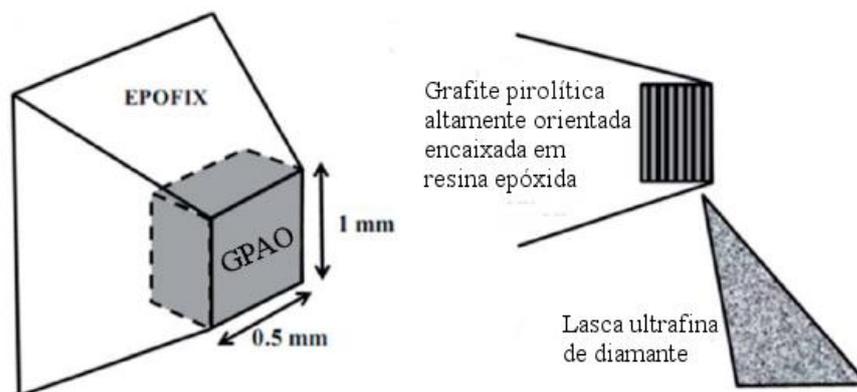


Figura 1-5: diagrama da montagem de grafite pirolítica altamente orientada em resina epóxida; adaptado de Yi et al, 2015

Outro método também baseado no trabalho de Novoselov et al foi desenvolvido por Chen et al, com recurso a um moinho de três rolos e PVC, sendo este último (dissolvido em dioctil ftalato) que faz de adesivo, à semelhança da fita-cola.

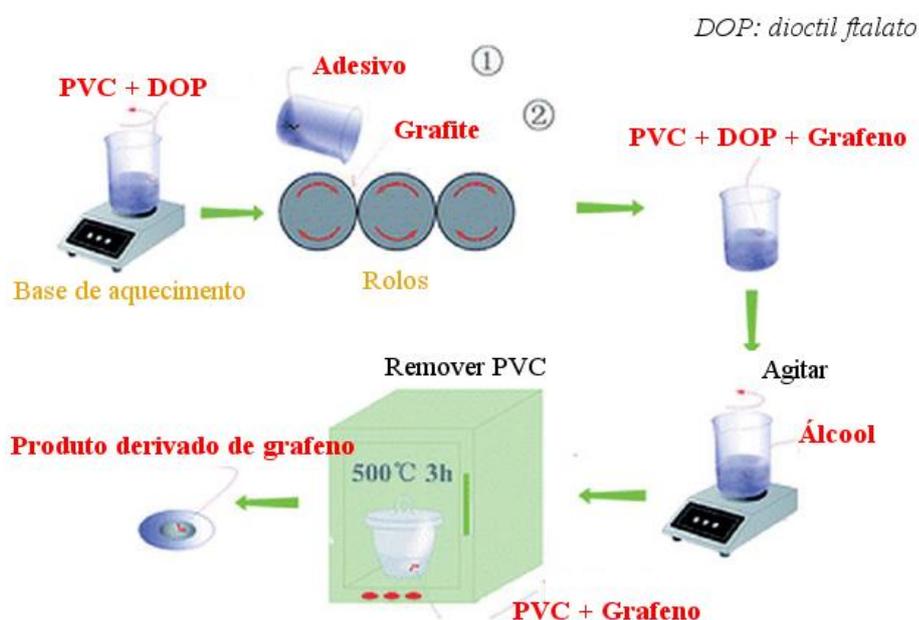


Figura 1-6: representação esquemática do processo de exfoliação de grafite via moagem com recurso a PVC; adaptado de Yi et al, 2015

Embora os materiais usados sejam muito comuns na indústria, a remoção completa do PVC é complicada.

### 1.1.7.2. Banhos de ultrassons

A exfoliação de grafite em fase líquida com recurso a ultrassons tornou possível a produção em massa de grafeno. Coleman et al foram os primeiros a conseguir produzir grafeno com alto rendimento, com recurso a este método, tendo dispersado pó de grafite em vários solventes orgânicos, seguindo-se o banho de ultrassons e centrifugação. Este método de produção de grafeno aparenta ser extremamente simples; no entanto, o grande problema é a baixa concentração de grafeno que se obtém (aproximadamente 0,01 mg/mL), longe da aplicação prática que se requer. Por outro lado, a produção de grafeno por este método depende também da temperatura do solvente usado e do tempo de banho. Lin et al concluíram que a energia de superfície do solvente usado deve ser adaptada conforme a temperatura, e desenvolveram posteriormente um modelo de aplicação à escala industrial.

No método do banho de ultrassons, os mecanismos de exfoliação resultam da cavitação do líquido; as bolhas distribuem-se entre os flocos de grafite e, ao rebentarem, fazem com que micro-ondas de choque atuem nesse instante nas superfícies da grafite, originando ondas de tensão que se propagam pelo maciço; a força é então refletida segundo a normal e origina a separação das camadas de grafite. Ao mesmo tempo, as placas raspam também à superfície umas nas outras em sentidos contrários, ajudando à exfoliação.

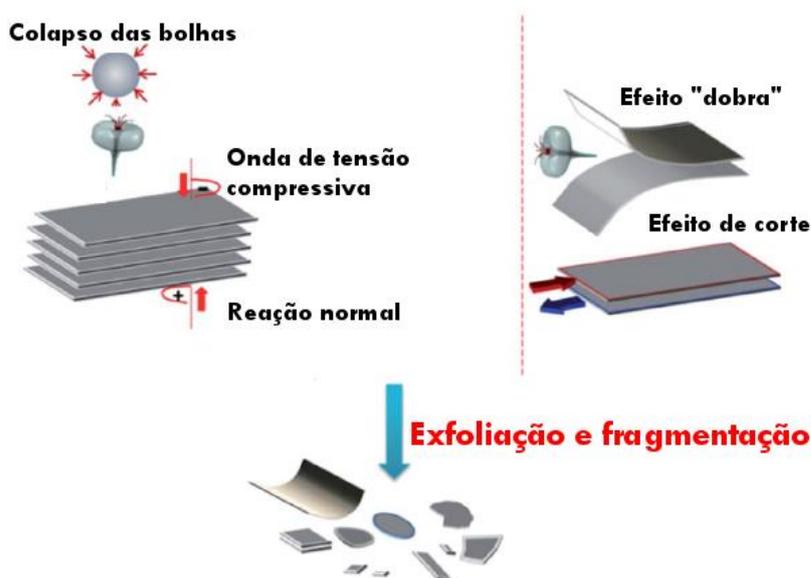


Figura 1-7: diagrama explicativo do processo de exfoliação via ultrassons; adaptado de Yi et al, 2015

Há dois grandes revezes relativamente à exfoliação de grafite por recurso a ultrassons; primeiro, o grafeno produzido com recurso a este método tem muito mais defeitos do que inicialmente se pensava, como foi demonstrado por Polyakova et al. Em segundo lugar, a distribuição e intensidade da cavitação induzida por ultrassons é muito dependente do tamanho e forma do recipiente usado, originando zonas de cavitação localizadas; assim, num cenário de produção em grande escala, seria essencial redesenhar a geometria dos recipientes a usar e estudar esse fator com muito pormenor.

### 1.1.7.3. Moinhos de bolas

Na maior parte dos moinhos de bolas, há duas maneiras de induzir os efeitos de exfoliação e fragmentação. A primeira são as forças de corte, consideradas essenciais à exfoliação mecânica e ideais para a obtenção de flocos de grafeno de grande tamanho; a segunda são os choques e o impacto vertical aplicado pelas bolas durante a sua rotação. Assim, os flocos grandes transformam-se em flocos mais pequenos e podem até destruir a natureza cristalina da estrutura da grafite, efeito que deve ser minimizado, quando se quer obter grafeno com boa qualidade.

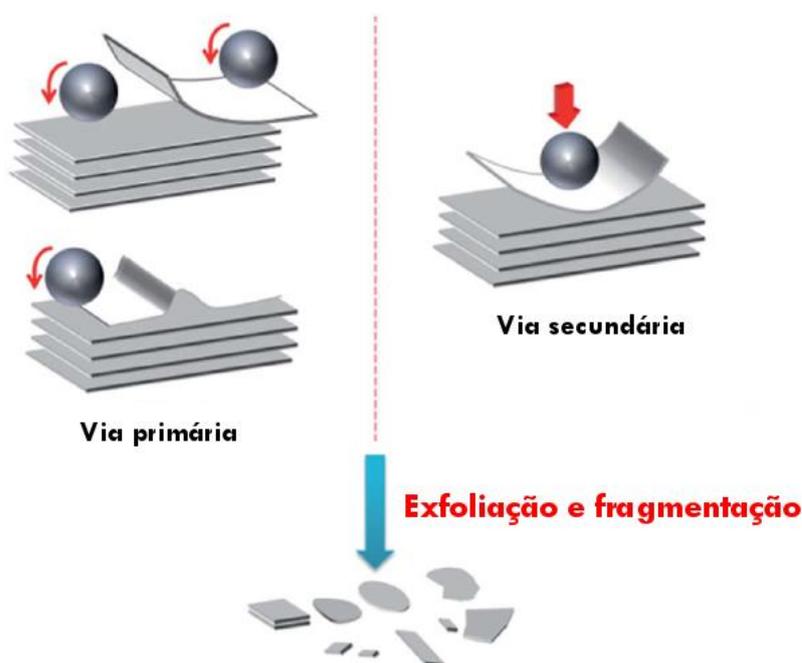
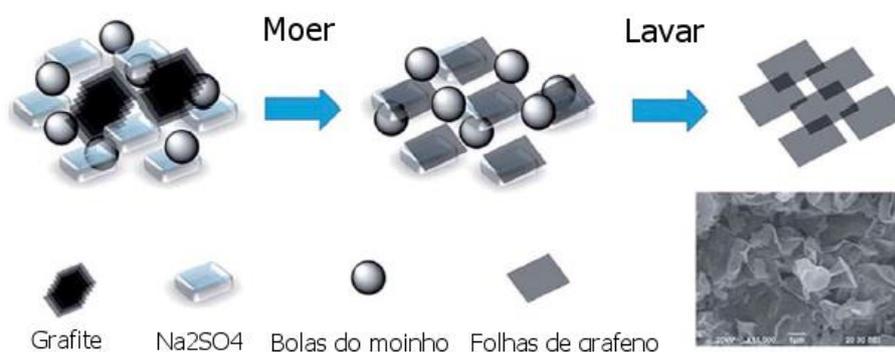


Figura 1-8: diagrama explicativo do processo de exfoliação de grafite via moinho de bolas; adaptado de Yi et al, 2015

Depois de Knieke et al e Zhao et al terem usado a técnica de moagem para produção de grafeno em 2010, este método tornou-se popular, tendo a recente investigação da exfoliação de grafite em moinhos de bolas em meio líquido sido adaptada para a produção de grafeno. Zhao et al dispersaram grafite em solventes com energia de superfície suficiente para contrariar as forças de Van der Waals existentes entre flocos adjacentes e obtiveram grafeno. Este método depende da moagem de grafite durante várias horas e de uma baixa velocidade de rotação do tabuleiro. Mais recentemente, Rio-Castillo et al usaram um agente exfoliante (melamina) para intercalação das camadas de grafeno, e descobriram que a adição de uma pequena quantidade de solvente, durante o processo de moagem, pode melhorar a intercalação dos flocos e promover uma melhor exfoliação. Ainda assim, este processo apresenta como desvantagens um longo tempo de processamento e a possível necessidade de recorrer a banho de ultrassons e centrifugação da dispersão.

Por outro lado, também se pode produzir grafeno em seco, moendo uma mistura de grafite com sais inorgânicos quimicamente inertes e solúveis em água; a subsequente lavagem e centrifugação dos produtos pode conduzir à obtenção de grafeno em pó.

Este método também permite a produção de grafeno funcionalizado. Por exemplo, Leon et al moeram a seco grafite na presença de hidrogénio e dióxido de carbono; após contacto com a humidade do ar, obtiveram-se flocos de grafeno funcionalizados com ácido carboxílico.



**Figura 1-9: ilustração esquemática do processo de moagem de grafite com recurso a sais orgânicos; adaptado de Yi et al, 2015**

Atualmente, embora o recurso a moinhos de bolas seja considerado interessante para a produção de grafeno em larga escala, a fragmentação e a introdução de defeitos nos flocos de grafeno (especialmente no plano basal) são alguns dos problemas a apontar.

#### 1.1.7.4. Mecânica dos fluidos e o grafeno

A exfoliação de grafite com recurso ao método de mecânica de fluidos é um campo que surgiu muito recentemente; os flocos de grafite podem movimentar-se dentro do líquido e assim ser exfoliados repetidamente em diferentes posições, ao contrário do que acontece com o banho de ultrassons e com o moinho de bolas, tornando este processo eficiente para a produção em larga escala de grafeno.

Ao usar um vortex de filme fluido num tubo a girar rapidamente num meio com solvente orgânico ou água, cria-se um processo menos intensivo de exfoliação de grafite por corte.

Por um lado, as camadas de grafite começam a escorregar entre elas, exfoliando a grafite; ao mesmo tempo, os flocos são empurrados contra a parede do tubo devido à força centrífuga e sofrem aí mais uma ação de corte, resultando na exfoliação também ao longo do tubo. Contudo, embora este método produza grafeno de alta qualidade e não requeira muita energia, o filme é extremamente fino e limita a quantidade de grafite usada e consequentemente o grafeno produzido.

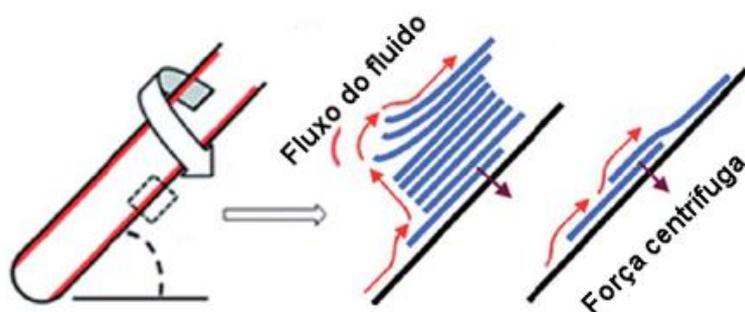


Figura 1-10: representação esquemática da montagem de vórtex de um fluido e representação das forças que agem para levar a cabo a exfoliação da grafite; adaptado de Yi et al, 2015

Em contraste e baseando-se na mecânica dos fluidos a altas pressões, Shen et al foram os primeiros a desenhar um instrumento para produzir grafeno; contudo, o mecanismo envolvido e como conseguir grandes concentrações de grafeno não foram bem explicitados.

Posteriormente e resultando da investigação da mecânica dos fluidos para altas pressões, em micro canais, desenvolveram-se instrumentos para a produção de grafeno por esta via; nestes, a mistura de grafite e solventes é pressurizada para um canal, onde o fluido é responsável pela exfoliação. Assim, consegue-se combinar a exfoliação feita pela força normal (existente nos banhos de ultrassons) com a exfoliação dominada pela força de corte (que ocorre nos moinhos de bolas), conseguindo-se uma eficiência muito superior de exfoliação. É também interessante referir que, se a pressão for aumentada significativamente, as dinâmicas de fluidos a altas pressões podem ser usadas para produzir nanoteias de grafeno, combinando os mecanismos de exfoliação e perfuração dos flocos de grafeno.

Uma terceira aplicação é a exfoliação de grafite com recurso a fluidos dentro de uma misturadora, método extremamente simples e de fácil reprodução. Usando um rotor simples, Paton et al mostraram que era possível a produção em larga escala de dispersões de flocos de grafeno.

Mais recentemente, Yi et al (2013) e Varrla et al (2014) usaram uma varinha de cozinha para gerar um regime turbulento para produção de grafeno; ao contrário do caso do rotor, a região de alta tensão de corte não se localiza em nenhuma zona específica do suporte, mas no seu total, caso se verifique o regime estável e desenvolvido de turbulência, que é responsável pelo mecanismo de exfoliação, a par com a força de corte gerada pela resistência da viscosidade do fluido, os choques entre flocos gerados por forças inerciais aquando de regimes muito turbulentos, e as forças de corte induzidas por flutuações de turbulência.

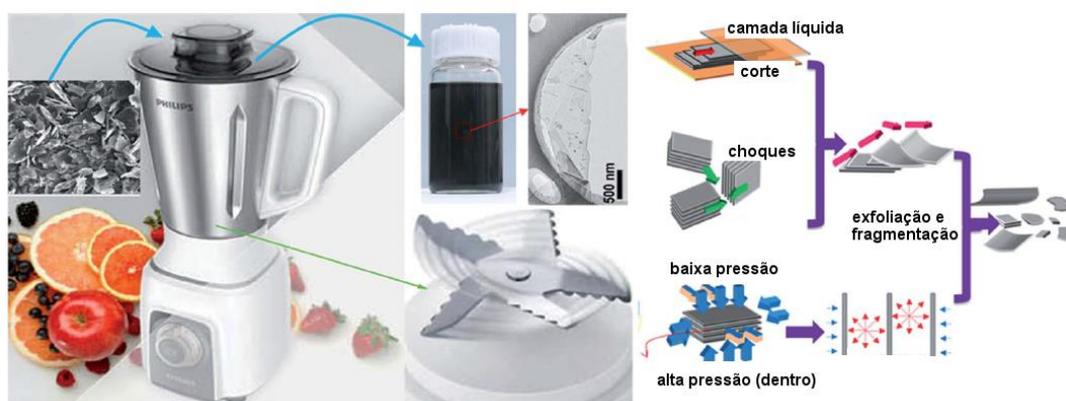


Figura 1-11: diagrama explicativo do processo de exfoliação da grafite com recurso a uma varinha de cozinha; adaptado de Yi et al, 2015

Assim, e dado a eficiência de exfoliação ser muito superior à do moinho de bolas ou banho de ultrassons, o desenvolvimento de reatores industriais com motores rotativos com lâmina parecem ser uma excelente opção para a industrialização do processo da exfoliação de grafite.

#### 1.1.7.5. Outros métodos

Os dois últimos métodos a mencionar são menos investigados, mas ainda assim dignos de nota. O primeiro é a exfoliação assistida por um fluido supercrítico; esta depende da grande difusividade, expansibilidade e poder solvente do fluido supercrítico. Este pode penetrar no espaço existente entre as camadas de grafite, e assim que uma despressurização rápida ocorra, o fluido irá abruptamente expandir e gerar uma força normal às camadas, separando-as. Gao et al demonstraram que aquando da combinação deste método com banho de ultrassons, 24% dos flocos são monocamada, 44% bicamada e 26% tricamada. Caso este processo se torne mais fácil e deixe de ser necessário usar um reator pressurizado, torna-se muito promissor para a produção de grafeno em larga escala.

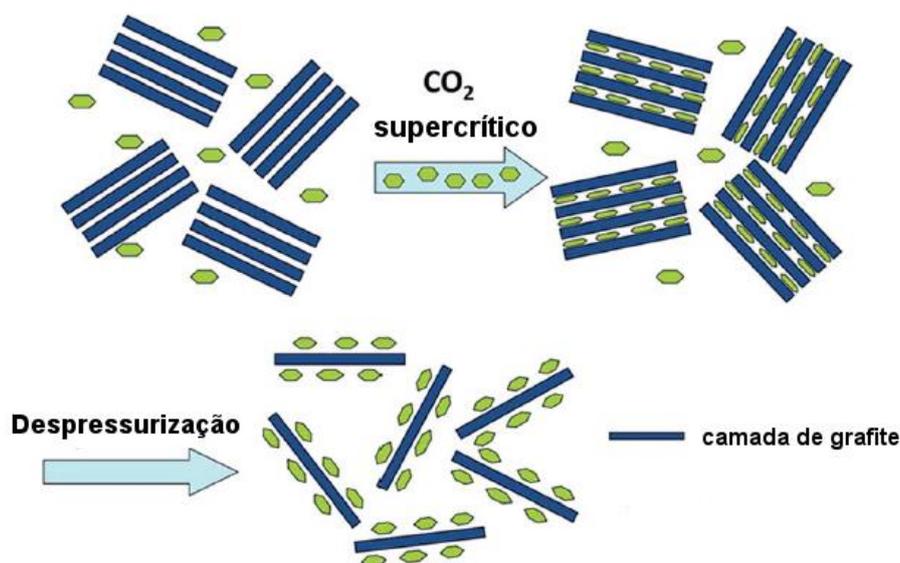


Figura 1-12: diagrama explicativo do processo de exfoliação da grafite com recurso a  $\text{CO}_2$  supercrítico; adaptado de Yi et al, 2015

O segundo método (e aquele que se pretende explorar no âmbito deste projeto) é a técnica de detonação para preparação de materiais de grafeno, que assenta na exfoliação violenta de grafite originada pela onda de choque e choque térmico bruscos induzidos pela detonação. Na literatura aparece frequentemente como precursor óxido de grafite e não grafite; embora eficiente, os produtos formados foram essencialmente óxido de grafeno, ao invés de grafeno. Até agora, ainda não se conseguiu produzir grafeno puro por esta via, embora em 2011 Wang et al tenham sintetizado por detonação nano folhas de grafeno, com óxido de grafite como precursor.

É sobre o método de obtenção de materiais de grafeno a partir de exfoliação de grafite via detonação que esta investigação se focou, com objetivo de desenvolver uma alternativa segura aos outros métodos já mencionados, possível de ser reproduzida em larga escala e industrializável.

## 2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.1. Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi resíduos de grafite, na forma de elétrodos de grafite provenientes de operações de electroerosão da indústria metalomecânica.



Figura 2-1: elétrodos de grafite

A indústria metalomecânica usa frequentemente um processo denominado *Electric Discharge Machining* (EDM), onde uma forma desejada é obtida através do uso de descargas elétricas (Jameson, 2001) entre o cátodo e a peça a conformar. Este é o método eleito para trabalhar metais duros ou outro material que seja difícil de maquinar por técnicas mais tradicionais. Usando tipicamente material condutor elétrico, através de EDM consegue-se cortar contornos complexos e cavidades em aço pré-endurecido, sem necessidade de posterior tratamento térmico.

De um ponto de vista teórico, a electroerosão pode ser vista como uma série de perdas e restabelecimentos de líquido dielétrico existente entre os elétrodos. No entanto, na prática, surgem fatores e problemas a considerar:

- a remoção de detritos entre elétrodos que é sempre parcial, o que faz com que as propriedades do líquido dielétrico possam variar com o tempo;
- o controlo da distância entre elétrodos que pode ser afetado por diversas razões, incluindo curto-circuito devido à acumulação de detritos ou por contacto entre os dois elétrodos, o que leva à alteração da forma dos mesmos;
- aquando de descargas elétricas intensas repetidamente, pode ocorrer formação de pequenas depressões nas pontas dos elétrodos, resultante na erosão do eletrodo (Weng, 2013).

Embora existam várias maneiras de atenuar a degradação dos elétrodos, normalmente eles são substituídos por novos conjuntos, e os usados levados para aterro, ou seja resíduos.

## 2.2. Procedimento experimental

Partindo do material inicial, este foi sujeito a diversos processos, de acordo com o esquema seguinte:

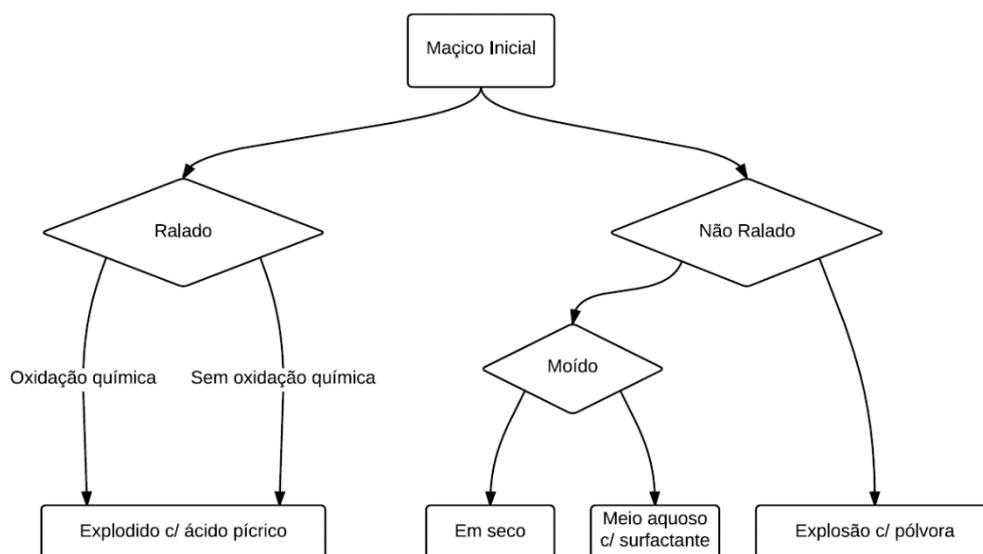


Figura 2-2: diagrama dos diversos processos a que a matéria-prima foi sujeita

### 2.2.1. Maciço ralado

Parte dos elétrodos (resíduos) foram ralados com a ajuda de um cortador típico usado na cozinha e transformados em pó. Posteriormente, este pó foi dividido em duas partes e sujeito aos processos a seguir descritos.

#### 2.2.1.1. Maciço ralado, oxidado e explodido

Parte do pó sofreu oxidação química pelo processo de Hoffman ou Staudenmeier modificado e foi posteriormente explodido, com recurso a ácido pícrico.

##### a) Método de Hoffman

O método mais comum de transformação de grafite em óxido de grafite para posterior produção de óxido de grafeno envolve o uso de ácidos concentrados na presença de oxidantes fortes e consequente exfoliação térmica. Estes métodos de oxidação fazem recurso tipicamente a ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e:

- ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 98% e clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) (método de Staudenmeier);
- ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 68% e clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) (método de Hoffman);
- em ácido nítrico mas na presença de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KMnO}_4$  (método de Hummers).

Neste caso, optou-se por usar o método de Hoffman (Poh et al, 2012); não só foi o usado na maioria dos artigos consultados, mas também apresenta a oxidação completa da grafite processada e os reagentes mais fáceis de obter, sendo uma otimização do método de Staudenmeier, desenvolvido inicialmente em 1859 por Benjamin Brodie.

Assim, misturaram-se 5 gramas (g) de grafite ralada com 90 mililitros (mL) de ácido sulfúrico e 45 mL de ácido nítrico a 68%. Posteriormente, o frasco onde a decorria a

reação foi movido para um banho de gelo, e acrescentaram-se lentamente 55 g de clorato de potássio. Após efetuada a mistura, a grafite ralada foi deixada nestas condições durante 5 dias, de modo a permitir a sua oxidação completa. Por fim, a dispersão resultante foi filtrada e lavada com água desionizada até que o pH do filtrado fosse aproximadamente 7, tendo depois este sido seco em estufa e armazenado.

### **b) Explosão com recurso a ácido pícrico**

A exfoliação da grafite oxidada (GO) do passo anterior foi realizada com recurso a geração de uma forte onda de choque e rápido aquecimento resultantes da reação do ácido pícrico. A GO foi misturada com ácido pícrico em proporções de 1:1 (1 g de cada) e esta mistura foi colocada num reator de aço com 10 g de volume selado. Este foi sujeito a um aquecimento gradual, através do uso de um sistema de PID (*proportional-integral-derivative*) que permitiu impor uma taxa de aquecimento à resistência enrolada à volta do reator. Ao aumentar a temperatura até aos 200°C, o ácido pícrico reagiu, exfoliando a grafite.

#### **2.2.1.2. Maciço ralado e explodido**

A parte restante da grafite ralada sofreu apenas o processo de explosão com recurso a ácido pícrico, sem ter sido oxidada quimicamente e a reação ocorreu aos 300 °C.

#### **2.2.2. Maciço não ralado**

A grafite restante foi dividida em duas partes e sujeita a moagem de duas maneiras diferentes. Por fim, adaptou-se outros dois maciços idênticos ao inicial e tentou-se sujeitar também estes ao impacto de uma detonação, sem recorrer no entanto à redução a pó.

#### 2.2.2.1. Maciço moído

A grafite maciça foi dividida em pedaços mais pequenos com recurso a um martelo, de modo a que estes coubessem num moinho de café elétrico. A primeira metade foi colocada no moinho e processada durante 35 s, com intervalos de 5 s em 5 s, de modo a não sobreaquecer e danificar o motor. De seguida, o pó resultante foi colocado num frasco e os resíduos deixados no moinho limpos com água desionizada e escoados para um recipiente adequado. A metade sobranete foi processada de modo idêntico. No entanto, foi-lhe previamente acrescentada água desionizada e uma gota de detergente Fairy (agente surfatante) antes do processamento mecânico. A dispersão que se obteve foi escoada para um recipiente, mais os resíduos deixados no equipamento, com a ajuda de um esguicho.

#### 2.2.2.2. Maciço explodido

Por fim, tentou-se sujeitar os maciços de grafite a uma exfoliação semelhante à conseguida com a grafite ralada, saltando o processo inicial de moagem. Assim, o eléctrodo inicial foi dividido em dois maciços e fez-se um furo de 6,5 mm de diâmetro no seu centro ao longo do seu comprimento, com recurso a uma broca - um com uma altura de 54 mm e outro com 27 mm, ambos com base quadrada de 22 mm de largura. Neste furo colocou-se pólvora seca e um inflamador, que depois se encostou a uma bateria de modo a provocar a ignição do explosivo; no entanto, embora houvesse ignição, a pólvora não reagia ou reagia muito lentamente. Assim e após se testarem diversas condições de ensaio sem sucesso, abandonou-se esta abordagem laboratorial.

### 2.3. Técnicas de caracterização

De modo a caracterizar a amostra no estado inicial e após ser sujeita aos diversos processos mencionados, escolheram-se diversas técnicas que se consideraram representativas das várias propriedades do material, com ênfase na metodologia TEM (microscopia eletrónica de transmissão) e espectroscopia Raman.

### 2.3.1. Análise granulométrica

O objetivo de uma análise granulométrica é a determinação do tamanho das partículas e da sua distribuição. Este processo baseia-se no princípio físico que diz que ao atravessar um feixe de laser, uma determinada partícula provoca a difração da luz; posteriormente, um detetor capta a luz difratada e analisa o espectro de difração. A análise deste possibilita o cálculo da distribuição granulométrica da amostra. (Sá, 2006). Neste caso, foi importante caracterizar a granulometria do material inicial após o primeiro processo de exfoliação, para se conseguir ter uma primeira ideia da facilidade de redução do maciço a pó e da homogeneidade do mesmo.

O equipamento utilizado neste estudo foi um analisador da marca Malvern, modelo Mastersizer 3000; a amostra foi dispersada em água. O espectro resultante foi analisado de acordo com o modelo de dispersão de Fraunhofer.

### 2.3.2. Densidade batida

A densidade batida pode ser definida como a densidade de um pó quando o recipiente em que este se encontra é batido ou sujeito a vibrações em condições específicas; neste caso, o ensaio foi feito de acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials intitulada Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds B 527-93*, reprovada em 1997.

Para este ensaio, foram precisos os seguintes instrumentos: balança, proveta graduada de 100 cm<sup>3</sup> a 20 °C correspondendo a altura da porção graduada a 175 mm, e superfície de batimento (base). Este ensaio foi aplicado a três amostras.

A proveta foi limpa com recurso a uma escova limpa e um solvente (neste caso, acetona), e depois deixada secar. De seguida, pesaram-se 20 g de grafite ralada; esta foi colocada cuidadosamente na proveta, de modo a que a superfície ficasse horizontal. Anotou-se o volume inicial e após 10, 100, 250 e 500 pancadas, tendo-se assumido que ao final deste processo o pó já não compactaria mais. Por fim, calculou-se a densidade batida, tendo o valor obtido sido 0,78 g/cm<sup>3</sup> com recurso à equação seguinte.

$$P = \frac{M}{V}$$

### 2.3.3. Microscopia ótica

O microscópio utilizado neste trabalho experimental é um Axiolab da marca Carl Zeiss com uma lâmpada de halogénio de 6V e 25W, ao qual se acoplou uma câmara Sony CCD-Iris, modelo DXC-107AP. O *software* de aquisição de imagem utilizado foi o *software* Pinnacle.



Figura 2-3: fotografia do microscópio ótico utilizado

### 2.3.4. Microscopia eletrônica – TEM e SEM

A microscopia eletrônica é uma técnica de microscopia onde se faz incidir um feixe de elétrons sobre uma amostra muito fina, interagindo com a mesma. Assim, obtém-se uma imagem a partir da interação dos elétrons com a amostra; esta é ampliada e projetada num ecrã fluorescente, numa fita fotográfica, ou captada pelo sensor de uma câmara CCD.

Max Kroll e Ernst Ruska foram os primeiros investigadores a construir um microscópio eletrónico, em 1931. Neste tipo de microscópio, um feixe de elétrons monocromático é acelerado com um potencial de 40 a 100 kilovolts (kV), e passado através de um forte campo magnético que atua como lente. Através da microscopia eletrónica, pode-se obter informação sobre, entre outras características:

- morfologia - tamanho, forma, arranjo das partículas a escala atómica;
- cristalinidade - deteção de defeitos a escala atómica;
- composição química;
- topografia.

No caso do TEM (microscopia eletrónica de transmissão), o feixe de elétrons atravessa um corte de amostra ultrafino, permitindo assim a visualização de partículas mais pequenas que 0,2 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), sendo a imagem obtida bidimensional. As zonas mais densas e de elementos mais pesados aparecem mais escuras, devido à dispersão dos elétrons e espessura, contrastando com as zonas menos densas e mais leves, que aparentam cor mais clara. Para este tipo de microscopia, as amostras foram preparadas sendo primeiramente colocadas em dispersão em água desionizada e submetidas a ultrassons; seguidamente, molharam-se nas dispersões grelhas que foram depois deixadas secar completamente de um dia para o outro. O modelo do microscópio utilizado foi o Tecnai (Tecnai modelo G2, FEI), com uma tensão de aceleração de 200 kV.

O SEM (microscopia eletrónica de varrimento), por sua vez, produz uma imagem tridimensional da amostra, permitindo analisar a sua topografia e as variações espaciais possíveis para uma mesma composição química; no entanto, as ampliações conseguidas são de menor magnitude do que as do TEM. Neste caso, as amostras foram coladas em seco a um adesivo colocado no topo de um porta-amostras apropriado para o

equipamento. O equipamento usado foi um microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta 400FEG ESEM.



Figura 2-4: fotografia do equipamento TEM utilizado

### 2.3.5. Difração de raios X

A difração de raios X permite estudar a estrutura cristalina de um material. Durante o processo a amostra não é destruída, o que se torna uma grande vantagem em relação a outros métodos de caracterização.

Um feixe de raios X incide na superfície do material em análise, interferindo com os planos cristalinos de forma construtiva, sendo depois difratado segundo a lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde  $n$  representa um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $d$  a distância entre planos cristalinos da mesma família e  $\theta$  o ângulo da incidência dos raios X (Sá, 2006).

O equipamento utilizado nas análises do material após explosão foi um difrator PANalytical X'pert Pro. A tensão de aceleração foi de 45 kV e a intensidade de corrente de 40 miliamperes (mA); o ânodo é de cobre com um comprimento de onda  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54059$  nanómetros (nm) e  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54442$  nm. Na análise dos pós, as condições de aquisição do difratómetro foram um passo de 0,026 graus por segundo (°/s) e tempo de aquisição de 1 s. O parâmetro  $2\theta$  variou entre 20° e 80°.

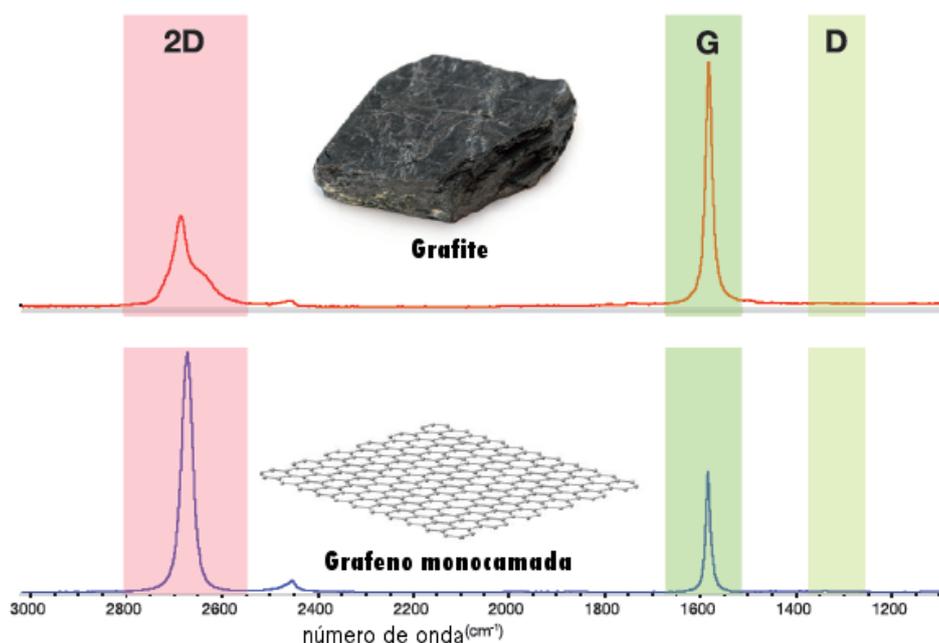
### 2.3.6. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia em fenómenos de dispersão inelástica (ou Raman) da luz monocromática, normalmente através do feixe de um laser no espectro do visível, ultravioleta, ou IV. A luz do laser interage com as nuvens de eletrões das moléculas do sistema, fazendo com que os níveis de energia dos fotões do laser se alterem, dando informação sobre os modos vibracionais do sistema em análise.

O raio laser incide sobre a amostra e uma análise da radiação eletromagnética do ponto iluminado é refletida por uma lente e passada por um monocromator. A radiação dispersada elasticamente no comprimento de onda correspondente ao do raio laser, denominada dispersão elástica de Rayleigh (que se denomina Stokes ou Anti-Stokes conforme o seu sentido) é filtrada, enquanto o resto da luz refletida é dispersada para um detetor. Este passo é o que apresenta mais dificuldades neste processo, dado que a dispersão Raman espontânea tende a ser fraca. A espectroscopia Raman é assim uma ferramenta de caracterização de materiais poderosa, com a vantagem de não destruir a amostra no processo,

sendo especialmente útil na caracterização de materiais de carbono, dado que dela resulta informação semelhante, mas complementar à da espectroscopia FTIR (Gardiner, 1989).

No caso do espectro Raman do grafeno, podem-se destacar duas bandas primárias: a banda G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda 2D ( $2690\text{ cm}^{-1}$ ), que é uma banda de segunda ordem da banda D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ). Tanto as posições da banda 2D como da banda D são de natureza dispersiva.



**Figura 2-5: espectro Raman de grafite e grafeno monocamada com um laser a 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010**

A banda G representa um modo vibracional no plano que envolve os átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  que constituem a folha de grafeno. A posição desta é extremamente sensível ao número de camadas presentes na amostra, podendo este ser determinado empiricamente pela expressão seguinte, onde  $\omega_g$  é a posição da banda em número de onda e  $n$  o número de camadas presentes na amostra:

$$\omega_g = 1581,6 + \frac{11}{(1 + n^{1,6})}$$

É de notar que a localização desta banda pode ser afetada pela temperatura e contaminação que possa estar presente na amostra. Para além disso, a intensidade da banda

G também ajuda na determinação do número de camadas presentes, alterando o seu número de onda em função do número de camadas atômicas presentes.

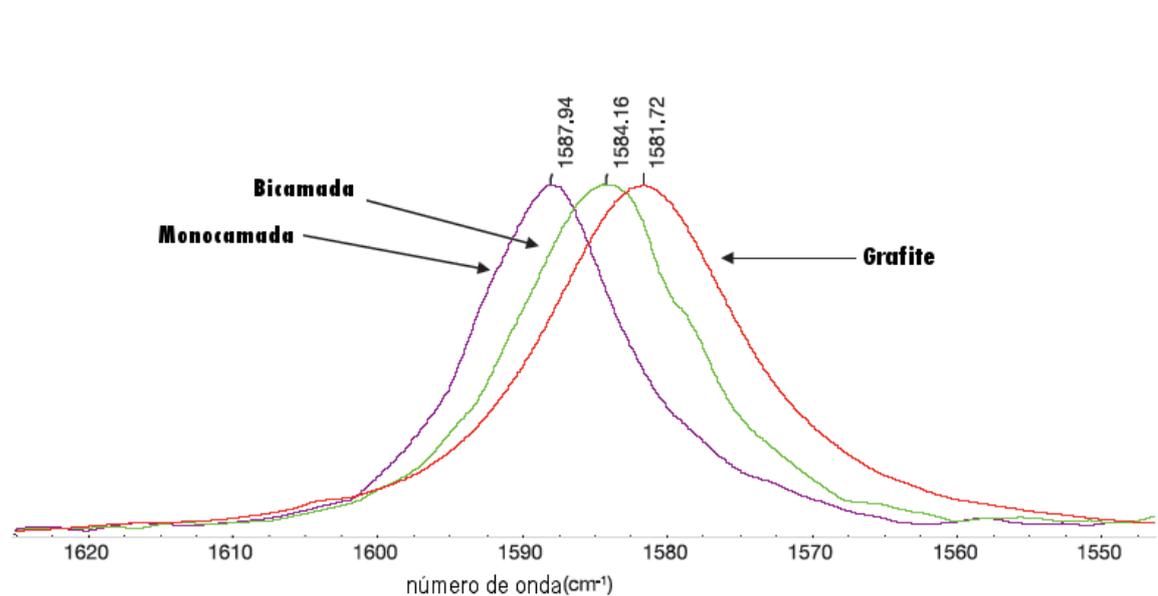


Figura 2-6: posição da banda G em função da espessura, a 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010

A banda D é a banda que caracteriza o nível de desordem e defeito da amostra; é tipicamente muito fraca tanto na grafite como em grafeno de alta qualidade. Se a intensidade da banda D aumenta, o nível de defeitos na amostra aumenta de maneira diretamente proporcional. Por fim, é de notar que a banda D é uma banda ressonante e assim exibe comportamento dispersivo, o que significa que existem variados modos de ressonância associados à mesma que serão excitados de maneira diferente conforme a frequência do laser usado, sendo por isso importante usar o mesmo laser para todas as amostras.

A banda 2D é uma segunda ordem da banda D. É resultante do entrelaçamento do processo vibracional de dois fonões, mas contrariamente à banda D, não necessita de estar perto de um defeito. Assim, a banda 2D é sempre forte no grafeno, mesmo quando D não aparece. Esta banda pode também ser usada para determinar a espessura das camadas de grafeno; ao contrário do que sucede com a banda G, este método depende não só da posição da banda mas também do seu formato. Em grafeno monocamada, a banda 2D é constituída apenas por um pico simétrico com largura de aproximadamente  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

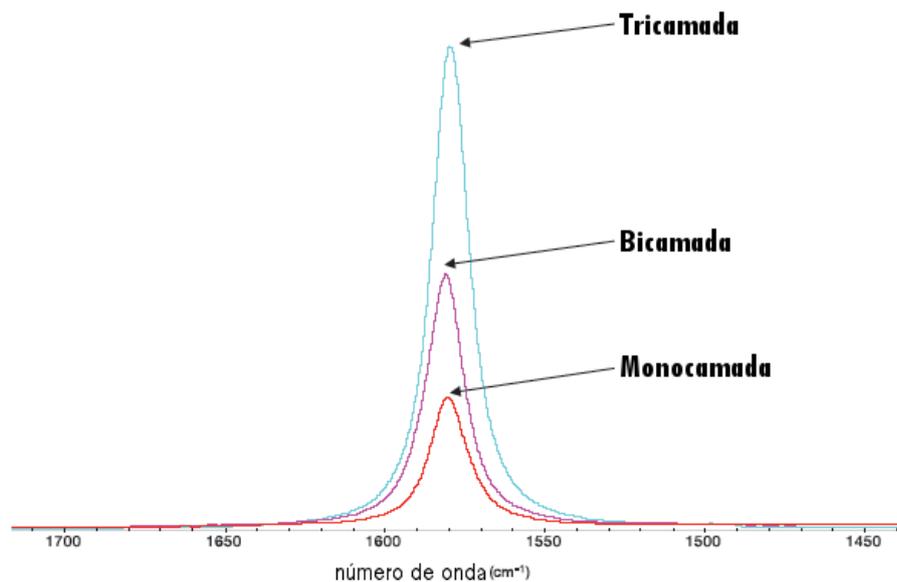


Figura 2-7: há um aumento linear na intensidade da banda G à medida que há um maior número de camadas de grafeno; laser 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010

Ao adicionar camadas de grafeno sucessivas, a banda divide-se em vários picos sobrepostos entre si; tal como a banda D, esta banda tem comportamento dispersivo, sendo importante de novo fazer os testes nas diversas amostras sempre com o mesmo laser.

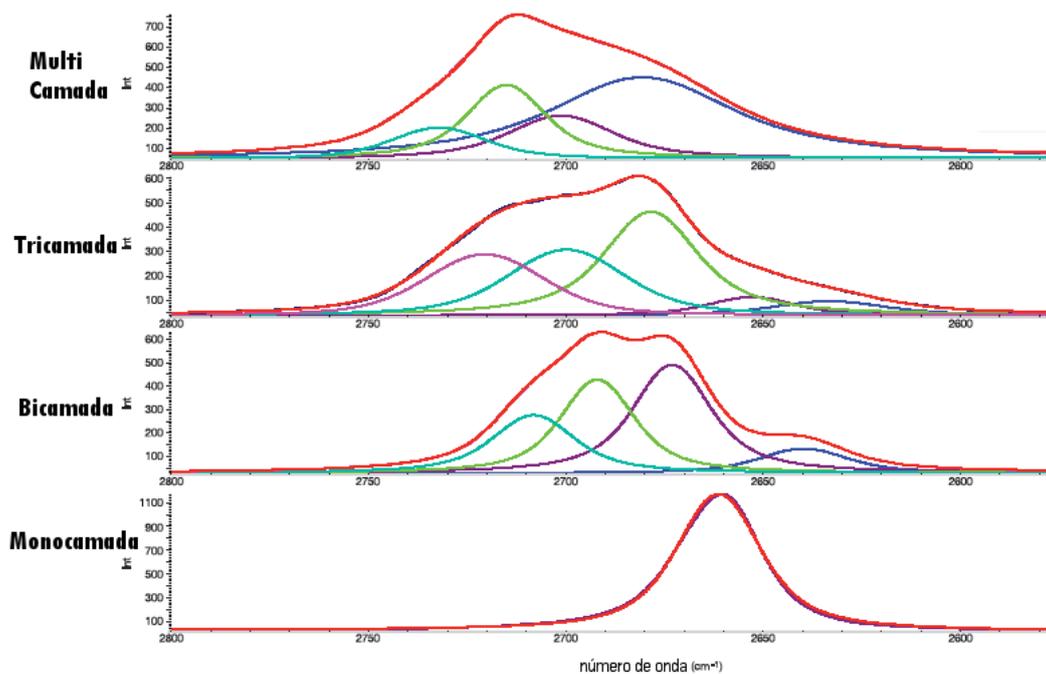


Figura 2-8: a banda 2D exibe formas distintas aquando de diferentes números de camadas de grafeno presentes; laser 532 nm; adaptado de Hodkiewicz, 2010

Finalizando, é de notar que a confirmação da existência de grafeno monocamada através de Raman pode ser identificada pela conjunção de três grandes fatores: um rácio de intensidade de bandas  $I_{2D}/I_G$  de 2, a inexistência da banda D e uma simetria perfeita na banda 2D. Relativamente ao índice  $I_D/I_G$ , para grafeno multicamada, deverá ser sempre o menor possível, sendo o inverso verdadeiro para  $I_{2D}/I_G$  (Hodkiewicz, 2010). No entanto, Ferrari et al (2006) defendem um índice  $I_{2D}/I_G$  ainda maior para o grafeno monocamada ( $I_{2D}/I_G = 4$ ).

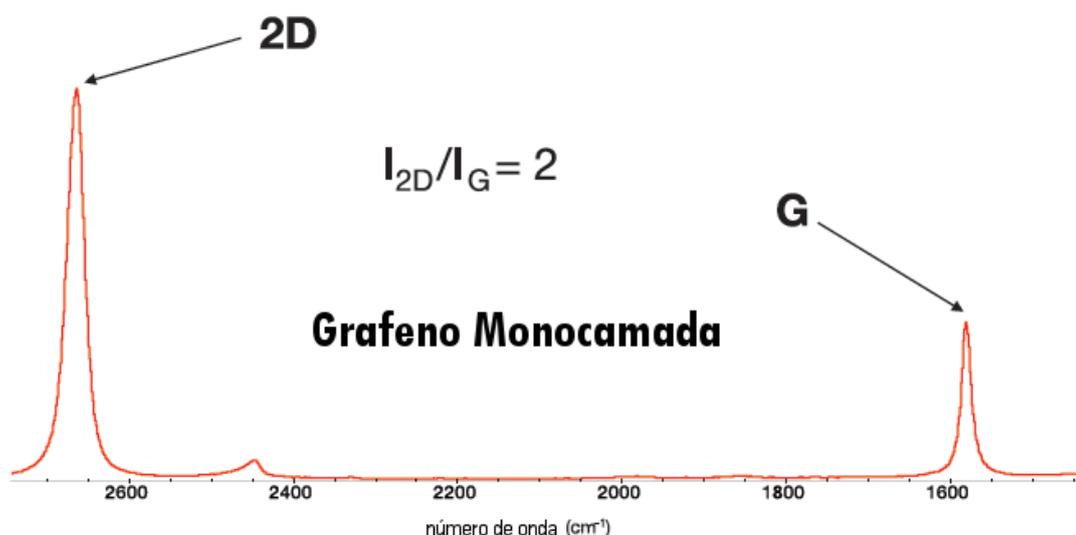


Figura 2-9: o grafeno monocamada pode ser identificado através do rácio entre as bandas 2D e G; laser 532 n; adaptado de Hodkiewicz, 2010

Neste trabalho, usou-se um laser verde de 532 nm, uma lente de ampliação de 50x, íris de 300 mm, *grating* de 1800, e 15 s de tempo de aquisição; o espectro foi adquirido entre os 1000 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.7. Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de infravermelhos é um tipo de espectroscopia que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético, caracterizada por uma frequência mais baixa e um maior comprimento de onda do que o espectro do visível. À semelhança das outras técnicas de espectroscopia, pode ser usada para identificar e estudar compostos químicos e amostras. Esta técnica baseia-se no fato de as moléculas terem níveis de energia

vibracionais, a que correspondem frequências de vibração específicas das ligações químicas moleculares. Estas frequências dependem de diversos fatores, tais como a geometria molecular, as massas dos átomos e a forma da superfície de energia potencial.

Durante um ensaio, o espectro IV (infravermelho) de uma amostra é registado através do bombardeamento da mesma com radiação IV. Quando a frequência da radiação é a mesma que a frequência vibracional de uma ligação, ocorre a absorção. A análise posterior da radiação transmitida com recurso a um monocromator, ao longo de todo o intervalo de comprimentos de onda, mostra a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda. No entanto, esta análise pode também ser feita através do uso de uma Transformada de Fourier, medindo todo o intervalo de comprimentos de onda de uma só vez com um interferómetro e gerando um espectro de transmitância ou absorvância, aplicando-se a Transformada; esta técnica apelida-se de FTIR (White, 1990).

O equipamento usado foi o modelo FT/IR-4200 da Jasco Analytical, em modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*), com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na região de 600 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e com acumulação de 64 interferogramas.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Matéria-prima

##### 3.1.1. Caracterização do eletrodo

Uma análise de difração de raios X a duas zonas distintas de um eletrodo de grafite foi efetuada, de modo a determinar se o maciço poderia estar contaminado com algum outro tipo de material. Contudo, os gráficos correspondentes às duas zonas sobrepõem-se perfeitamente, correspondendo os picos dos mesmos apenas a grafite; observa-se também que esta apresenta um plano de corte preferencial.

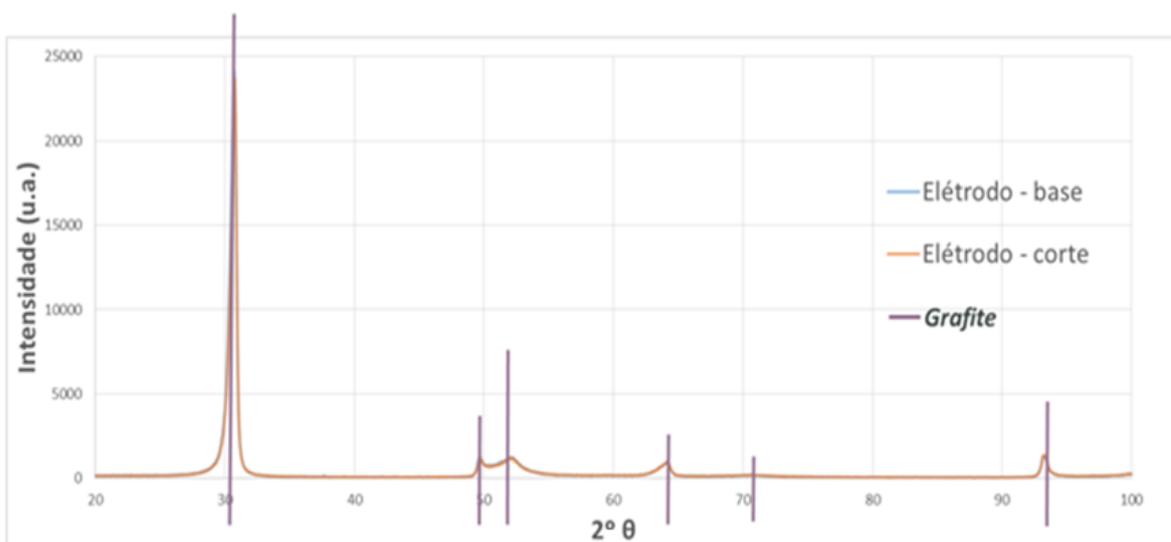


Figura 3-1: espectro de difração de raios X do maciço de grafite

A densidade determinada do maciço é de  $2260 \text{ kg/m}^3$ , ou seja, aproximadamente idêntica à densidade teórica da grafite,  $2267 \text{ kg/m}^3$ .

Também se procurou analisar o tipo de bandas que apresentava o espectro Raman do elétrodo, de modo a avaliar da sua concordância com o espectro típico da grafite.

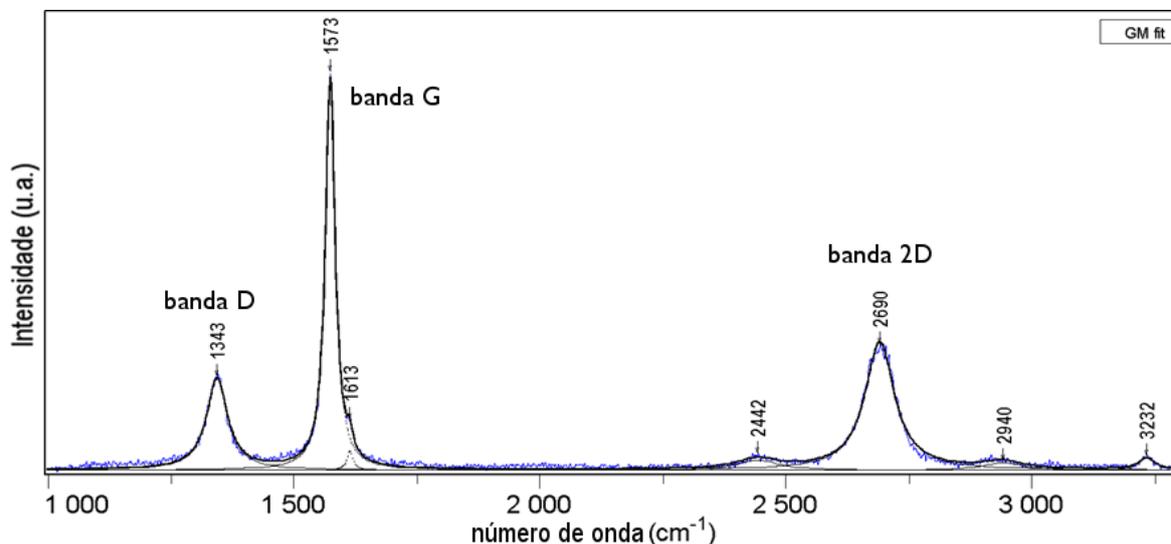


Figura 3-2: espectro Raman do maciço de grafite

As bandas D ( $1343\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1573\text{ cm}^{-1}$ ) são estreitas e bem definidas e estão localizadas nos comprimentos de onda característicos típicos da grafite. A presença da banda D indica uma certa desordem e defeitos na grafite, como se pode comprovar pela presença e magnitude da banda 2D (D de 2ª ordem,  $2690\text{ cm}^{-1}$ ). Contudo, esta localiza-se no número de onda da banda 2D correspondente ao grafeno monocamada e é extremamente simétrica, quando deveria aparecer para valores mais elevados e ser bem mais assimétrica. Tal como indica a espectroscopia raio X, este espectro Raman reforça a caracterização desta amostra como uma grafite com uma orientação de planos preferencial. O valor de  $I_{2D}/I_G$  é 0,325 e  $I_D/I_G$  é igual a 0,231.

## 3.2. Elétrodo processado

### 3.2.1. Caracterização da amostra ralada

O ensaio de granulometria determinou que 90% das partículas têm dimensões inferiores a  $27,1\text{ }\mu\text{m}$ , sendo o tamanho máximo das mesmas  $40,0\text{ }\mu\text{m}$  e o mínimo  $0,8\text{ }\mu\text{m}$ . O

$d_{10}$  é de 4,60  $\mu\text{m}$ , o  $d_{50}$  de 16,00  $\mu\text{m}$  e o  $d_{90}$  de 27,1  $\mu\text{m}$ . A superfície específica do pó de grafite era de 705  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Os resultados coadunam-se com as imagens obtidas por microscopia ótica, em que a maioria das placas observadas tinha aproximadamente 30,00  $\mu\text{m}$ , embora houvesse partículas muito mais pequenas (0,79  $\mu\text{m}$ ) e aglomerados de partículas maiores, aparentando dimensões da ordem dos 100,00  $\mu\text{m}$ .

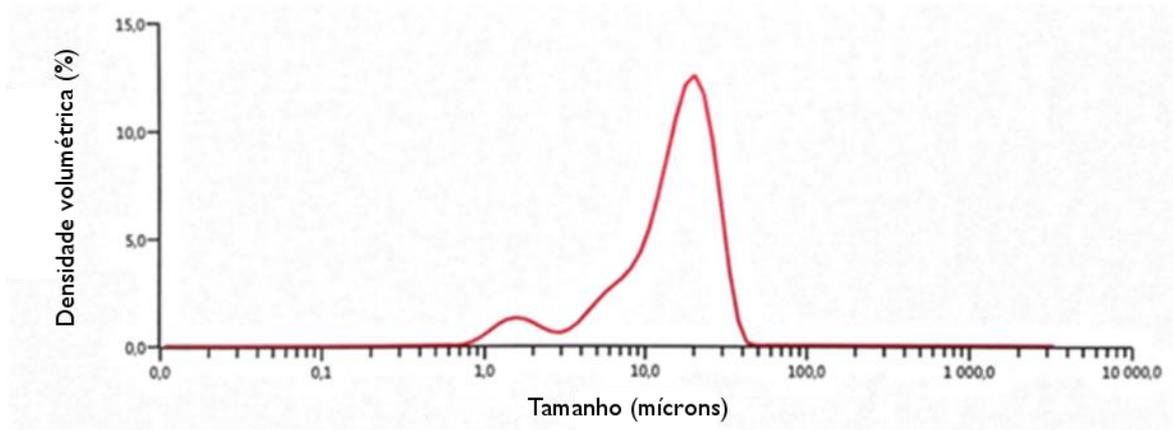


Figura 3-3: granulometria do pó de grafite

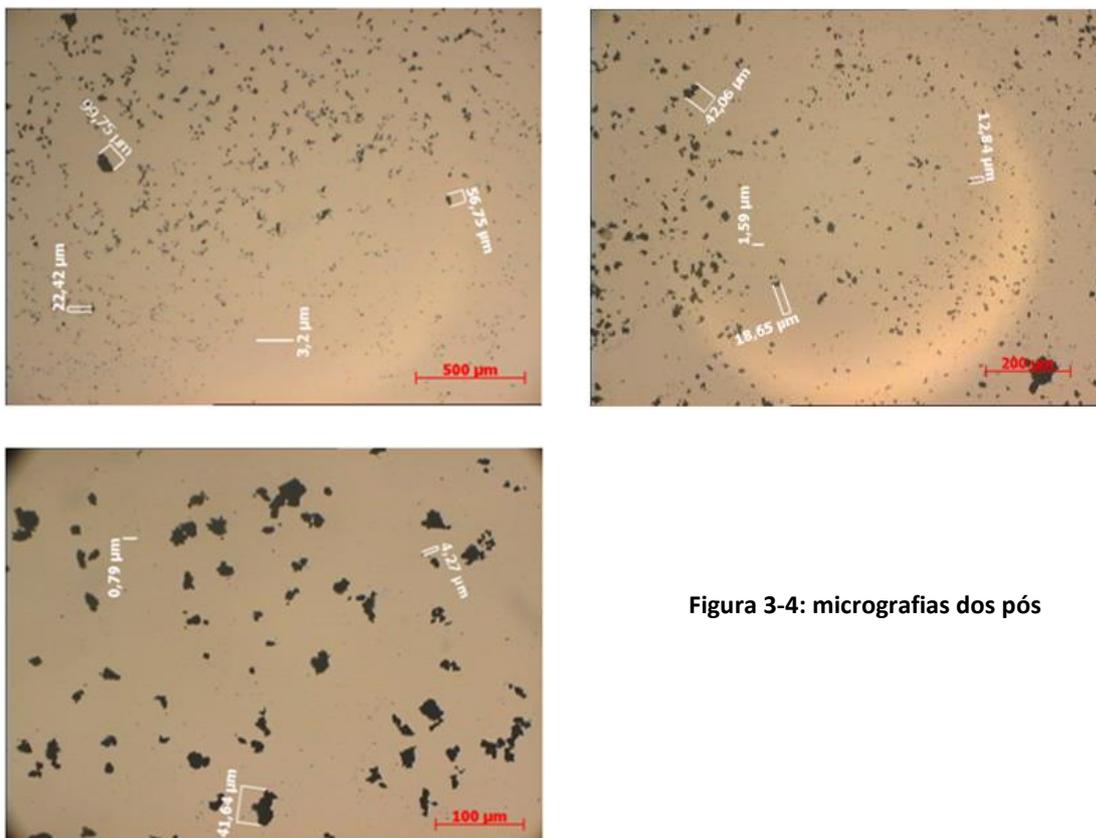


Figura 3-4: micrografias dos pós

A densidade teórica da grafite é  $2,267 \text{ kg/m}^3$ . O ensaio de densidade da grafite ralada mostrou uma densidade no valor de  $0,780 \text{ kg/m}^3$ , típica de um conjunto de fragmentos de grafite.

**Tabela 3-1: resultado do ensaio de densidade do pó de grafite**

Pó:		Grafite Ralada									
Ensaio	massa (g)	Volume (ml)					densidade (kg/m <sup>3</sup> )				
		solta	10	100	250	500	solta	10	100	250	500
1	20	39	35	28,5	27,5	27	0,51	0,57	0,70	0,73	0,74
2	20,002	39	35	26	26	25,5	0,51	0,57	0,77	0,77	0,78
3	20,000	38,5	33,5	26	26	25,3	0,52	0,60	0,77	0,77	0,79
4	20,000	38	32,5	26,5	26	25,5	0,53	0,62	0,75	0,77	0,78
5	20,000	38	32,5	26	25,5	25	0,53	0,62	0,77	0,78	0,80
						<b>média</b>	<b>0,52</b>	<b>0,59</b>	<b>0,75</b>	<b>0,76</b>	<b>0,78</b>

A espectroscopia a infravermelhos a baixo comprimento de onda apresenta alguns picos similares aos existentes nos padrões de grafeno e grafite, nomeadamente o pico C-H. Há um pico pronunciado correspondente à presença de  $\text{CO}_2$ , inexistente nos gráficos usados para comparação, cuja presença deverá advir da deteção de  $\text{CO}_2$  atmosférico presente durante o processo de análise FTIR. Por fim, para comprimentos de onda entre  $4000$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , há um enorme ruído, dado não ser detetado o pico  $\text{OH}^-$  (perto dos  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ), o que é extremamente positivo já que indica inexistência de oxidação da amostra de onde se partiu. É de referir que a grafite ralada já mostra a possibilidade de existência de algum grafeno, devido apenas ao efeito do ralador, como se pode ver pela presença de um pico característico do grafeno monocamada na amostra ralada, perto dos  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

Mais uma vez, estes dois fatos reforçam a ideia de que a grafite de onde se partiu e que foi considerada resíduo é uma grafite de alta qualidade e possivelmente do tipo GPAO (grafite pirolítica altamente orientada); inclusivamente, a maneira como os elétrodos são feitos (extrusão seguida choque térmico a elevadas temperaturas) promove exatamente a reestruturação e recristalização da grafite.

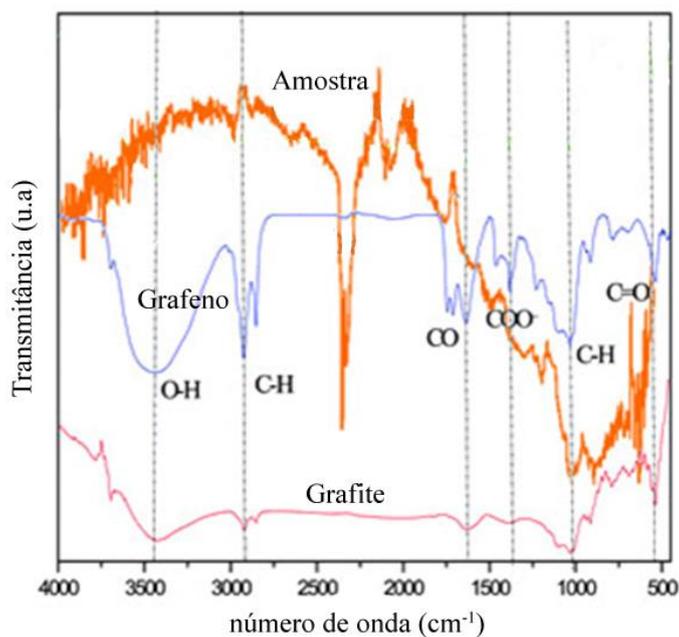


Figura 3-5: espectro FTIR de vários compostos gráfiticos; a laranja encontra-se o espectro da amostra analisada; adaptado de Kaniyoor et al, 2009

O espectro de Raman sustenta esta hipótese, embora também revele um deslocamento das bandas D ( $1338 \text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1568 \text{ cm}^{-1}$ ) para a esquerda, deslocamento de 2D ( $2677 \text{ cm}^{-1}$ ) também para a esquerda e o aumento da intensidade desta banda, indicadores de um menor número de camadas de grafite presentes na amostra e um  $I_{2D}/I_G$  de 0,483, como se desejava.  $I_D/I_G$  é 0,289.

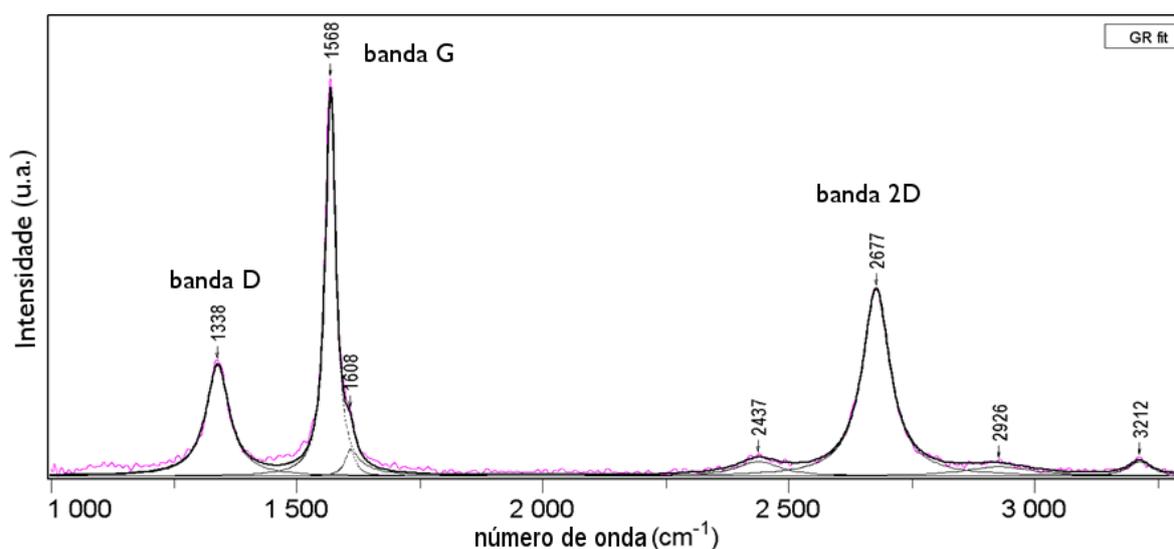


Figura 3-6: espectro Raman da grafite ralada

As imagens TEM mostram os flocos resultantes do processamento; a maior parte aparentam ser grandes e de muitas camadas, ou seja, provavelmente grafite. No entanto, e nas zonas mais periféricas das mesmas e nas zonas limítrofes, conseguem-se identificar pequenas placas finas de poucas camadas de grafite (oito) similares a ripas de flocos maiores, que podem ser atribuídas a folhas de grafeno multicamada, embora não ocorram na proporção desejada. A espessura das placas é de aproximadamente 2,775 nm, com um espaçamento interlamelar de 0,347 nm.

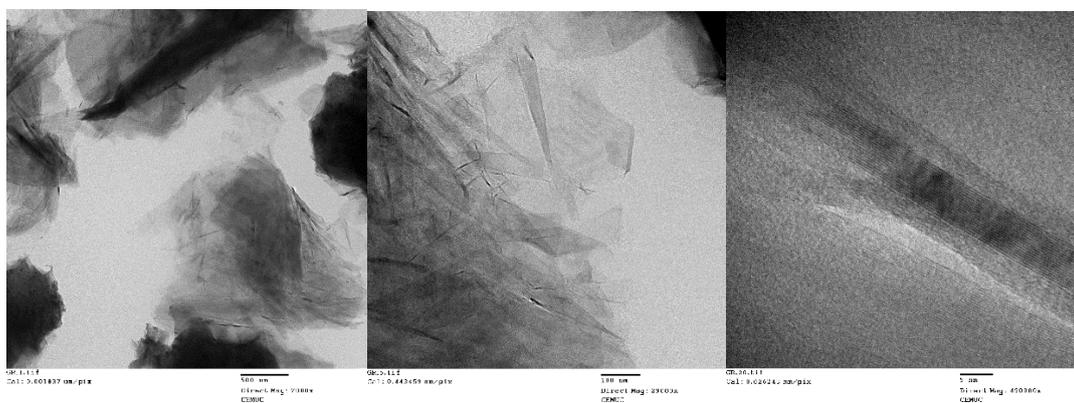


Figura 3-7: imagens TEM da grafite ralada

A observação em SEM evidencia também a presença de placas finas e sua sobreposição.

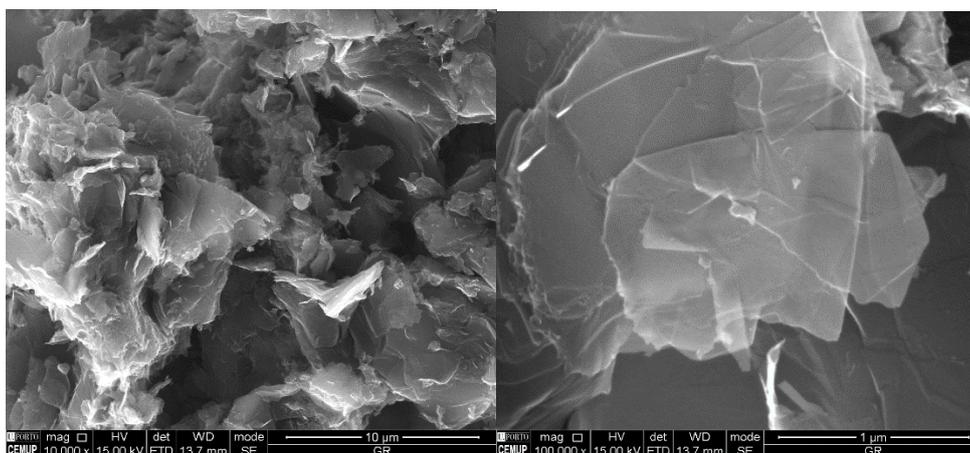


Figura 3-8: imagens SEM da grafite ralada

### 3.2.2. Caracterização do eléctrodo ralado e explodido

O espectro Raman do eléctrodo ralado e explodido, ao contrário do que se esperava, apresenta uma intensidade quase idêntica da banda 2D (2695  $\text{cm}^{-1}$ ), tendo no entanto a intensidade da banda D (1344  $\text{cm}^{-1}$ ) aumentado bastante, indicando um aumento de defeitos na amostra analisada. G localiza-se em 1578  $\text{cm}^{-1}$ .  $I_{2D}/I_G$  diminuiu para 0,398 e  $I_D/I_G$  aumentou para 0,576, em oposição ao expectável.

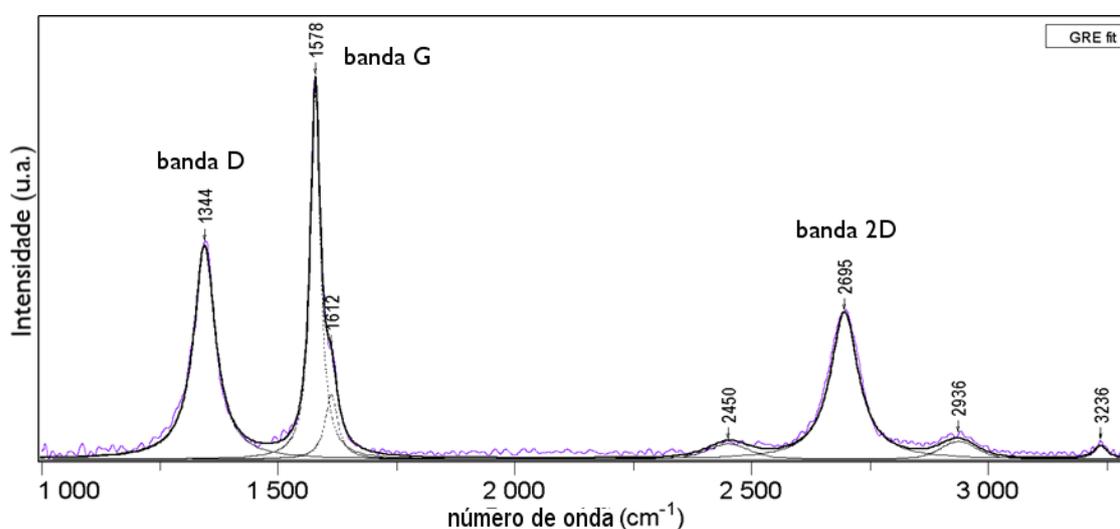


Figura 3-9: espectro Raman do eléctrodo ralado e explodido

As imagens TEM mostram algumas placas semelhantes às encontradas na amostra ralada, mas em menor quantidade. Destacam-se também umas formações em forma de novelos, desordenadas, onde fitas se enrolam sobre si mesmas, que não apareciam antes da amostra ser sujeita a explosão. É possível que estas formações sejam nanotubos de carbono e tenham surgido devido a uma tentativa de reorganização/reestruturação dos planos, fomentada pela onda de choque e pelo choque térmico resultantes do processo. Tal como na amostra anterior a espessura das placas ronda os 2,775 nm e o número de camadas presentes é, em média, 8, correspondendo a uma distância interlamelar de 0,347 nm.

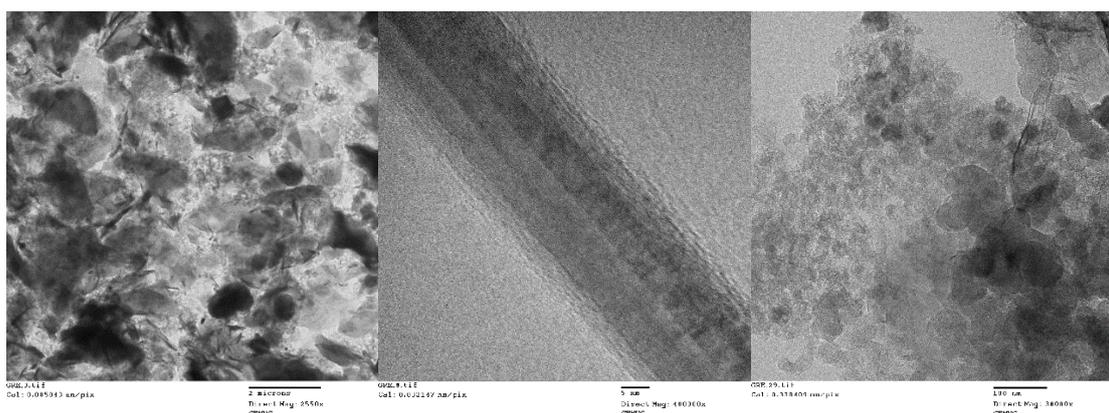


Figura 3-10: imagens TEM da grafite ralada e explodida

As imagens SEM reforçam a presença das mesmas estruturas novelares, e a existência de flocos maiores e mais compactos de grafite.

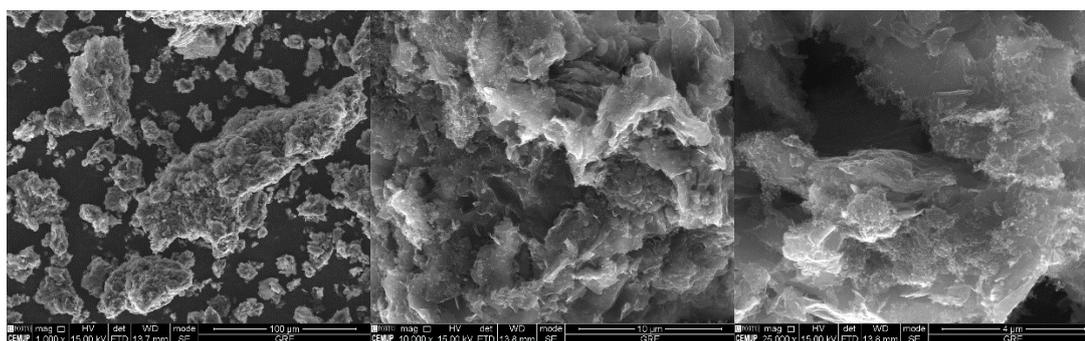


Figura 3-11: imagens SEM da grafite ralada e explodida

### 3.2.3. Caracterização do eletrodo ralado, oxidado e explodido

O eletrodo ralado e oxidado quimicamente é de muito fraca qualidade tendo em consideração o objetivo primordial, e mesmo para grafite oxidada. De acordo com a figura 4-12, o espectro Raman mostra que a banda 2D ( $2764\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece quase por completo, a D ( $1335\text{ cm}^{-1}$ ) apresenta intensidade superior a G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) e ambas se tornam mais largas e menos definidas; tudo características indesejadas. Existe um sem-número de defeitos e também a presença de carbono amorfo. O índice  $I_{2D}/I_G$  é 0,151 e  $I_D/I_G$  assume o valor 1,679.

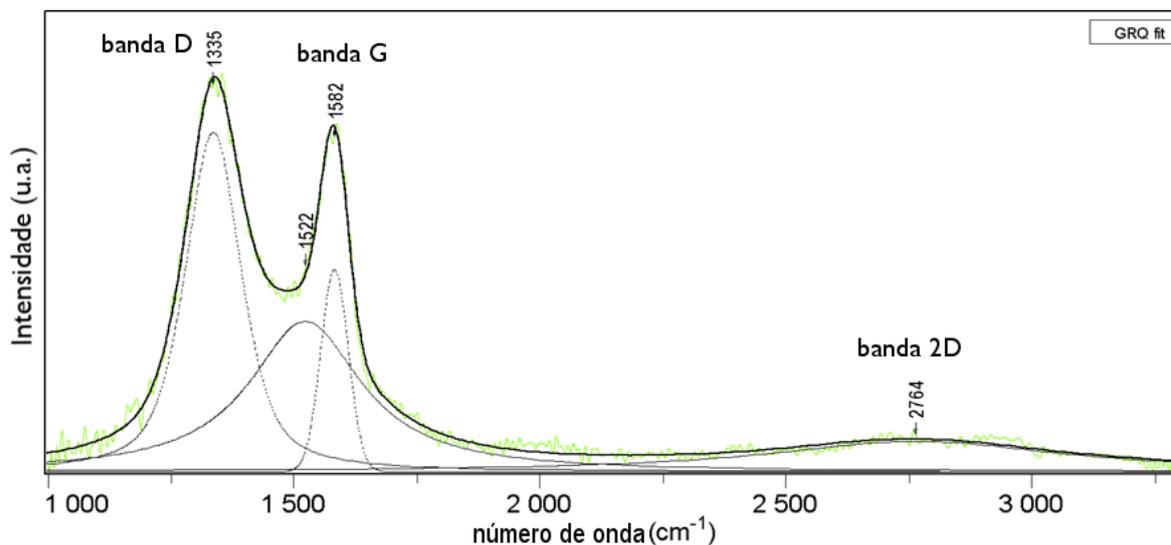


Figura 3-12: espectro Raman da grafite ralada e oxidada

Curiosamente, ao submeter o eléctrodo ralado e oxidado ao processo de explosão, o espectro de Raman após o processo é diferente (Figura 3-13), e mostra uma evolução positiva na qualidade do produto resultante. Surge uma banda 2D (2683  $\text{cm}^{-1}$ ) bastante mais definida e ligeiramente mais intensa, e embora a intensidade de D (1340  $\text{cm}^{-1}$ ) continue a ser superior a G (1575  $\text{cm}^{-1}$ ), são mais finas e com intensidades menores, tendo G um aspeto muito menos afetado pelo processo.  $I_{2D}/I_G$  aumentou para 0,204 e  $I_D/I_G$  baixou para 1,260. Então, pode-se assumir que houve com o tratamento imposto uma reparação das ligações e uma reestruturação da geometria atómica.

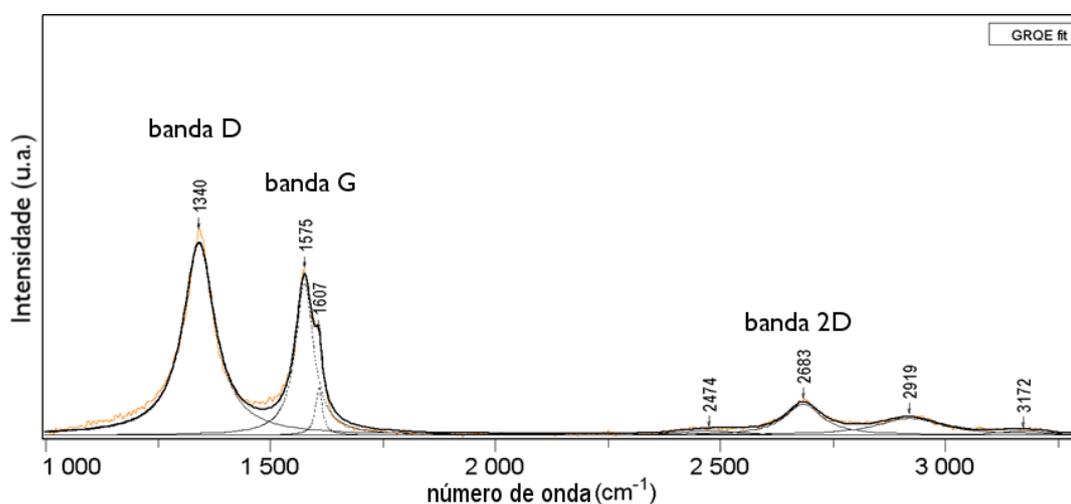


Figura 3-13: espectro Raman da grafite ralada, oxidada quimicamente e explodida

Em relação às observações em TEM e SEM, estas foram apenas realizadas para o elétrodo já oxidado e explodido. Do conjunto de figuras 3-14 facilmente se consegue ver que a qualidade é bastante inferior, seja relativamente ao elétrodo ralado como relativamente ao ralado e explodido. Observam-se apenas flocos grandes e extremamente densos, pouco esfoliados, algumas zonas pontuais das formações em novelo, e nas zonas limítrofes, em vez das placas finas e retas, que se observaram nos processamentos anteriores, vêem-se placas pouco definidas e com defeitos, ondulantes e dobradas sobre si. Estas têm em média 8 camadas com espessura de 2,83 nm e distância interlamelar de aproximadamente 0,354 nm.

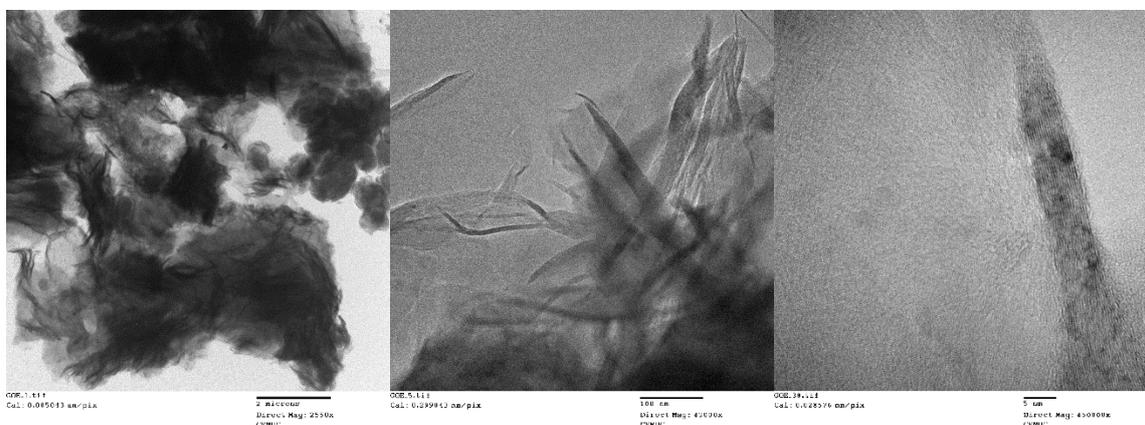


Figura 3-14: imagens TEM da grafite ralada, oxidada e explodida

Nas observações em SEM (figura 3-15) consegue-se ver uma maior quantidade de zonas brancas, que poderão ser representativas do processo de oxidação.

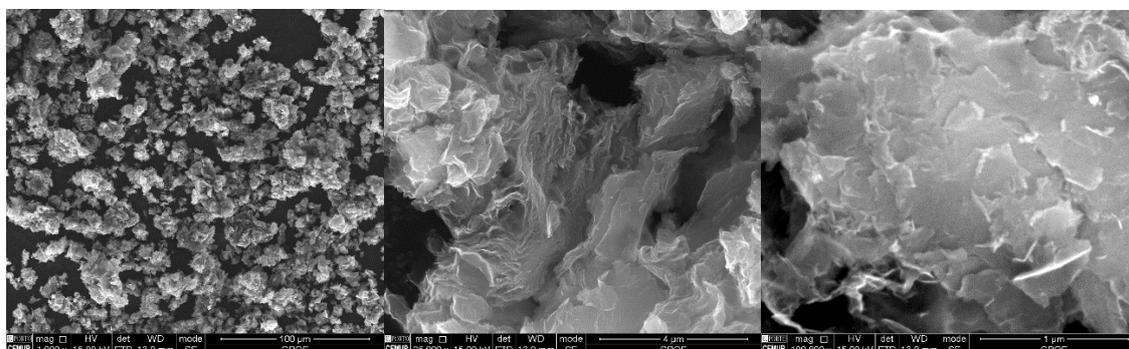


Figura 3-15: imagens SEM da grafite ralada, oxidada e explodida

### 3.2.4. Caracterização dos elétrodos após moagem em moinho elétrico de pequena dimensão

Para a caracterização destes elétrodos após moagem foram adquiridos três espectros Raman diferentes. O primeiro incidiu sobre pós resultantes de moagem a seco, o segundo sobre pós resultantes de moagem em meio aquoso, e no terceiro em meio aquoso com adição de um agente surfatante.

No que concerne a amostra moída a seco o espectro Raman mostra uma banda 2D ( $2699\text{ cm}^{-1}$ ) mais definida e com aumento da sua intensidade; parte deste aumento deve-se ao facto de ao ser uma banda D de segunda ordem ter de representar o seu aumento da intensidade. No entanto, é também representativo da sua reestruturação e assim, aproxima-se mais do espectro do grafeno de simples camada, mostrando ter presentes zonas de flocos finos e de poucas camadas, tal como se pode observar nas imagens TEM e SEM (figuras 3-17 e 3-18). A banda D localiza-se a  $1352\text{ cm}^{-1}$  e a banda G a  $1582\text{ cm}^{-1}$ . O índice  $I_{2D}/I_G$  é de 0,637 e o índice  $I_D/I_G$  é 0,427. As placas têm espessura de 2,749 nm para as zonas com 8 camadas e de 3,501 nm para as zonas com 10, sendo as correspondentes distâncias interlamelares de 0,344 nm até 0,35 nm.

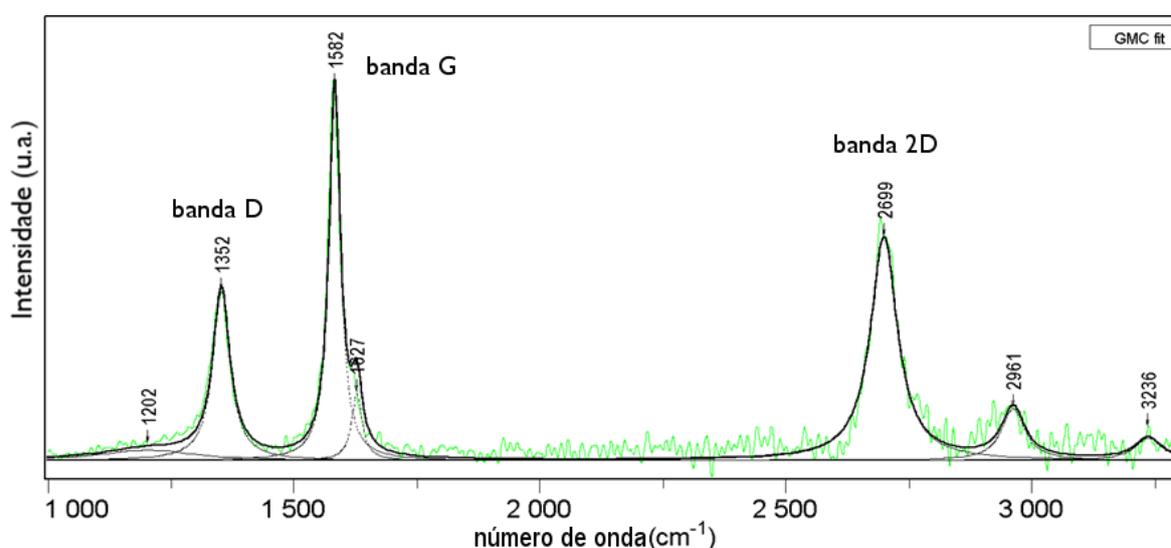


Figura 3-16: espectro Raman da grafite moída em seco



Figura 3-17: imagens TEM da grafite moída em seco

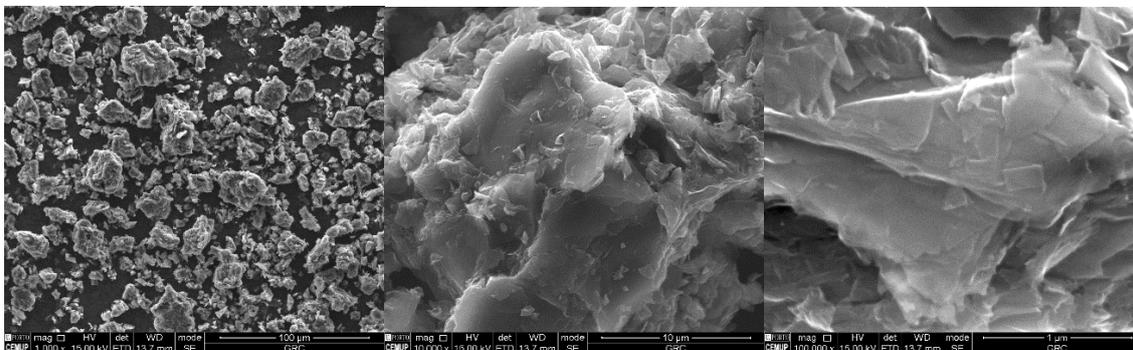


Figura 3-18: imagens SEM da grafite moída em seco

Embora a única diferença a nível processual das duas últimas amostras moídas em meio aquoso seja apenas a presença de um agente surfatante, os respetivos espectros Raman são mais distintos do que era expectável. A presença do surfatante tinha como objetivo aumentar a dispersão dos flocos de grafite presentes na amostra, que está em concordância com o aumento da intensidade da banda 2D de um espectro para o outro (2686

nm na figura 3-19 vs 2700 nm na figura 3-20). No entanto, surge também um aumento da intensidade da banda D (1348 nm na figura 3-19 vs 1351 nm na figura 3-20), indicando que para além do aumento da desordem, é possível que o número de defeitos possa ter aumentado ligeiramente. Há também um deslocamento de todas as bandas ligeiramente para a direita, o que poderá indicar, no caso da banda G (1578 nm na figura 3-19 vs 1582 nm na figura 3-20), um aumento pouco significativo do número de camadas de grafite presentes. Os índices  $I_{2D}/I_G$  e  $I_D/I_G$  do eléctrodo processado em meio aquoso são respetivamente de 0,523 e 0,185, e para o caso do meio aquoso com surfatante os valores são 0,638 e 0,308. Embora seja preferível um valor de  $I_{2D}/I_G$  o mais alto possível (o que acontece na amostra com surfatante), considera-se a amostra sem surfatante de melhor qualidade, dado o valor de  $I_D/I_G$  ser muito menor que o que ocorre para a outra metodologia de processamento adotada.

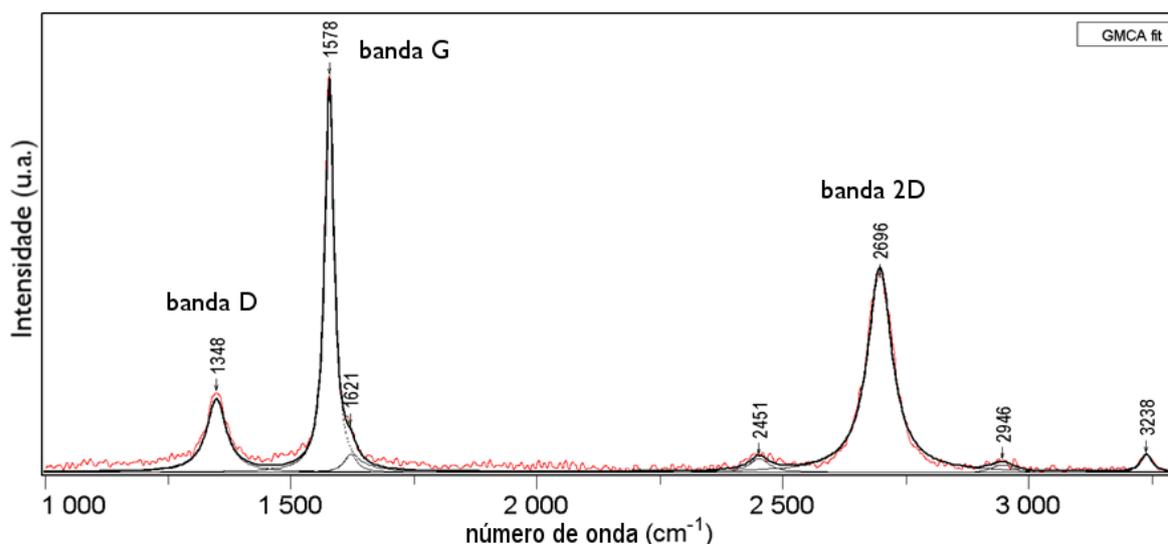


Figura 3-19: espectro Raman da grafite moída em meio aquoso

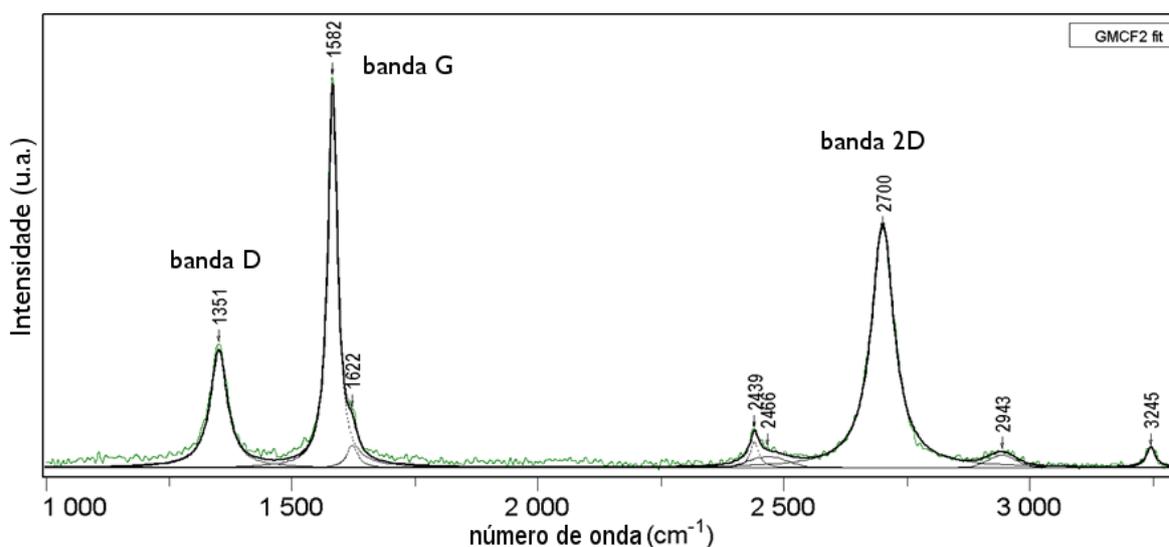


Figura 3-20: espectro Raman da grafite moída em meio aquoso com adição de agente surfatante

Por fim, em nenhuma das observações por TEM destas amostras (figura 3-21) se detetou a presença das estruturas de novelo. Tal como na amostra ralada, encontram-se placas sobrepostas finas e com poucas camadas (6 a 11) nas zonas limítrofes dos flocos, estando a espessura das placas compreendida entre 2,064 nm e 3,755 nm, correspondendo a distâncias interlamelares entre 0,344 nm e 0,341 nm; a amostra moída em meio aquoso com surfatante revelou-se a mais difícil de estabilizar e ligeiramente mais dispersa que as outras. As imagens SEM (Figuras 3-22) corroboram a existência de uma exfoliação mais evidente nas zonas periféricas dos flocos densos de grafite; no entanto, a morfologia é diferente da exfoliação feita com o cortador. É possível que se deva a diferenças como velocidade de exfoliação, plano de corte, e dinâmicas de fluido diferentes.

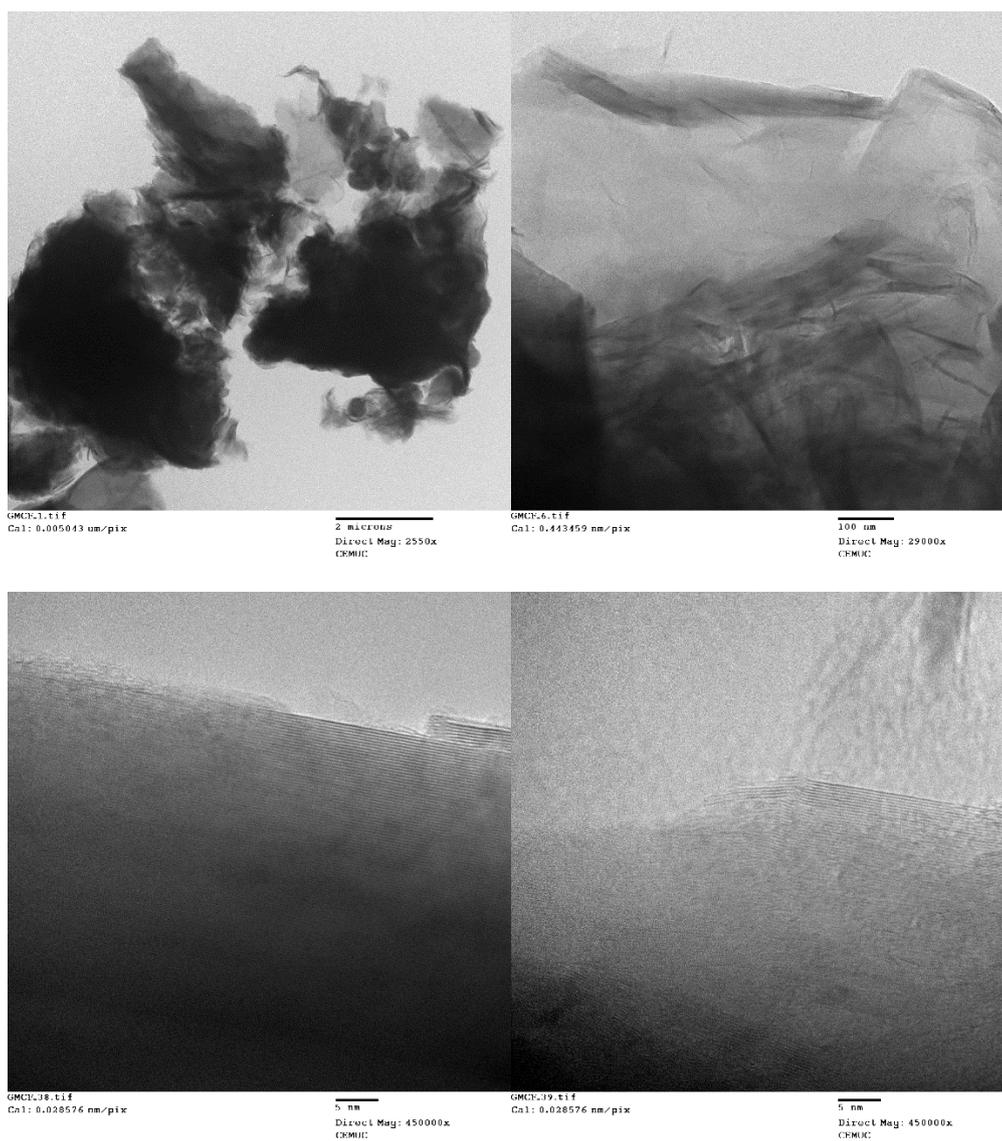


Figura 3-21: imagens TEM da grafite moída em meio aquoso

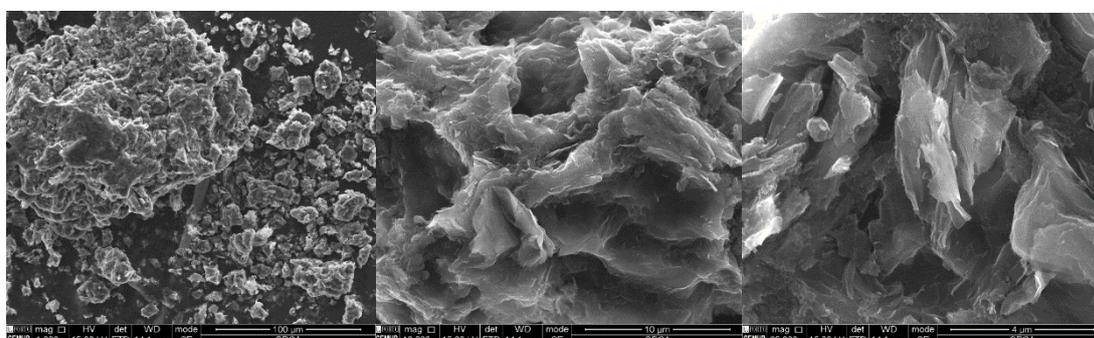


Figura 3-22: imagens SEM da grafite moída em meio aquoso

Nas duas próximas tabelas encontram-se sintetizados os resultados desta secção.

**Tabela 3-2: sintetização dos dados referentes à espectroscopia Raman das amostras**

<b>Amostra</b>	<b>Banda D</b>	<b>Banda G</b>	<b>Banda 2D</b>	$I_{2D}/I_G$	$I_D/I_G$	<b>Notas</b>
<b>Grafite</b>	1343	1573	2690	0,325	0,231	Possibilidade de GPAO; banda 2D simétrica
<b>GR</b>	1338	1568	2677	0,483	0,289	Deslocamento para a esquerda e aumento da intensidade da banda 2D; menos camadas
<b>GRE</b>	1344	1578	2695	0,398	0,576	Contrário ao esperado; D mais intenso; aumento defeitos; estruturas novelares
<b>GRO</b>	1335	1582	2764	0,151	1,679	Péssima qualidade; 2D desaparece; intensidade D superior a G; defeitos; carbono amorfo
<b>GROE</b>	1340	1575	2683	0,204	1,260	Melhoria vs GRO; surge 2D; D diminui
<b>GMS</b>	1532	1582	2699	0,637	0,427	2D aumenta/define; defeitos e reestruturação; mais parecido com grafeno monocamada
<b>GML</b>	1348	1578	2683	0,523	0,185	Melhores índices <i>overall</i>
<b>GMLS</b>	1351	1582	2700	0,683	0,308	Maior dispersão; interferência com exfoliação (não esperada); aumento intensidade 2D e D

Tabela 3-3: sintetização dos dados referentes às análises TEM e SEM das amostras

<b>Amostra</b>	<b>Espessura camada (nm)</b>	<b>Camadas</b>	<b>Distância interlamelar (nm)</b>	<b>Notas</b>
<b>GR</b>	2,775	8	0,347	Flocos ripados; placas grafeno nas zonas limítrofes
<b>GRE</b>	2,775	8	0,347	Estruturas de nanotubos de carbono; estrutura mais compacta
<b>GROE</b>	2,830	8	0,354	Zona oxidadas; flocos grandes e densos; alguns novelos; placas com defeitos, ondulantes, mal definidas
<b>GMS</b>	2,749 – 3,501	8 – 10	0,344 – 0,350	Placas finas sobrepostas; poucas camadas em zonas limítrofes
<b>GML/GMLS</b>	2,064 – 3,755	6 – 11	0,344 – 0,341	Semelhante a GMS; difícil estabilização

## CONCLUSÕES

Com este projeto, pretendeu-se desenvolver um método viável e seguro que pudesse ser levado a cabo numa escala industrial e que transformasse os elétrodos de grafite, resíduo industrial, em grafeno, matéria-prima.

Quanto ao resíduo de onde se partiu, conclui-se que este é uma grafite altamente ordenada com orientação preferencial, contrastando com a grafite comum de onde é feita sendo o seu processo de produção chave nesta melhoria de qualidade; assim, aquele que se julgava ser um resíduo sem grande valor é efetivamente uma matéria com bastante valor económico. Por outro lado, a alta qualidade do mesmo influenciou também os bons resultados obtidos neste trabalho.

Em relação ao material que foi ralado e explodido, pode-se concluir que:

- A explosão com recurso a ácido pícrico não potenciou a exfoliação da grafite da maneira desejada, de modo geral piorou a qualidade do material final; no entanto, conseguiu melhorar ligeiramente a qualidade da grafite ralada oxidada.
- A oxidação química é um passo desnecessário e prejudicial na produção de grafeno por métodos de exfoliação mecânica, pois retira muita qualidade ao material e afeta negativamente as características do mesmo.
- Este método não é muito eficiente na produção de grafeno multicamada, produzindo quantidades muito reduzidas e maioritariamente durante o primeiro passo do processo (ralador); no entanto, se limitarmos o processo apenas ao ralar da grafite, pode-se considerar que os resultados foram satisfatórios e de boa qualidade.
- É de notar a formação de estruturas novelares na estrutura resultante do processo de explosão, que poderão ser aglomerados de nanotubos de carbono.

- É possível que a falta de eficiência, principalmente no segundo passo (explosão), tenha a ver com as condições em que o ensaio foi efetuado, sendo interessante para estudos futuros tentar outro tipo de montagem, onde a onda de choque incida no pó com conformidade com a direção de corte privilegiada pelo material.

Quanto aos ensaios falhados de explosão de maciços, é prioritário investigar uma alternativa ao uso da pólvora ou usar um tipo de pólvora diferente, de maneira a que a explosão ocorra, para se poder analisar qual o efeito e eficiência desta exfoliação mecânica numa grafite não-ralada, e comparar com o caso da grafite ralada.

Por fim, no que diz respeito ao material maciço moído, entende-se que:

- Quer em seco quer em meio aquoso, o produto é de melhor qualidade qualquer que seja outro tipo de ensaios; em que a moagem em meio aquoso conduz aos melhores resultados.
- O detergente usado como surfatante cumpriu as suas funções, dispersando melhor os flocos de grafite; no entanto, é possível que também tenha interferido subtilmente na exfoliação, contribuindo para um ligeiro aumento de defeitos no grafeno, quando comparado com o resultante da mistura anterior em meio aquoso sem surfatante.
- Este método de exfoliação mecânica é similar ao ralar da grafite; no entanto, há diferenças na morfologia das amostras e topografia dos flocos. Esta variação deve-se provavelmente a vários fatores, tal como um processo ser automático e outro manual e logo a velocidades diferentes, haver diferentes comportamentos dos fluidos envolvidos, e a exfoliação ocorrer no caso da moagem segundo diversos planos de corte e não apenas num.
- Este processo, em meio aquoso, tem uma eficiência interessante e foi o mais bem-sucedido de todos os ensaios que foram efetuados.

Deste modo, e embora não se possa considerar nenhum destes processos desenvolvido o suficiente para aplicar diretamente à indústria, o uso de um moinho com lâminas rotativas em meio aquoso é um processo interessante e que merece mais estudo, por outro lado, há necessidade de fazer mais investigação sobre como sujeitar a grafite a explosões, seja esta ralada ou não. No entanto, são ambos, seguros e simples o suficiente para serem transpostos para uma escala industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boehm, H., Setton, R. e Stumpp, E. (1985). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. Report by a subgroup of the international committee for characterization and terminology of carbon and graphite on suggestions for rules for the nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Synthetic Metals*, 11(6), pp.363-371.
- Chen, Y., Luo, R., Li, S., Zhang, J., Li, H., Wang, X. e Zhang, J. (2011). Preparation of highly-expandable graphite using waste liquid propellants of nitric-27 S as one of intercalating agents. *New Carbon Materials*, 26 (6), pp. 465-469.
- Chen, J., Duan, M. e Chen, G. (2012). Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill. *Journal of Materials Chemistry*, 22(37), p.19625.
- Childres, I., Jauregui, L., Park, W., Cao, H. e Chen, Y. (2013). Raman spectroscopy of graphene and related materials. In: J. Jang, ed., *New Developments in Photon and Materials Research*, 1st ed. Binghamton, NY, USA: State University of New York.
- Del Rio-Castillo, A., Merino, C., Díez-Barra, E. e Vázquez, E. (2014). Selective suspension of single layer graphene mechanochemically exfoliated from carbon nanofibres. *Nano Res.*, 7(7), pp.963-972.
- Egerton, R. (2006). Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. *Choice Reviews Online*, 43(06).
- European Commission. (2011). *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Tackling the Challenges in Commodity Markets and on Raw Materials*. Brussels: European Commission.
- Ferrari, A., Meyer, J., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K., Roth, S. e Geim, A. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18).
- Gardiner, D., Graves, P. e Bowley, H. (1989). *Practical Raman spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag.
- Geng, J., Kong, B., Yang, S. e Jung, H. (2010). Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite. *Chemical Communications*, 46(28), p.5091.
- Hodkiewicz, J. (2010). Thermo Scientific Application Note AN52252: The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. *Folheto Informativo Thermo Fisher Scientific*.
- Hsu, P., Lin, T. e Tsai, I. (2014). Numerous single-layer graphene sheets prepared from natural graphite by non-chemical liquid-phase exfoliation. *Micro & Nano Letters*, 9(12), pp.922-926.
- Jameson, E. C. (2001). *Electrical discharge machining*. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers

- Jang, B. Z. e Zhamu, A. (2008). Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *Journal of Materials Science*, 43 (15), pp. 5092-5101.
- Jayasena, B. e Subbiah, S. (2011). A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes. *Nanoscale Res Lett*, 6(1), p.95.
- Kaniyoor, A., Imran Jafri, R., Arockiadoss, T. e Ramaprabhu, S. (2009). Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor. *Nanoscale*, 1(3), p.382.
- Kemin, S. e Huijuan, D. (2000). On lower-nitrogen expandable graphite. *Materials research bulletin*, 35 (3), pp. 425-430.
- Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Taylor, R., Röhr, J. e Peukert, W. (2010). Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. *Carbon*, 48(11), pp.3196-3204.
- León, V., Quintana, M., Herrero, M., Fierro, J., Hoz, A., Prato, M. e Vázquez, E. (2011). Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine. *Chemical Communications*, 47(39), p.10936.
- Li, C., Wang, T., Wu, Y., Ma, F., Zhao, G. e Hao, X. (2014). Fabrication of two-dimensional nanosheets via water freezing expansion exfoliation. *Nanotechnology*, 25(49), p.495302.
- Li, J., Yi, M., Shen, Z., Ma, S., Zhang, X. e Xing, Y. (2012). Experimental study on a designed jet cavitation device for producing two-dimensional nanosheets. *Sci. China Technol. Sci.*, 55(10), pp.2815-2819.
- Lin, L., Zheng, X., Zhang, S. e Allwood, D. (2014). Surface Energy Engineering in the Solvothermal Deoxidation of Graphene Oxide. *Adv. Mater. Interfaces*, 1(3).
- Li, M. e Jeong, Y. G. (2011). Poly (ethylene terephthalate)/exfoliated graphite nanocomposites with improved thermal stability, mechanical and electrical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (5), pp. 560-566.
- Ling, I. L. L. Q. W. e Kemin, S. (2008). Study on Preparation of Low Temperature Expandable Graphite by Nitric Acid and Sulfuric Acid [J]. *Non-Metallic Mines*, 3 p. 018.
- Martin, W. e Brocklehurst, J. (1964). The thermal expansion behaviour of pyrolytic graphite-bromine residue compounds. *Carbon*, 1(2), pp.133-141.
- McAllister, M., Li, J., Adamson, D., Schniepp, H., Abdala, A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D., Car, R., Prud'homme, R. e Aksay, I. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), pp.4396-4404.
- Novoselov, K. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), pp.666-669.
- Paton, K., Varrla, E., Backes, C., Smith, R., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O., King, P., Higgins, T., Barwich, S., May, P., Puczkarski, P., Ahmed, I., Moebius, M., Pettersson, H., Long, E., Coelho, J., O'Brien, S., McGuire, E., Sanchez, B., Duesberg, G., McEvoy, N., Pennycook, T., Downing,

- C., Crossley, A., Nicolosi, V. e Coleman, J. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials*, 13(6), pp.624-630.
- Poh, H., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z. e Pumera, M. (2012). Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, 4(11), p.3515.
- Polyakova (Stolyarova), E., Rim, K., Eom, D., Douglass, K., Opila, R., Heinz, T., Teplyakov, A. e Flynn, G. (2011). Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Graphene Films Prepared by Sonication-Assisted Dispersion. *ACS Nano*, 5(8), pp.6102-6108.
- Posudievsky, O., Khazieieva, O., Cherepanov, V., Koshechko, V. e Pokhodenko, V. (2013). High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(11).
- Pu, N., Wang, C., Sung, Y., Liu, Y. e Ger, M. (2009). Production of few-layer graphene by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation of graphite. *Materials Letters*, 63(23), pp.1987-1989.
- Punith Kumar, M., Nidhi, M. e Srivastava, C. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite to produce graphene using tetrasodium pyrophosphate. *RSC Adv.*, 5(32), pp.24846-24852.
- Sá, C. (2006). *Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento-SEM e microanálise por raios X*. Porto: CEMUP.
- Savoskin, M. V., Mochalin, V. N., Yaroshenko, A., Lazareva, N. I., Konstantinova, T. E., Barsukov, I. V. e Prokofiev, I. G. (2007). Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds. *Carbon*, 45 (14), pp. 2797-2800.
- Schlierf, A., Cha, K., Georg Schwab, M., Samori P. e Palermo, V. (2014). Exfoliation of graphene with an industrial dye: teaching an old dog new tricks. *2D Mater.*, 1(3), p.035006.
- Span, R. e Wagner, W. (1996). A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), p.1509.
- Štengl, V., Henych, J., Bludská, J., Ecorchard, P. e Kormunda, M. (2015). A green method of graphene preparation in an alkaline environment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, pp.65-71.
- Sun, G., Li, X., Qu, Y., Wang, X., Yan, H. e Zhang, Y. (2008). Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique. *Materials Letters*, 62(4-5), pp.703-706.
- Thirumal, V., Pandurangan, A., Jayavel, R., Venkatesh, K., Palani, N., Ragavan, R. e Ilangovan, R. (2015). Single pot electrochemical synthesis of functionalized and

- phosphorus doped graphene nanosheets for supercapacitor applications. *J Mater Sci: Mater Electron*, 26(8), pp.6319-6328.
- Uysal Unalan, I., Wan, C., Trabattoni, S., Piergiovanni, L. e Farris, S. (2015). Polysaccharide-assisted rapid exfoliation of graphite platelets into high quality water-dispersible graphene sheets. *RSC Adv.*, 5(34), pp.26482-26490.
- Varrla, E., Paton, K., Backes, C., Harvey, A., Smith, R., McCauley, J. e Coleman, J. (2014). Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale*, 6(20), pp.11810-11819.
- Waelder, G., Hollenstein, C., Demellayer, R., Perez, R. e Descoeurdes, A. (2006). Experimental characterization of electrical discharge machining plasmas. (CRPP-CONF-2006-045)
- Wang, C., Zhan, L., Qiao, W. e Ling, L. (2011). Preparation of graphene nanosheets through detonation. *New Carbon Materials*, 26 (1), pp. 21-25.
- Wang, X., Wen, X., Liu, Z., Tan, Y., Yuan, Y. e Zhang, P. (2012). Rapid and efficient synthesis of soluble graphene nanosheets using N-methyl-p-aminophenol sulfate as a reducing agent. *Nanotechnology*, 23 (48), p. 485604.
- Wei, X., Liu, L., Zhang, J., Shi, J. e Guo, Q. (2007). A Novel Way to Fabricate Expanded Graphite and the Performance for its flexible Graphite. *Journal of Materials Engineering*, p. 1.
- White, R. (1990). *Chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and its applications*. New York: M. Dekker.
- Xiu-Yun, C. (2013). Graphene-like nanosheets synthesized by natural flaky graphite in Shandong, China. *International Nano Letters*, 3 (1), pp. 1-5.
- Yao, Y., Lin, Z., Li, Z., Song, X., Moon, K. e Wong, C. (2012). Large-scale production of two-dimensional nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27), p.13494.
- Yi, M. e Shen, Z. (2014). Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene. *Carbon*, 78, pp.622-626.
- Yi, M. e Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A*, 3(22), pp.11700-11715.
- Zhamu, A. e Jang, B. Z. (2009). *Environmentally benign chemical oxidation method of producing graphite intercalation compound, exfoliated graphite, and nano-scaled graphene platelets*, United States Patent US 2009/0028778 A1.
- Zhamu, A., Shi, J., Guo, J. e Jang, B. Z. (2012). *Low-temperature method of producing nano-scaled graphene platelets and their nanocomposites*, United States Patent US 8,132,746 B2.
- Zhamu, A., Shi, J., Jang, J. e Jang, B. Z. (2009). *Method for producing ultra-thin nano-scaled graphene platelets*, United States Patent US 2009/0022649 A1.
- Zhang, X., Heinonen, S. e Levänen, E. (2014). Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis. *RSC Adv.*, 4(105), pp.61137-61152.

Zhao, W., Fang, M., Wu, F., Wu, H., Wang, L. e Chen, G. (2010). Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), p.5817.

## APÊNDICE A – REATOR DE DETONAÇÃO E MONTAGEM

