



**Ensino Médio com Habilitação Profissional de
TÉCNICO EM QUÍMICA**

Carolina Gabriele Capellaço da Silva

Eduarda Vitti Camargo

Gabriel Matheus Chinotti Batista da Silva

Gustavo Paiuta

Raul Tessaroto Bertolla

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Piracicaba – SP

2024

Carolina Gabriele Capellaço da Silva
Eduarda Vitti Camargo
Gabriel Matheus Chinotti Batista da Silva
Gustavo Paiuta
Raul Tessaroto Bertolla

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Técnico em Química da escola ETEC Cel. Fernando Febeliano da Costa, orientado pela professora Ana Paula Jacobasso, como requisito parcial para a obtenção do título de Técnico em Química.

Piracicaba – SP

2024

Carolina Gabriele Capellaço da Silva
Eduarda Vitti Camargo
Gabriel Matheus Chinotti Batista da Silva
Gustavo Paiuta
Raul Tessaroto Bertolla

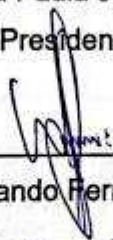
SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Técnico em Química da escola ETEC Cel. Fernando Febeliano da Costa, orientado pela professora Ana Paula Jacobasso, como requisito parcial para a obtenção do título de Técnico em Química.

APROVAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Ana Paula Jacobasso
Coordenadora da Área e Presidente da Banca Examinadora



Prof. Wagner Fernando Ferreira – Examinador



Prof. Ulisses Rosa – Examinador

Piracicaba – SP

2024

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os professores que durante os três anos de curso vêm nos preparando para o momento de conclusão, e, em especial à nossa orientadora Ana Paula Jacobasso, por todo o suporte e atenção, sem ela, este trabalho não seria possível.

Agradecemos também, ao professor Wagner Fernando Ferreira, por nos auxiliar durante o projeto em vários momentos importantes para que nosso trabalho fosse bem sucedido e ao técnico de laboratório André Luís Cera, pela ajuda no desenvolvimento da parte prática de nosso projeto e por todas as dicas sobre como desenvolver melhor a síntese.

Por fim, dedicamos uma parte dos agradecimentos para o ex-aluno Vinícius Leonardo de Souza e para o Instituto de Química de São Carlos, por nos auxiliar quanto à caracterização das amostras obtidas em nosso trabalho, parte fundamental para a conclusão deste.

"O conhecimento de cada verdade é algo que vale a pena em si mesmo, mesmo aquelas verdades que parecem em nada relacionadas ao uso cotidiano; vimos que todas as verdades, pelo menos aquelas que conseguimos compreender, estão de tal modo ligadas entre si, que não podemos considerar nenhuma delas totalmente inútil sem alguma imprudência." (Leonhard Paul Euler)

RESUMO

Este estudo teve como objetivo a síntese de óxido de grafeno a partir de grafite extraído de pilhas de zinco-carbono, utilizando o método de Hummers modificado. A escolha desse método foi fundamentada por sua segurança e eficiência em relação a outras técnicas, como o método de Staudenmaier. Foram conduzidas duas sínteses distintas, nas quais variaram-se as quantidades de reagentes, incluindo grafite, permanganato de potássio e nitrato de sódio, com o intuito de avaliar o rendimento do óxido de grafeno. As amostras obtidas passaram por um tratamento ultrassônico, favorecendo a esfoliação das camadas de grafeno. Posteriormente, as análises obtidas foram caracterizadas utilizando o método de difração de raios-x, assim, verificando-se a produção de óxido de grafeno. Os resultados demonstraram que o método de Hummers modificado é uma alternativa eficaz e viável para a produção laboratorial de óxido de grafeno. A importância do estudo se dá pelas diversas aplicações do grafeno e seus derivados, em diversas áreas, como a medicina, engenharia química e mecânica, entre outras. Além disso, o estudo comprova a eficiência e viabilidade da produção do óxido de grafeno em escala laboratorial.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Método de Hummers; Grafite; Pilhas.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize graphene oxide from graphite extracted from zinc-carbon batteries using the modified Hummers' method. This method was chosen due to its safety and efficiency compared to other techniques, such as the Staudenmaier method. Two distinct syntheses were conducted, varying the amounts of reagents, including graphite, potassium permanganate, and sodium nitrate, with the goal of having two different samples to analyze. The obtained samples underwent ultrasonic treatment to promote the exfoliation of graphene layers. Subsequently, the graphene oxide was characterized using the x-ray diffraction technique, which showed the production of graphene oxide. The results demonstrated that the modified Hummers' method is an effective and viable alternative for laboratory-scale production of graphene oxide. The significance of the study lies in the diverse applications of graphene and its derivatives in various areas, such as, medicine, chemistry engineering, mechanical engineering, among others. Besides that, this project proves the efficiency and viability of the production of graphene oxide in laboratory-scale.

Key words: Graphene oxide; Hummers' method; Graphite; Batteries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Materiais de carbono estudados antes do grafeno: (a) Composto intercalado de grafite; (b) Fulereo; (c) Grafite e (d) Nanotubo de carbono	12
Figura 2. Estruturas do grafeno e derivadas, (a) grafeno monocamada (b) grafeno multicamada (c) óxido de grafeno (d) óxido de grafeno reduzido.....	13
Figura 3. Difratoograma NaCl, estrutura cristalina.	16
Figura 4. Difratoograma de PET (Polietileno Tereftalato), estrutura amorfa.....	16
Figura 5. Esquema geral do espalhamento de luz. Adaptada de:	18
Figura 6. Representação do processo de oxidação do grafite, para a formação de óxido de grafite, seguido da esfoliação para a formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para a formação do óxido de grafeno reduzido	19
Figura 7. Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno.....	20
Figura 8. Pilha de zinco-carbono.....	21
Figura 9. Ilustração de uma pilha alcalina comercial de MnO ₂ /Zn. O cátodo é um cilindro de dióxido de manganês (MnO ₂) com um coletor de corrente feito de aço revestido de níquel ou tinta à base de grafite. Dentro do cátodo, há um casulo ou separador contendo cimento de zinco (Zn). A pilha possui um reservatório para eletrólito na parte superior.	24
Figura 10. Representação dos componentes de uma pilha comum contendo eletrodo de grafite.....	25
Figura 11. Fluxograma da síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.	28
Figura 12. Moléculas de grafeno com circuitos de chip.....	29
Figura 13. Difratoograma comparativo entre as duas amostras obtidas e padrão de grafite.	35
Figura 14. Difratoograma da amostra I.....	36
Figura 15. Padrão de DRX de grafite (Gr), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO).....	36
Figura 16. Difratoograma da amostra II.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados do método realizado.....	27
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Grau Celsius
cm	centímetro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EPI	Equipamento de Proteção Individual
ETEC	Escola Técnica Estadual
FATEC	Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo
g	grama
GPa	gigapascal
IBM	International Business Machines Corporation
kHz	quilohertz
L	litro
mL	mililitro
OG	Óxido de Grafeno
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
PET	Polietileno Tereftalato
S/cm	siemens por centímetro
TPa	terapascal
V	volts
W/mK	watt por metro kelvin
Wh/kg	watt-hora por quilograma

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Justificativa	13
1.2. Problema de Pesquisa.....	14
1.3. Hipóteses.....	14
1.4. Objetivo Geral	14
1.5. Objetivos específicos	14
2. DESENVOLVIMENTO	15
2.1. Fundamentação Teórica	15
2.1.1. Difração de raios X (DRX)	15
2.1.2. Efeito Raman	17
2.1.3. Espectroscopia Raman	17
2.1.4. Óxido de Grafeno.....	18
2.1.5. Óxido de Grafeno Reduzido	20
2.1.6. Pilha zinco-carbono	21
2.1.7. Pilha Alcalina	22
2.1.8. Remoção do Grafite de Pilhas	24
2.1.9. Descarte de Pilhas.....	25
2.1.10. Método de Hummers	26
2.1.11. Futuro do Grafeno.....	28
3. METODOLOGIA	31
3.1. Materiais e Reagentes	31
3.2. Procedimentos	31
3.2.1. Síntese da amostra I.....	32
3.2.2. Síntese da amostra II.....	33
3.2.3. Banho Ultrassônico.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Diferenciação do grafite das amostras analisadas	35
4.2. Identificação da amostra I	36
4.3. Identificação da amostra II	37
5. CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

Descoberto em meados de 2004 pelos pesquisadores russos Andre Geim e Konstantin Novoselov, o grafeno é uma das formas alotrópicas conhecidas do elemento carbono (C), assim como o grafite, o diamante, o fulereno e os chamados nanotubos de carbono, cada estrutura com suas devidas peculiaridades.

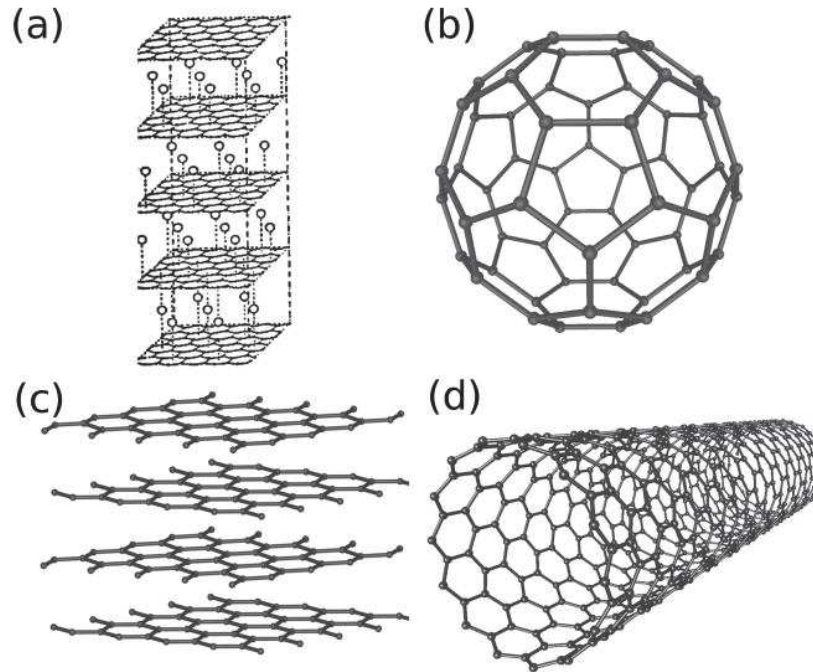


Figura 1. Materiais de carbono estudados antes do grafeno: (a) Composto intercalado de grafite; (b) Fulereno; (c) Grafite e (d) Nanotubo de carbono. (CASTRO, 2015)

O grafeno, por sua vez, apresenta uma estrutura bidimensional de átomos de carbono organizados em diversos hexágonos. Além disso, foi uma grande descoberta da ciência moderna, tão significativa que rendeu aos dois pesquisadores russos o Prêmio Nobel de Física em 2010, e desde então, cientistas do mundo todo buscam compreender tal estrutura. Toda essa importância se dá devido as características únicas apresentadas pelo grafeno, como por exemplo, sua condutividade elétrica, podendo chegar em até 2.109 S/cm (siemens por centímetro) (ARAUJO, 2022), sua alta condutividade térmica em temperatura ambiente, sendo de aproximadamente 5300 W/mK (watt por metro kelvin) (BALANDIN et al., 2008), além do maior módulo de Young existente, cerca de 1 TPa (terapascal) e uma das maiores resistências mecânicas, com valor de 130 GPa (gigapascal). (WEI; KIVIOJA, 2013)

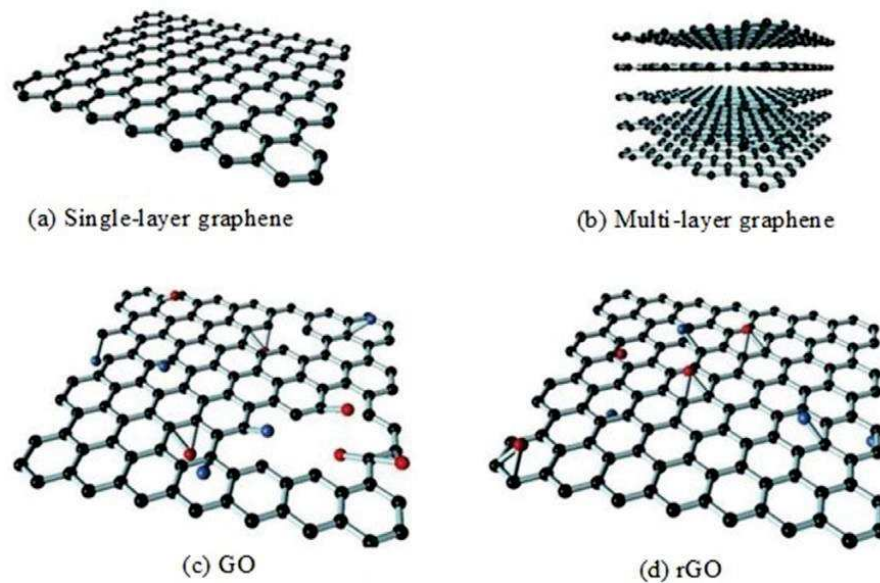


Figura 2. Estruturas do grafeno e derivadas, (a) grafeno monocamada (b) grafeno multicamada (c) óxido de grafeno (d) óxido de grafeno reduzido. (SAKIB et al., 2020)

Porém, de acordo com Costa et al. (2021), o grafeno monocamada não é comumente empregado devido ao baixo rendimento em sua fabricação, logo suas formas em óxido se sobressaem, mantendo certa paridade no quesito de propriedades físicas.

No âmbito de aplicações práticas do grafeno e seus óxidos, o foco mundial tem sido capacitar os novos componentes elétricos aos benefícios da estrutura, visando sua utilização em sensores, condutores transparentes, eletrodos flexíveis para células fotovoltaicas e diversos outros constituintes de circuitos elétricos. (SOLDANO et al., 2010 apud CAMARGOS; SEMMER; DA SILVA, 2017)

Diante desse exposto, faz-se necessário estudos mais aprofundados sobre esse tema.

1.1. Justificativa

Como citado anteriormente, as propriedades do grafeno são fascinantes, o suficiente para remoldar a tecnologia mundial, com o aumento da eficiência de painéis solares, nanocompósitos baseados em grafeno (SAKIB et al., 2020), e outras aplicações já comentadas. Logo, o desenvolvimento de métodos para sua sintetização é de extremo interesse para a sociedade.

1.2. Problema de Pesquisa

Considerando todas as dificuldades em realizar a síntese do OG (óxido de grafeno), é possível que este processo seja efetuado com eletrodos de grafite provenientes de pilhas que se tornariam lixo eletrônico?

1.3. Hipóteses

Em meio as opções que nos cabem, consideramos provisoriamente como mais vantajoso o método de Hummers e Hoffman para a síntese do OG. Este pensamento surge devido a uma análise minuciosa da proposta apresentada por Oliveira, Poletto e Severo (2018).

1.4. Objetivo Geral

No decorrer deste trabalho de conclusão de curso, temos como objetivo principal sintetizar o OG para entender a viabilidade de sua produção em larga escala.

1.5. Objetivos específicos

- Analisar a teoria do método a ser utilizado;
- Realizar a síntese do OG;
- Caracterizar as amostras obtidas;
- Concluir a viabilidade.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Difração de raios X (DRX)

Apoiado nos estudos do físico alemão Wilhelm Röntgen, responsável pela descoberta dos raios-X e nos estudos de Paul Peter Ewald acerca dos cristais, o também físico alemão Max Von Laue, na década de 1910, desenvolveu sua pesquisa acerca da difração desses raios em estruturas cristalinas, obtendo o primeiro diagrama de difração em 1912, utilizando o sulfato de cobre. (BLEICHER; SASAKI, 2000)

A descoberta de Laue aconteceu por conta de uma epifania em meio à uma discussão sobre o assunto com Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre os cristais. Laue sabia que o comprimento de ondas nos experimentos de Röntgen era da ordem de 10^{-8} e ao estudar o modelo cristalino proposto por Ewald, no qual os cristais consistiam em pequenos osciladores com distâncias da mesma ordem, notou que uma estrutura cristalina serviria como uma grade ideal para a DRX. Esse experimento rendeu ao físico Laue o prêmio Nobel de Física do ano de 1912. (BLEICHER; SASAKI, 2000)

O raio X é uma forma de radiação entre os raios gama e ultravioleta (NAPOLITANO et al., 2007), e, ao atingir algum material, seus elétrons são forçados a oscilar devido ao campo elétrico da radiação incidente, dessa forma, espalhando-se em todas as direções, e quando o comprimento de onda dessa radiação espalhada for o mesmo da radiação incidente, tem-se o espalhamento elástico (fenômeno físico que ocorre quando o comprimento de ondas da radiação segue inalterado após uma mudança em sua trajetória) (XAVIER, 2023). A partir do estudo do espalhamento elástico dos raios X em estruturas cristalinas, o físico australiano William Lawrence Bragg, juntamente ao seu pai William Henry Bragg, deduz em 1913, a equação que ficaria conhecida como Lei de Bragg, na qual d_{hkl} é a distância entre os planos hkl , θ (Theta) é o ângulo de incidência e λ (Lambda) é comprimento de onda do feixe, tendo-se a seguinte equação: (NAPOLITANO et al., 2007)

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = \lambda$$

A espectroscopia por DRX é empregada para analisar as estruturas a nível atômico, de forma a descobrir e estudar sua estrutura (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Ao se utilizar de um espectroscópio DRX, a leitura feita pelo equipamento é apresentada em um difratograma, picos que são calculados utilizando a Lei de Bragg, e, quanto mais cristalina for a estrutura do analito, melhor definidos serão esses picos, ou seja, mais finos e pontiagudos, e o contrário também acontece, quanto menos cristalina for a estrutura (amorfa), menos bem definidos serão os picos, ou seja, mais largos. A construção do difratograma é feita a partir do padrão de difração, o qual é único para cada cristal, dessa forma, é possível descobrir a composição de diferentes materiais (BLEICHER; SASAKI. 2000). Para feitos de demonstração, segue um difratograma de uma estrutura cristalina e outro de uma estrutura amorfa:

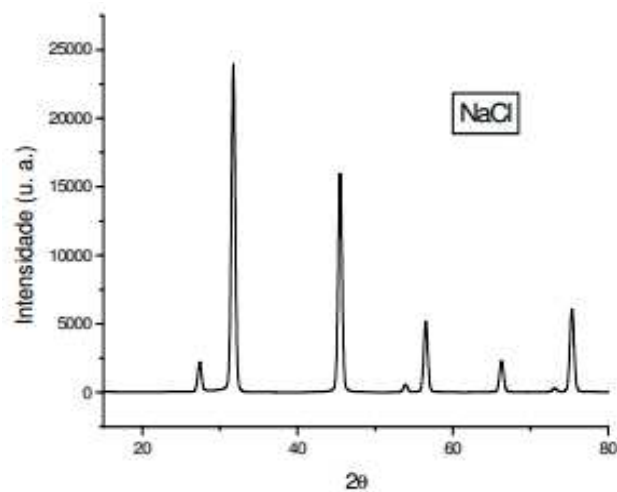


Figura 3. Difratograma NaCl, estrutura cristalina. (BLEICHER; SASAKI, 2000)

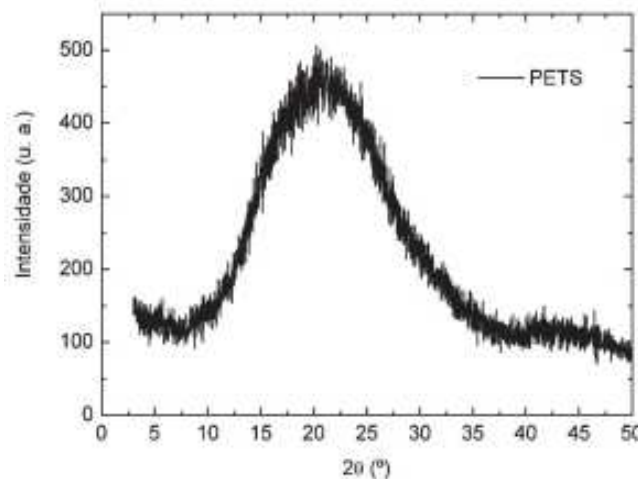


Figura 4. Difratograma de PET (Polietileno Tereftalato), estrutura amorfa. (COELHO et al., 2007)

2.1.2. Efeito Raman

Na década de 1920, Arthur Holly Compton, após experiências envolvendo radiação gama, descobriu ser possível explicar o espalhamento inelástico de radiação eletromagnética como a consequência da interação de um fóton com um elétron livre, que resulta no aumento do comprimento de onda (diminuição da energia) do fóton, conclusão conhecida atualmente como efeito Compton. (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2000)

Segundo Faria, Santos e Gonçalves (1997), após a descoberta de Compton, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, supôs que este mesmo fenômeno também poderia ocorrer para o espectro óptico, de modo que a luz visível, após interagir com a matéria, sofra uma variação na energia. Diferentemente do efeito Compton, em que esta variação se deve a uma transferência de momento para os elétrons, no efeito Raman a diferença entre a energia incidente e energia final depende da presença de níveis vibrônicos apropriados, envolvendo simultaneamente padrões eletrônicos e vibracionais da partícula.

No efeito Raman, também conhecido como espalhamento Raman, o espalhamento da luz acontece de maneira inelástica, de forma que a radiação eletromagnética se comunica com a matéria através do campo elétrico (propriedade do espaço de ação mediadora da interação elétrica), a conduzindo para um estado virtual (partículas sem existência real, sendo criadas e destruídas durante interações). Neste estado, a partícula pode então retornar a um estado vibrônico original, chamado de espalhamento Rayleigh ou elástico, porém, pode também ir para um estado novo de maior ou menor energia, sendo este o espalhamento Raman, que resultou na conquista do Prêmio Nobel de Física em 1930 para o físico. (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997)

2.1.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método analítico onde se utiliza uma fonte monocromática de luz que, quando atingir o analito, se espalha, resultando em espalhamentos elásticos e inelásticos, porém, apenas este é de interesse para a análise, devido a diferença entre energia inicial e final. Importante citar que cada material possui um padrão de deslocamento energético para a luz incidente e espalhada, conhecido como Fingerprint. (UNIVERSADE DE SÃO PAULO, [201-?])

Durante a análise, um feixe laser é empregado para incidir sobre certa área do objeto de estudo, após incidir, é espalhado de ambas as formas citadas, mas apenas uma pequena parcela espalhada sofre alteração em seu comprimento de onda. A variação de intensidade de energia entre a luz incidente e a espalhada corresponde à energia com que a matéria presente na parcela estudada está vibrando, e possibilita obter informações sobre a geometria molecular, sobre como as espécies constituintes interagem entre si e com o ambiente, entre outras funções. (FARIA, 2011)

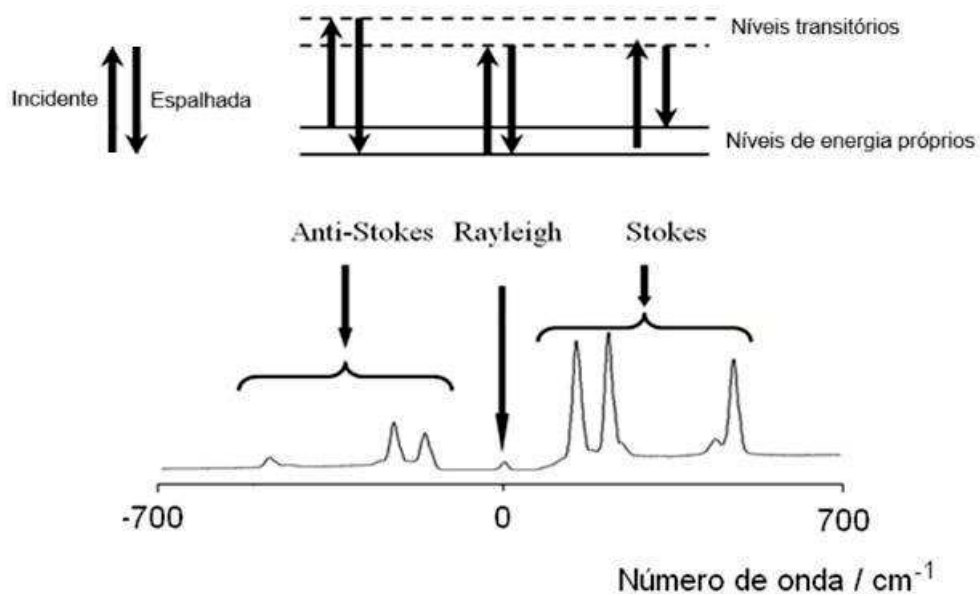


Figura 5. Esquema geral do espalhamento de luz. Adaptada de: (FARIA, 2011)

Para interpretar a relação entre energia e comprimento de onda mais facilmente, cientistas optam por utilizar número de onda como unidade, já que tal unidade é diretamente proporcional à energia. Além disso, utilizando o número de onda ($\bar{\nu}$), comprimento de onda (λ), frequência (ν) e a velocidade da luz (c), estabelece-se as seguintes relações: (BARBOSA, 2007)

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad \nu Hz = \bar{\nu}c = \frac{c (cm/s)}{\lambda(cm)}$$

2.1.4. Óxido de Grafeno

As amostras de grafeno vêm sendo produzidas, a partir de métodos de microesfoliação química, de microesfoliação mecânica e deposição química a vapor do grafite. (JESUS et al., 2012)

Dentre os métodos conhecidos para produção de grafeno, o mais popular é a esfoliação química do grafite usada para a produção de OG (MEHL et al., 2014). A esfoliação química do grafite é feita com o uso de oxidantes fortes no espaço entre as camadas, onde ocorre a oxidação inicial do grafite para OG, e em seguida o óxido de grafite é esfoliado para o OG, e posteriormente ocorre o processo de redução, obtendo o OGR (óxido de grafeno reduzido). (SALLES et al., 2021; JESUS et al., 2012; BARROS, 2022)

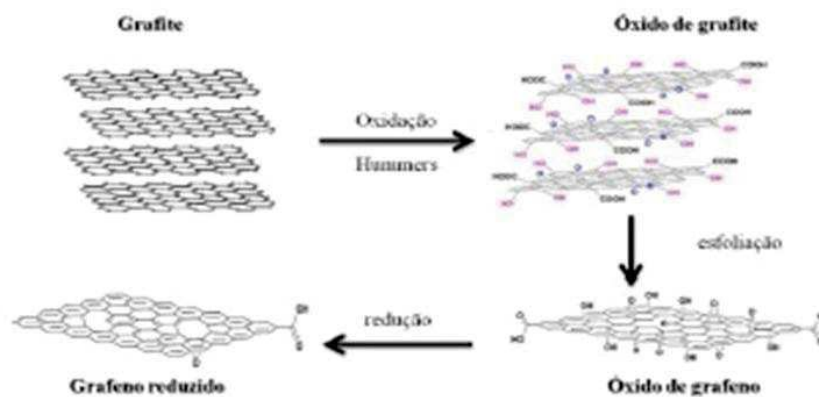


Figura 6. Representação do processo de oxidação do grafite, para a formação de óxido de grafite, seguido da esfoliação para a formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para a formação do óxido de grafeno reduzido. (FARIA et al., 2017)

O OG é um material bidimensional que é derivado do grafeno, é constituído por estruturas gráficas juntamente com uma camada de grafeno onde sua cadeia carbônica está ligada a grupos funcionais oxigenados como OH (hidroxila), C=O (carbonila) e os grupos COOH (carboxílicos), alterando significativamente as ligações de Van der Waals, conferindo ao OG propriedades de hidrofiliçidade, dispersibilidade e compatibilidade com várias matrizes poliméricas (BARROS, 2022). Este caráter hidrofílico permite que este óxido seja disperso em vários solventes orgânicos, como a água. Além disto, esses grupos funcionais também resultam no aumento do espaçamento interlamelar, ocasionando também uma alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados do grafeno, de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica). (SALLES et al., 2021; ZANCANARO et al., 2022; JESUS et al., 2012)

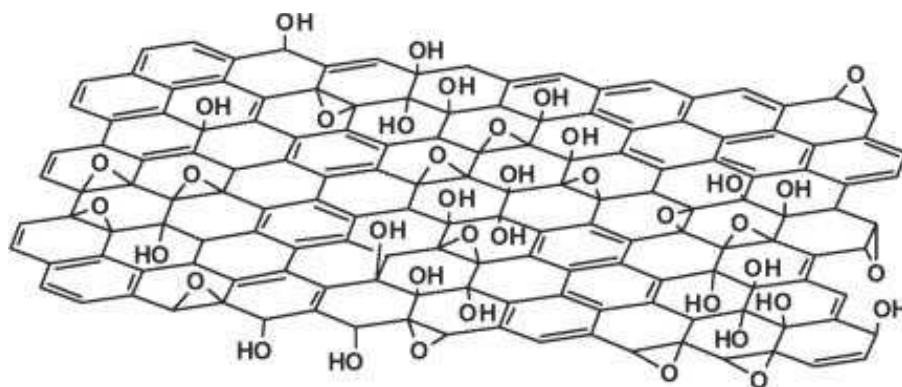


Figura 7. Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno. (DREYER et al., 2010)

2.1.5. Óxido de Grafeno Reduzido

As rotas de obtenção do OGR mais utilizadas são: redução térmica e redução química. Na redução química são usados agentes redutores, como hidrazina, borohidreto de sódio, compostos contendo enxofre, ácido ascórbico e vitamina C e na redução térmica, utiliza-se apenas temperatura como o agente redutor, tornando este método, barato e rápido. (MARASCHIN, 2016)

O OGR pode apresentar alguns defeitos, mas quando reduzido termicamente pode adquirir uma pequena semelhança com o grafeno puro, o tornando altamente adequado para usos que necessitam de uma grande quantidade de nanomaterial e aplicações nanoeletrônicas. (CHUA; SOFER; PUMERA, 2012)

De acordo com Bagri (2010), o percentual de oxigênio que permanece no OGR é dependente da concentração inicial de oxigênio do OG, a proporção de grupos hidroxila/epóxi e a temperatura de redução. (MARASCHIN, 2016)

Os grupos funcionais oxigenados presentes no OG, fornece ao composto grande estabilidade em suas folhas, o que pode melhorar a distribuição de nanocompósitos, também alteram as ligações de Van der Waals entre as camadas do óxido, dando características isolantes, com uma condutividade variável e uma instabilidade térmica quando elevado a altas temperaturas. Por isso, muitas vezes é necessário fazer a retirada total ou parcial desses grupos funcionais, para a recuperação de algumas propriedades do grafeno, como a restauração das redes sp². e a melhora de sua condutividade elétrica, o tornando em OGR. (BARROS, 2022; AGARWAL; ZETTERLUND, 2021)

2.1.6. Pilha zinco-carbono

De acordo com Vieira et al. (2013), a pilha é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica por meio de uma reação de oxirredução, fornecendo uma fonte portátil de energia com amplo uso em vários produtos eletroeletrônicos. Além disso, as pilhas primárias são desenvolvidas para serem usadas apenas uma vez, até que os materiais que geram a corrente elétrica se esgotem. A pilha de zinco-carbono (Zn-C), conhecida como pilha seca ou de Leclanché, é a mais comum entre as pilhas primárias.

Além do formato cilíndrico, as pilhas também podem ser fabricadas em formato de paralelepípedo, com ambos os polos localizados em uma das faces. Neste design, os terminais têm um formato diferente e são posicionados para acomodar um sistema de ligação por pressão. (GOMES, [s.d.]

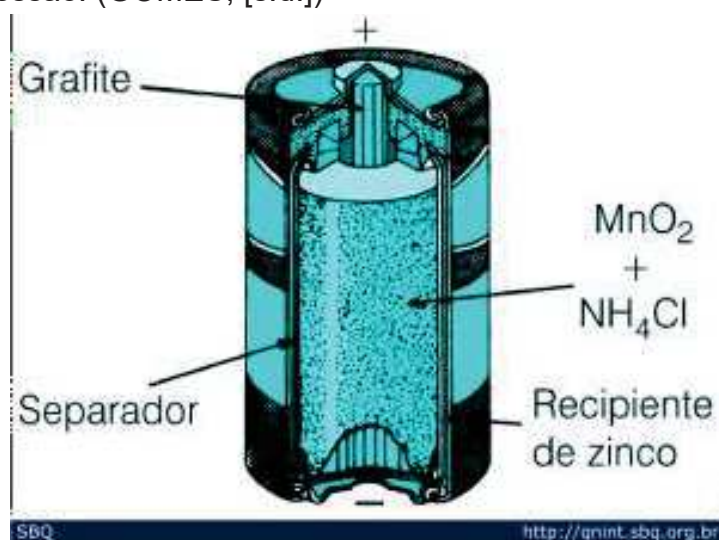
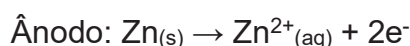
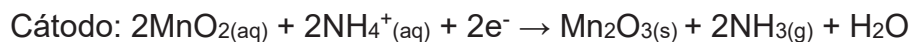


Figura 8. Pilha de zinco-carbono. (GOMES, [s.d.]

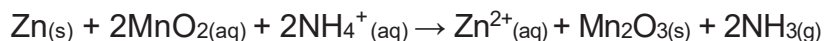
De acordo com Jennifer Fogaça (2018), a pilha é essencialmente constituída por uma carcaça de zinco, separada dos outros componentes por um papel poroso. O zinco atua como o polo negativo ou ânodo, onde ocorre sua oxidação pela seguinte semirreação:



O cátodo, que é uma barra de grafita envolvida por dióxido de manganês (MnO_2), carvão em pó (C), e uma pasta úmida contendo cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de zinco (ZnCl_2) e água (H_2O), funciona como o polo positivo. O dióxido de manganês é reduzido a trióxido de manganês (Mn_2O_3), conforme a semirreação: (FOGAÇA, 2018)



A pasta úmida desempenha o papel de ponte salina, facilitando a migração dos ânions hidroxila (OH^-) da grafita para o zinco. A reação global da pilha é representada pela seguinte equação: (FOGAÇA, 2018)



Segundo Câmara et al. (2011), para melhorar as propriedades mecânicas do ânodo de zinco em pilhas, são adicionados chumbo e cádmio. Além disso, utiliza-se o mercúrio para formar um amálgama com o zinco, reduzindo a corrosão e evitando a produção de gases, como o hidrogênio, o que ajuda a manter o desempenho e a segurança da pilha, prevenindo problemas como vazamentos e explosões. O mercúrio atua como inibidor de corrosão. Durante a descarga das pilhas de zinco-carbono (Zn-C), que operam com uma voltagem de +1,50 V (volt) a 25 °C (graus Celsius), ocorrem reações complexas ainda não totalmente compreendidas. Um problema significativo dessas pilhas é a ocorrência de reações paralelas durante o armazenamento e nos períodos de inatividade, podendo causar vazamentos. Uma reação comum é a corrosão do ânodo de zinco pelo íon NH_4^+ .

2.1.7. Pilha Alcalina

Com o surgimento da indústria eletroeletrônica na segunda metade do século XX, surgiram dispositivos que exigiam pilhas com maior capacidade de armazenamento de energia, uma limitação das pilhas de Leclanché. Nos anos 1950, Lewis Urry (1927-2004) desenvolveu a tecnologia das pilhas alcalinas. Essas pilhas foram lançadas no mercado no início da década de 1960 e rapidamente se tornaram líderes globais no segmento de pilhas primárias. A produção de pilhas alcalinas começou no Brasil em 1978. (CÂMARA et al., 2011)

No artigo de Matsubara et al. (2007), é discutido que pilhas alcalinas utilizam uma solução concentrada de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito. A reação de célula nessas pilhas ocorre da seguinte forma: $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{MnO}(\text{OH})$, com uma faixa de tensão de descarga de 1,5 a 0,9 V. Durante o processo de descarga, ocorre a formação de ZnO ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$) e a redução do Mn^{4+} para Mn^{3+} devido à inserção de prótons no dióxido de manganês, H_xMnO_2 .

Pesquisas recentes indicam que o mecanismo de descarga das pilhas alcalinas envolve a inserção de Zn no cátodo de MnO_2 . Quando a descarga implica na

transferência de mais de 0,5 mol de elétrons, há uma troca iônica entre cátions, levando à formação do composto $ZnMn_2O_4$. Esse tipo de troca catiônica também é observado em eletrodos de hidróxido de níquel em meio alcalino. Durante a descarga, os prótons previamente inseridos no MnO_2 migram para o eletrólito, enquanto íons Zn^{2+} do eletrólito são incorporados ao MnO_2 . Esse fenômeno ocorre durante a polarização do eletrodo. Para descargas que envolvem mais de um elétron, o mecanismo de reação no cátodo resulta na formação de $Mn(OH)_2$. Se a tensão da descarga atinge valores entre 1,1 e 1,0 V, a reação de inserção torna-se reversível, permitindo que a pilha alcalina opere como uma bateria recarregável, ou seja, uma bateria secundária. (MATSUBARA et al., 2007)

De acordo com Câmara et al. (2011), as primeiras formulações das pilhas alcalinas tinham mais mercúrio do que as pilhas Zn-C. Antes de 1989, algumas pilhas alcalinas continham mais de 1% de mercúrio por massa. A partir de 1990, grandes fabricantes começaram a produzir versões com menos de 0,025% de mercúrio. Além do mercúrio, outras substâncias como chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu) e cromo (Cr) são encontradas como impurezas no dióxido de manganês (MnO_2) ou adicionadas para melhorar a eficiência da pilha. Elementos como arsênio (As), cobalto (Co), tálio (Tl) e silício (Si) também podem estar presentes em pequenas quantidades nas pilhas alcalinas.

Do ponto de vista tecnológico, a pilha alcalina se destaca devido a várias razões significativas. Em comparação com outras baterias primárias não recarregáveis, ela tem um impacto ambiental reduzido, o que a torna uma opção mais sustentável. Além disso, oferece uma alta capacidade de descarga, o que a torna eficaz para alimentar uma ampla gama de dispositivos. A perda mínima de carga durante o armazenamento é outra vantagem crucial, assegurando que a energia armazenada seja preservada por longos períodos sem degradação significativa. (MATSUBARA et al., 2007)

A versatilidade em termos de tamanhos e formatos disponíveis é outro fator chave das pilhas alcalinas, que vão desde modelos cilíndricos convencionais até pequenas pilhas de botão, adaptando-se assim às necessidades específicas de várias aplicações eletrônicas e dispositivos portáteis. (LEROY MERLIN, 2023)

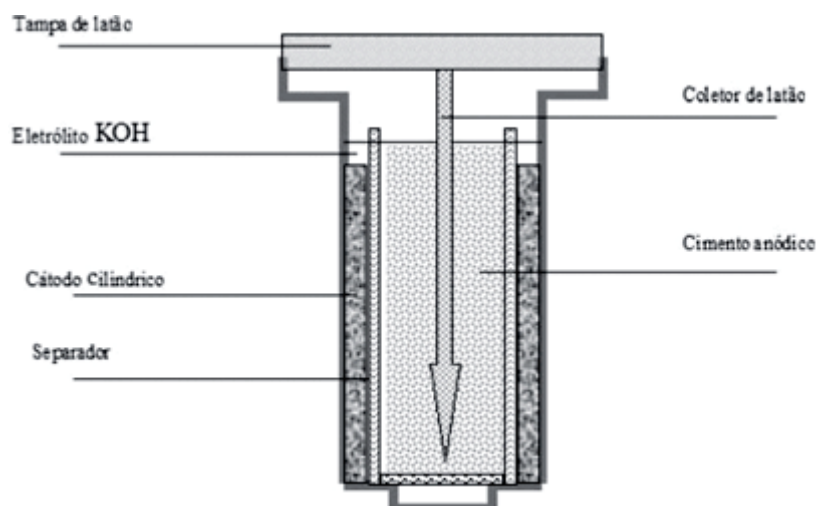


Figura 9. Ilustração de uma pilha alcalina comercial de MnO_2/Zn . O cátodo é um cilindro de dióxido de manganês (MnO_2) com um coletor de corrente feito de aço revestido de níquel ou tinta à base de grafite. Dentro do cátodo, há um casulo ou separador contendo cimento de zinco (Zn). A pilha possui um reservatório para eletrólito na parte superior. (MATSUBARA et al., 2007)

No Brasil, aproximadamente 1 bilhão de pilhas alcalinas e Zn-C são consumidas anualmente, o que equivale a cerca de 6 pilhas por habitante. Estima-se que as pilhas alcalinas representam 30% do mercado de pilhas primárias no país. (VIEIRA et al., 2013)

Dessa forma, as pilhas alcalinas são ideais para fornecer energia a dispositivos que consomem muita energia, como os brinquedos das crianças. Já as pilhas de zinco são mais adequadas para dispositivos que exigem menos consumo de energia, como controles remotos, lanternas e calculadoras. (KIAN, 2020)

2.1.8. Remoção do Grafite de Pilhas

As pilhas, em geral, possuem um bastão de grafite em seu interior, o qual é necessário para a síntese do OG. Para que isso seja viável, é imprescindível seguir uma série de regras e medidas para a remoção do grafite das pilhas.

As pilhas são constituídas por metais pesados, tais como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), zinco (Zn), cádmio (Cd) e manganês (Mn) (YU, 2022). Assim sendo, o desmonte manual das pilhas deve ser realizado sob proteção adequada, utilizando luvas, máscaras, óculos de proteção e jalecos. Para auxiliar na remoção do grafite, são necessários equipamentos como alicate e uma serra pequena, visando à separação de seus componentes básicos. (VIEIRA et al., 2013)

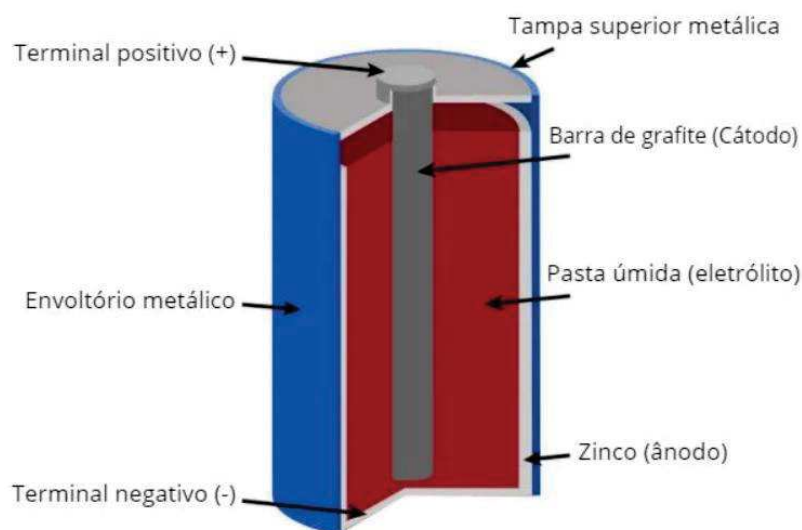


Figura 10. Representação dos componentes de uma pilha comum contendo eletrodo de grafite. (NOVAIS, [s.d.]

Como pode ser identificado no esquema acima, o grafite está ligado ao terminal positivo e à tampa superior metálica. Portanto, para realizar a remoção do grafite, deve-se retirar a tampa metálica utilizando uma serra para o corte. Em seguida, com o auxílio de um alicate, realizar movimentos leves e giratórios, tomando cuidado para que a barra de grafite não se parta. Após isso, separar os componentes da pilha em um recipiente de plástico e, em outro recipiente, colocar o grafite e aplicar álcool isopropílico para limpar e desinfetar. (NETO, 2018)

2.1.9. Descarte de Pilhas

O descarte de pilhas e baterias constitui um tema de extrema relevância ambiental e sanitária, em virtude da presença de metais pesados em sua composição, os quais são tóxicos e perigosos (REIDLER; GÜNTHER, 2002). Devido a grande quantidade produzida, muitas das pilhas domésticas acabam sendo descartadas de maneira incorreta em lixos comuns, tendo como destino aterros sanitários, usinas incineradoras, ou até mesmo usinas de compostagem (YU, 2022). Esses elementos, quando descartados de maneira inadequada, como as indicadas acima, apresentam risco de corrosão e podem causar sérios impactos ao meio ambiente e à saúde humana, mediante a liberação de metais presentes nas pilhas. (CÂMARA et al., 2012)

Dentre esses, destacam-se o mercúrio (Hg), chumbo (Pb), zinco (Zn), cádmio (Cd) e manganês (Mn), todos com potencial de contaminação do solo e dos recursos hídricos (YU, 2022). Um exemplo por contaminação é o mercúrio no solo, que causa

empobrecimento da fertilidade, podendo inutilizar a região. Na água, contamina rapidamente os rios, resultando na morte de espécies. Se atingir lençóis freáticos usados para abastecimento, pode tornar a água imprópria para consumo. (ECOAMBIENTALE, 2020)

Para evitar contaminações, como mencionado anteriormente, o descarte de pilhas e baterias no Brasil é regulamentado por diversas leis e normas ambientais, visando reduzir a poluição decorrente de práticas inadequadas. Nesse sentido, destaca-se a Lei nº 9.605/1998 (BRASIL, 1998), conhecida como Lei de Crimes Ambientais, como um marco na legislação brasileira. Essa lei estabelece sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

Além das leis punitivas, há legislações que contribuem para o adequado descarte de pilhas e baterias, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) (BRASIL, 2010), que estabelece diretrizes para a gestão eficiente desses resíduos. Essa legislação requer a implementação de sistemas de logística reversa, responsabilizando fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes pelo retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, garantindo seu tratamento e destinação final ambientalmente adequados.

Adicionalmente, a Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 401/2008 impõe limites máximos para a concentração de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas e baterias comercializadas no Brasil, além de definir procedimentos para seu recolhimento, tratamento e disposição final. Essa resolução busca minimizar os impactos ambientais e proteger a saúde pública, ao estabelecer critérios técnicos rigorosos para a gestão desses resíduos (CONAMA, 2008). A implementação dessa resolução pode aprimorar significativamente a gestão de resíduos perigosos, garantindo que pilhas e baterias sejam manuseadas e descartadas de forma a reduzir a contaminação ambiental e os riscos à saúde.

2.1.10. Método de Hummers

O método de Hummers, como ficou conhecido, foi desenvolvido pelos cientistas William Hummers Jr. e Richard Offeman, em 1958. A síntese do OG, ou como era conhecido antigamente, ácido grafitico, era realizada por métodos considerados perigosos e demorados. O método de Staudenmaier-Hofmann-Hamdi que era o processo mais utilizado antes do método de Hummers levava cerca de uma semana

para ser completo e o risco de explosão era constante, e em virtude disso, um novo método precisou ser desenvolvido. (HUMMERS; OFFEMAN, 1958)

Em seu experimento, Hummers e Offeman adicionaram, sob agitação constante, grafite em pó e de nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico (H_2SO_4). Essas substâncias foram incorporadas em um grande pote, em um banho de gelo para controle de temperatura. (HUMMERS; OFFEMAN, 1958)

Após a incorporação dos diferentes reagentes, durante certo tempo e com um controle preciso da temperatura para evitar descontrole da reação, a mistura final é lavada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido clorídrico (HCl) e água destilada ou deionizada. Depois disso, é realizado um processo de ultrassonificação para que as camadas de OG sejam separadas da melhor forma possível. (BHUYAN et al., 2016)

Esse processo ficou conhecido como esfoliação química, uma vez que separa do grafite, as camadas do OG por meio de um processo químico de oxirredução. (BHUYAN et al., 2016)

O novo método foi considerado um grande avanço, uma vez que era considerado razoavelmente seguro e transformou um processo de aproximadamente uma semana, para no máximo duas horas, e ainda com resultados tidos como bons, como mostra a tabela abaixo: (HUMMERS; OFFEMAN, 1958)

Method	% by weight			Ash	Carbon-to-oxygen atomic ratio
	Carbon	Oxygen	Water		
Acid-permanganate-nitrate	47.06	27.97	22.99	1.98	2.25
Staudenmaier	52.11	23.99	22.22	1.90	2.89

HOUSTON, TEXAS

Tabela 1. Resultados do método realizado. (HUMMERS; OFFEMAN, 1958)

Mesmo com o avanço trazido pelo desenvolvimento do novo método, ainda existiam problemas, por exemplo, era necessária uma grande quantidade dos reagentes e mesmo que o método fosse consideravelmente mais seguro que os métodos mais antigos, ainda assim utilizava de alguns reagentes que poderiam oferecer riscos. (BHUYAN et al., 2016)

Por conta disso, com o passar dos anos, visando diminuir ainda mais os perigos, o tempo de processo e o custo, foi necessário modificar o método de clássico

de Hummers, e, atualmente, os métodos mais utilizados para obtenção do OG são conhecidos como métodos de Hummers modificados, como indica o fluxograma abaixo:

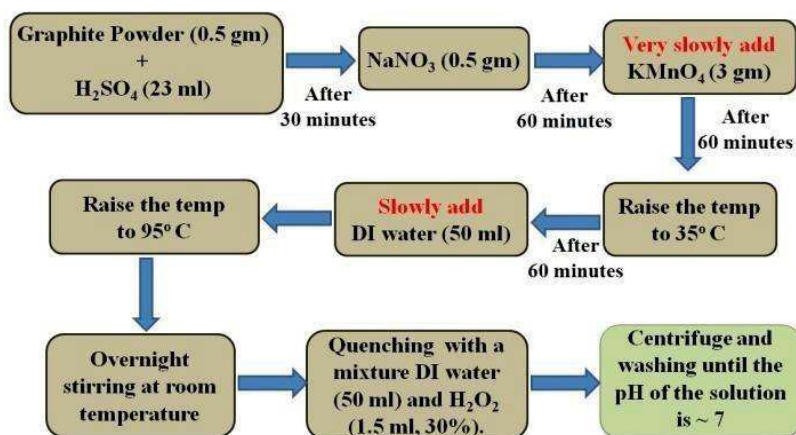


Figura 11. Fluxograma da síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado. (SONI et al., 2015 apud SIVASUBRAMANIAN; VHANBATTE, 2019)

2.1.11. Futuro do Grafeno

O grafeno é amplamente considerado o material do futuro devido à sua vasta gama de aplicações em campos como a nanoquímica, a nanoengenharia e a nanobiologia. Este material revolucionário está sendo utilizado no desenvolvimento de produtos inovadores que visam melhorar a qualidade de vida das pessoas, abrangendo setores como medicina, engenharia, eletrônica, energia, entre outros. (HERNÁNDEZ, 2024)

Na medicina, por exemplo, há projetos promissores que envolvem o uso do grafeno na criação de retinas artificiais. Essas retinas podem funcionar como próteses ópticas, com o potencial de restaurar a visão em pessoas cegas. O funcionamento desses implantes baseia-se na conversão da luz em impulsos elétricos. Esses impulsos são então transmitidos ao cérebro através do nervo óptico. No cérebro, os sinais elétricos são interpretados e transformados em imagens visuais, o que pode resultar na recuperação da visão para aqueles que a perderam, desde que ainda possuam nervos ópticos funcionais. (CUTHBERTSON, 2014)

Estudos como de Hernández (2024), apontam que o grafeno na engenharia pode ser utilizado para criar materiais mais fortes e leves. Em universidades e centros de pesquisa, estão sendo realizados testes para a fabricação de aviões com revestimento de grafeno nas asas, visando reduzir o peso total das aeronaves. Além

disso, estão sendo desenvolvidas espumas de grafeno, criadas a partir de nanotubos de carbono, que são leves, flexíveis e capazes de suportar até 3.000 vezes seu próprio peso sem se romper. Outra aplicação inovadora do grafeno é a fabricação de coletes antibalas, que consistem em duas camadas de grafeno e um substrato de silício com uma espessura semelhante à do papel alumínio.

O grafeno representa a mais recente aplicação da nanotecnologia, que utiliza materiais com dimensões extremamente pequenas, em chips semicondutores essenciais para todos os dispositivos eletrônicos. (SCHWALLER, 2024)

Um laboratório da IBM (International Business Machines Corporation) em Nova York desenvolveu um chip semicondutor básico com circuitos feitos de grafeno, uma forma cristalina de carbono que assume uma estrutura em forma de colmeia em escala atômica. Se essa tecnologia for bem-sucedida, os chips baseados em grafeno poderão permitir que dispositivos móveis, como smartphones, tablets e dispositivos vestíveis, transmitam grandes volumes de dados de maneira muito mais rápida entre si e com o ambiente ao redor sem o uso de fios. (TAKAHASHI, 2014)

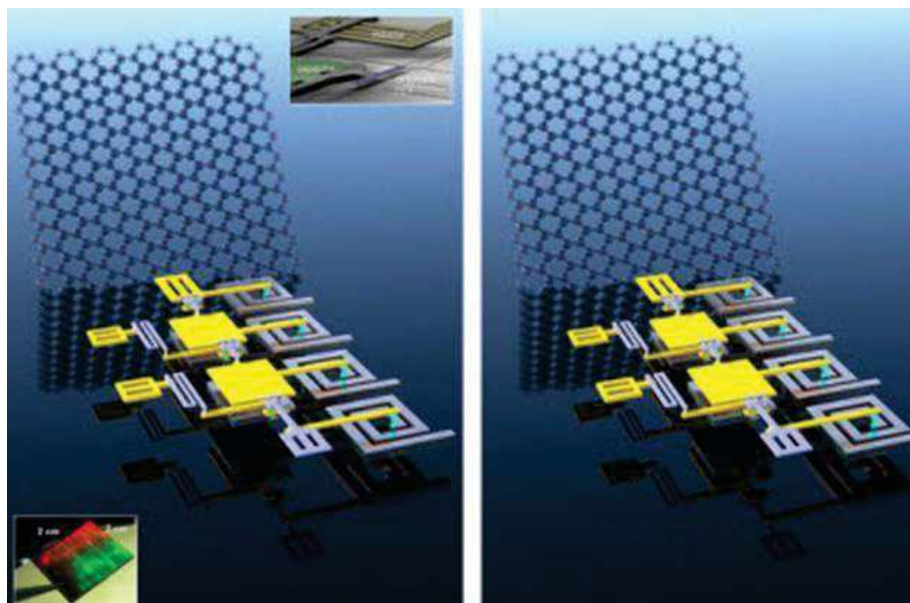


Figura 12. Moléculas de grafeno com circuitos de chip. (TAKAHASHI, 2014)

Segundo Santhakumar Kannappan et al., (2013), do Instituto de Ciência e Tecnologia de Gwangju na Coreia, e sua equipe desenvolveram supercapacitores de grafeno que armazenam quase tanta energia quanto baterias de íon de lítio, carregando e descarregando em segundos e mantendo essa capacidade por dezenas de milhares de ciclos.

Eles alcançaram isso criando uma forma altamente porosa de grafeno, com uma enorme área de superfície interna, o que permite acomodar mais eletrólito e, portanto, mais carga. O supercapacitor resultante possui uma capacitância específica de mais de 150 farads por grama e uma densidade de energia superior a 64 watt-horas por quilograma (Wh/kg). (NASCIMENTO et al., 2021)

Além disso, esses supercapacitores podem ser totalmente carregados em 16 segundos e mantêm sua capacidade após 10.000 ciclos de carga. Esses resultados sugerem que esses dispositivos podem ser escalados para produção em massa para uso em veículos elétricos. Se essa tecnologia se concretizar, os veículos elétricos poderão utilizar eficientemente a energia que antes era desperdiçada. (KANNAPPAN et al., 2013)

3. METODOLOGIA

Foram realizadas duas sínteses utilizando o método de Hummers. Todos os procedimentos foram feitos nos laboratórios da Escola Técnica Estadual (ETEC) Cel. Fernando Febeliano da Costa e Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo (FATEC) Deputado Roque Trevisan, ambos em Piracicaba, São Paulo.

3.1. Materiais e Reagentes

- | | |
|--|--|
| - Ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4); | - Grafite; |
| - Agitador magnético com aquecimento; | - Martelo; |
| - Água destilada; | - Morsa; |
| - Água oxigenada 100 Volumes (H_2O_2); | - Nitrato de sódio ($NaNO_3$); |
| - Álcool isopropílico (C_3H_8O); | - Papel de filtro qualitativo; |
| - Alicate de bico; | - Peixinho; |
| - Almofariz e pistilo; | - Pêra de segurança; |
| - Argola; | - Permanganato de potássio ($KMnO_4$); |
| - Bastão de vidro; | - Pipeta; |
| - Béqueres; | - Proveta de 50 mL (mililitro); |
| - Centrífuga; | - Serra; |
| - Cuba ultrassônica; | - Suporte universal; |
| - Espátula; | - Termômetro; |
| - Estufa; | - Tubo de ensaio; |
| - Funil analítico; | - Vidro de relógio. |

3.2. Procedimentos

Primeiramente, foi feita a retirada dos grafites provenientes de pilhas zinco-carbono de marcas variadas. Por ser um processo bem delicado e possivelmente perigoso, fez-se necessário o uso de EPIs (Equipamento de Proteção Individual) como luvas de borracha, máscaras, jalecos e óculos de proteção. Entretanto, se torna uma ação relativamente simples ao utilizar as ferramentas corretas.

Com o auxílio de uma morsa, imobilizamos a pilha e, utilizando uma pequena serra, realizamos cortes a fim de retirar o seu tampo inferior e superior, então o eletrodo

de grafite se torna visível e capaz de ser removido com ajuda de um alicate de bico. Além disso, é importante citar que este processo foi realizado nas bancadas do laboratório em cima de jornais para não contaminação, e todo o resíduo das pilhas foi armazenado no local para posterior descarte.

Na sequência, os cilindros de grafite foram lavados com álcool isopropílico para minimizar os problemas por contaminação e, enquanto molhados, fizemos uma raspagem utilizando uma simples espátula. Neste momento, deixamos os eletrodos secando normalmente.

Após a secagem, por meio de batidas com um martelo, fragmentamos os grafites em pedaços menores, para que possa ser realizado o processo de moagem utilizando almofariz e pistilo.

Como forma de comparação, realizamos duas sínteses utilizando do mesmo método, com pequenas diferenças nas quantidades de reagente e qualidade do grafite. Além disso, importante citar que todos os processos foram realizados dentro de uma capela por causa da liberação de gases.

3.2.1. Síntese da amostra I

Para a primeira síntese, utilizamos 6 g (grama) de grafite, 18 g de permanganato de potássio e 3 g de nitrato de sódio. Adicionamos em um béquer de 1 L (litro), 150 mL de ácido sulfúrico concentrado e toda a massa de grafite, então o béquer foi deixado em agitação até que o grafite se homogeneíze, processo de aproximadamente cinco minutos. Após isso, o béquer foi deixado no freezer para que chegue em uma temperatura de próxima de 0 °C.

Alcançado este ponto, retiramos o béquer do congelador, preparamos um banho de gelo para a mistura, voltamos à agitação e adicionamos o NaNO_3 , esperou-se um período até sua dissolução. Após isso, começamos lentamente a adição de KMnO_4 , esta etapa requer atenção dobrada. A temperatura não deve ultrapassar os 20 °C, porém a reação é exotérmica, aquecendo rapidamente o sistema. Terminada a adição, devemos deixar em agitação por mais uma hora.

Após este período, retiramos o banho de gelo, aquecemos lentamente e com agitação constante até próximo dos 40 °C por trinta minutos. Essa etapa se faz necessária para a liberação de gases, atentando-se para a temperatura, pois um acréscimo excessivo pode acarretar pequenas explosões.

Em seguida, adicionou-se lentamente 250 mL de água destilada. Pois nesta etapa a temperatura deve alcançar próximo aos 95 °C e assim permanecer por cerca de vinte minutos sobre aquecimento. Manter a cautela nesta etapa do processo, pois adicionar água a um ácido forte significa contrariar umas das principais regras laboratoriais.

Posteriormente, ao término do aquecimento, acrescentamos água destilada gelada em agitação, até completar 800 mL e, lentamente, 50 mL de H₂O₂ 100 volumes. A partir deste ponto, a síntese do OG supostamente já foi realizada, então utilizamos apenas operações unitárias para isolar o produto.

Deixamos a mistura decantar por aproximadamente uma semana, então retiramos a parte aquosa que contém impurezas. Além disso, realizamos uma lavagem com água destilada e uma filtragem simples. Então, o filtrado foi transferido para um outro béquer de menor volume e adicionamos 300 mL de água destilada, com ajuda de um bastão de vidro homogeneizamos a mistura.

Transferimos uma pequena amostra a um vidro de relógio e o levamos à estufa para secagem, apenas como forma de comparação, o restante foi guardado para ser finalizado posteriormente.

3.2.2. Síntese da amostra II

Para a segunda síntese, utilizamos 4 g de um grafite de maior qualidade doado por um dos docentes do curso, 12 g de permanganato de potássio e 2 g de nitrato de sódio. Adicionamos em um béquer de 1 L, 100 mL de H₂SO₄ concentrado e toda a massa de grafite, então o béquer foi deixado em agitação até homogeneização. Após isso, o béquer foi transferido ao freezer para que chegue em uma temperatura de próxima de 0 °C.

Alcançado este ponto, retiramos o béquer do congelador, colocamos a mistura em um banho de gelo e, durante agitação, adicionamos o NaNO₃, esperamos até a dissolução. Então, começamos a adição lenta de KMnO₄, sem deixar a temperatura ultrapassar os 20 °C. Terminada a adição, devemos deixar em agitação por mais uma hora.

Após este período, retiramos o banho de gelo, aquecemos lentamente e com agitação constante até próximo dos 40 °C por trinta minutos, mantendo a cautela com a temperatura.

Em seguida, adicionar lentamente 190 mL de água destilada. Nesta etapa a temperatura deve alcançar próximo aos 95 °C e assim permanecer por cerca de vinte minutos sobre aquecimento.

Ao término do aquecimento, acrescentamos em agitação, água destilada gelada até completar 800 mL e, lentamente, 50 mL de H₂O₂ 100 volumes.

Deixamos a mistura decantar por aproximadamente uma semana, então retiramos a parte aquosa que contém impurezas. Além disso, mais duas lavagens com água destilada foram efetuadas. Por fim, adicionamos cerca de 300 mL de água, para posteriormente partir para o banho ultrassônico.

3.2.3. Banho Ultrassônico

As duas amostras foram levadas para o laboratório de química da FATEC Deputado Roque Trevisan, em Piracicaba, para que nós pudéssemos utilizar a cuba ultrassônica, que opera em uma frequência de 42 kHz (kilohertz), segundo fabricante.

Os produtos foram submetidos a este banho ultrassônico durante um total de uma hora cada. Esta etapa é fundamental para que ocorra a separação das camadas de OG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Diferenciação do grafite das amostras analisadas

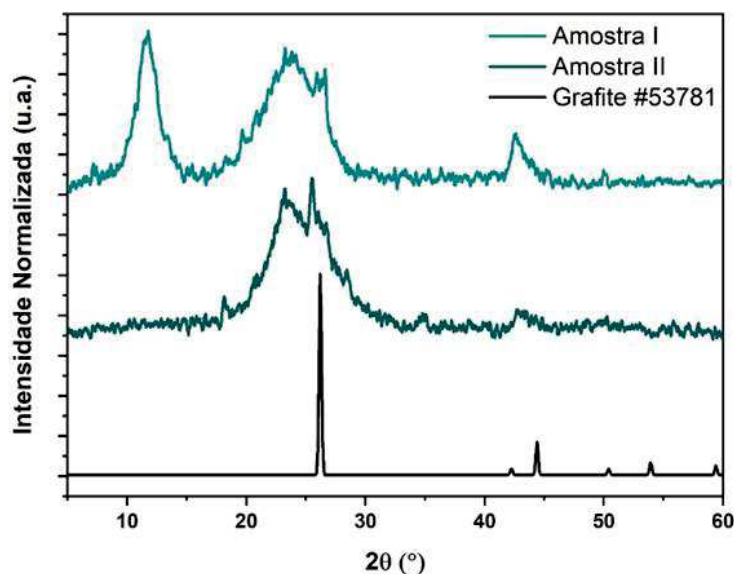


Figura 13. Difratograma comparativo entre as duas amostras obtidas e padrão de grafite, Fonte: autoral.

A imagem apresenta um gráfico comparativo que, por meio da técnica de DRX, exhibe informações sobre as estruturas cristalinas das duas amostras produzidas (amostras I e II), em comparação com a estrutura do grafite.

Para compreender os resultados obtidos, é fundamental analisar primeiro a linha de referência do grafite, de modo a construir uma base sólida sobre o que o gráfico indica. De imediato, observa-se que o grafite possui uma estrutura altamente cristalina, evidenciada por um pico muito bem definido, localizado na linha de tendência entre 25° e 30° do gráfico. Esse pico reflete o elevado grau de organização atômica característico do grafite.

A partir desse detalhe inicial, chegamos à primeira conclusão: tanto a amostra I quanto a amostra II não são grafite. Isso se deve ao fato de que o gráfico dessas amostras apresenta uma variação significativa; embora possuam picos, estes não são tão bem definidos, aparecendo de forma mais alargada e com menor resolução (com uma estrutura mais amorfa). Esse aspecto é crucial para confirmar a teoria, uma vez que, em contraste com o grafite, cujos picos são extremamente nítidos e concentrados em um intervalo estreito de 2θ (theta), as amostras I e II mostram picos mais difusos, indicando uma menor organização estrutural.

4.2. Identificação da amostra I

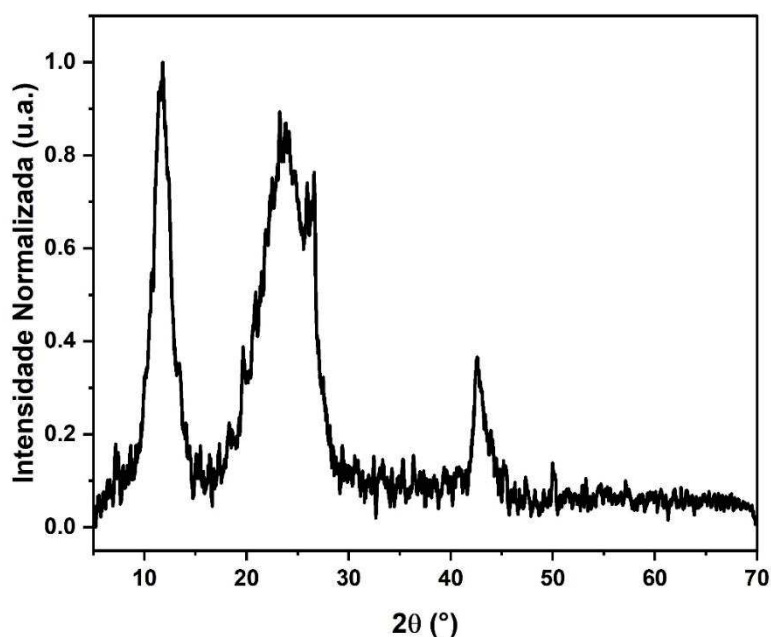


Figura 14. Difratograma da amostra I. Autoral

Conforme mencionado anteriormente, concluiu-se a partir das linhas de referência que a amostra não é grafite. No entanto, para verificar se o gráfico indica o alcance do objetivo proposto, é necessário observar um outro gráfico que demonstre o comportamento da organização atômica do OG e do OGR, com o intuito de comparar suas linhas de tendência.

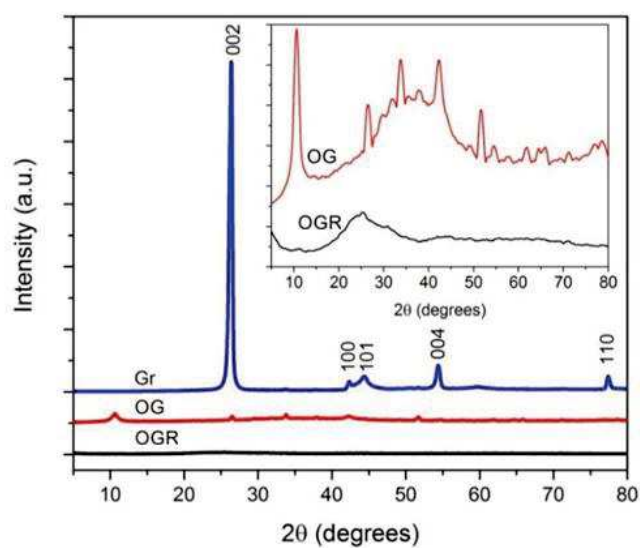


Figura 15. Padrão de DRX de grafite (Gr), óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR). (MOSLEH et al. 2019)

Ao realizar uma análise comparativa, observa-se que o gráfico obtido para a amostra I é bastante semelhante ao modelo de referência do OG. Nota-se a presença de um pico intenso em 10° , característico do OG, o qual também aparece claramente no gráfico da amostra I. Esse detalhe confirma uma propriedade distintiva do OG.

Com base nisso, conclui-se que a amostra I contém o OG desejado.

4.3. Identificação da amostra II

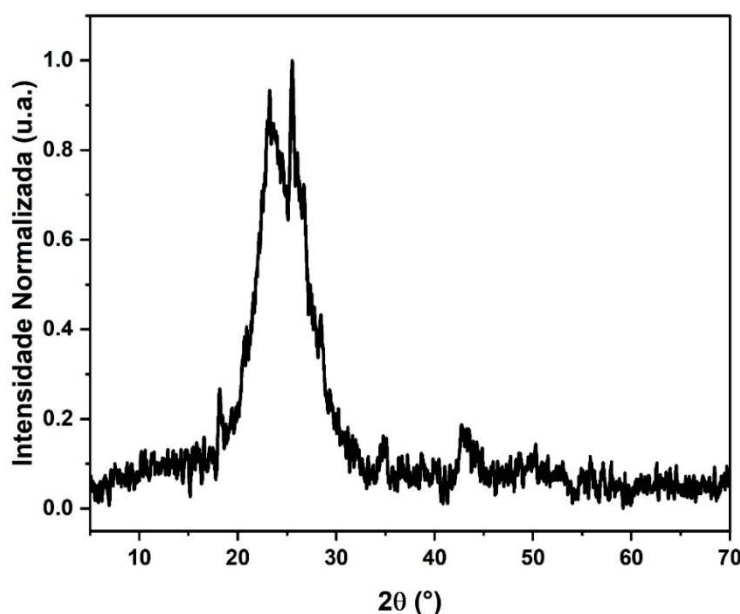


Figura 16. Difratograma da amostra II. Autoral

À primeira vista, percebe-se que a amostra II não apresenta a característica típica do OG, que normalmente produz um pico em torno de 10° . Contudo, ao compararmos o gráfico acima com o do OG, que foi incluído para fins de comparação, nota-se uma semelhança entre ambos, especialmente no intervalo entre 20° e 30° , onde a estrutura amorfa se evidencia, caracterizando o mesmo padrão. Assim, foi possível confirmar a presença de OGR na amostra II.

Essa distinção entre as amostras, na qual a amostra I apresenta OG enquanto a amostra II apresenta OGR, pode ser explicada por uma combinação de fatores. Entre os mais relevantes, destacam-se as variações nas quantidades de reagentes utilizados em cada procedimento, o tempo destinado à conclusão de cada etapa do processo e, sobretudo, a diferença na pureza do grafite utilizado em cada preparação. Esses elementos, juntos, influenciam diretamente nas características finais das amostras, resultando nas diferentes formas de OG observadas.

5. CONCLUSÃO

O levantamento bibliográfico sobre o método de Hummers foi essencial para a realização dos trabalhos em laboratório. Ademais, com este método foi possível a síntese do OG a partir do grafite proveniente das pilhas, confirmada pelo DRX.

As análises de DRX das amostras indicam um material com grau intermediário de cristalinidade. Em DRX, materiais altamente cristalinos são caracterizados por picos finos e bem definidos, que refletem uma estrutura atômica organizada de forma regular e repetitiva. Por outro lado, materiais amorfos exibem picos largos e difusos, sem um padrão específico, devido à ausência de uma estrutura ordenada.

No difratograma das amostras sintetizadas, os picos estão alargados, mas ainda são identificáveis, o que sugere alguma organização atômica sem atingir um alto nível de cristalinidade. Essa informação é relevante para distinguir essa amostra de outros materiais carbonáceos. Por exemplo, o grafite, que é altamente cristalino, apresentaria picos finos, o que não corresponde ao observado na amostra. Já o grafeno e o OG podem apresentar cristalinidade intermediária, variando de acordo com a organização estrutural de suas camadas e o grau de oxidação.

Em conclusão esse trabalho realizou a síntese do OG a partir do método de Hummers e, com a utilização do DRX, pode-se afirmar que o material foi de fato sintetizado. Assim, o difratograma sugere que a amostra não é grafite, e quando em comparação com difratogramas padrão de OG e OGR, é possível afirmar a presença dessas substâncias. Porém, outras análises poderiam ser utilizadas para complementar e levantar mais dados acerca do projeto, como a espectroscopia Raman, que não pode ser utilizada no decorrer deste trabalho devido à falta de acessibilidade ao aparelho.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, C. L. A. Grafeno: composição, propriedades, aplicabilidade e perspectivas. **Revista Brasileira de Processos Químicos**, Campinas, v. 3, n. 2, p. 33-47, 2022. Disponível em: <<https://www.fateccampinas.com.br/rbpq/index.php/rbpq/article/view/40>>. Acesso em: 19 mai. 24.
- AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 127018, fev. 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720331466?via%3DiHub>>. Acesso em: 8 jun. 24.
- BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, jun. 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/44695920_Structural_evolution_during_the_reduction_of_chemically_derived_graphene_oxide>. Acesso em: 12 nov. 24.
- BALANDIN, A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 8, n. 3, p. 902-907, mar. 2008. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/5568388_Superior_Thermal_Conductivity_of_Single-Layer_Graphene>. Acesso em: 19 mai. 24.
- BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de composto orgânicos**, Viçosa: UFV, 2007.
- BARROS, N. G. de. **Óxido de grafeno: estratégias de síntese e de redução e sua incorporação em compostos de EPDM**. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-12072023-141444/pt-br.php>>. Acesso em: 18 jun. 24.
- BHUYAN, M. S. A. et al. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, vol. 6, p. 65-83. 09 fev. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>>. Acesso em 04 out. 24.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**, UFC, set. 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 24.
- BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. **Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente**.

Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9605.htm>. Acesso em: 23 jun. 24.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 23 jun. 24.

CÂMARA, S. C. et al. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 812-818, Rio de Janeiro, mar. 2011. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/GQpNJ8P59NcQbhdvYMxVZn/?format=pdf&lang=pt>>.

Acesso em: 22 jun. 24.

CÂMARA, S. C. et al. Simulação do intemperismo natural de pilhas zinco-carbono e alcalinas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 82-90, 2012. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/TGnzqDD3GwWZCpF6mQwgqkM/?format=pdf&lang=pt>>

. Acesso em: 22 jun. 24.

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. de O.; DA SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, v. 3, n. 8, p. 1118- 1130, set. 2017. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2437>>. Acesso em: 20 mai. 24.

CASTRO, L. V. de. **Transporte balístico em dispositivos de grafeno nanoestruturados**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/14678>>. Acesso em: 12 nov. 24.

CHUA, C. K.; SOFER, Z; PUMERA, M. Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. **Chemistry-A European Journal**, v. 18, n. 42, p. 13453-13459, 2012. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201202320>>. Acesso em: 06 jun. 24.

COELHO, A. D. A. et al. **Caracterização da cristalinidade de filmes de poli(tereftalato de etileno) por calorimetria exploratória diferencial e difração de raios-x**. Lorena, 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/112.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 24.

CONAMA. Resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008. **Estabelece limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas**

no Brasil e critérios para seu gerenciamento ambiental adequado. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=570>. Acesso em: 23 jun. 24.

COSTA, H. R. M. et al. Avanços recentes na utilização do Grafeno como aditivo em polímeros. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 3, p. 32743-32752, mar. 2021. Disponível em: <<https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/27372>>. Acesso em: 19 mai. 24.

CUTHBERTSON, A. Graphene retinas could help give sight to the blind. **Ibtimes**, 2014. Disponível em: <<https://www.ibtimes.co.uk/graphene-retinas-could-help-give-sight-blind-1460363>>. Acesso em: 18 jun. 24.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228935150_The_chemistry_of_graphene_oxide>. Acesso em: 18 jun. 24.

ECOAMBIENTALE. **Riscos do Mercúrio para o meio ambiente**. [S. l.], 28 out. 2020. Disponível em: <<https://www.ecoambientale.com.br/blog/curiosidades/os-riscos-do-mercúrio-para-o-meio-ambiente>>. Acesso em: 20 jun. 24.

FARIA, D. L. A. de. **Entenda o que é espectroscopia Raman**, [S.l.], jul. 2011. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em: 23 jun. 24.

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, mai. 1997. Disponível em: <<http://submission.quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/1997/vol20n3/index.htm>>. Acesso em: 23 jun. 24.

FARIA, G. S. et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/322363168_Producao_e_caracterizacao_de_oxido_de_grafeno_e_oxido_de_grafeno_reduzido_com_diferentes_tempos_de_oxidacao>. Acesso em: 19 jun. 24.

- FOGAÇA, J. R. V. **Pilha Seca de Leclanché**. 2018. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/pilha-seca-leclanche.htm>>. Acesso em 22 jun. 24.
- GOMES, O. **Pilhas de zinco-carbono**. [s.d.]. Disponível em: <<https://pilhasebaterias.wordpress.com/pilhas-de-zinco-carbono/>>. Acesso em: 22 jun. 24.
- HERNÁNDEZ, M. G. Grafeno, o material do futuro. **Mapfre global risks**, 2024. Disponível em: <<https://www.mapfreglobalrisks.com/pt-br/gerencia-ricos-seguros/estudos/grafeno-o-material-do-futuro/>>. Acesso em: 19 jun. 24.
- HUMMERS, W. S. Jr.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, Houston, Texas, 20 mar. 1958. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01539a017>>. Acesso em 17 jun. 24.
- JESUS, K. A. et al. **Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas**. Rio de Janeiro, set. 2012. Disponível em: <<https://www.abq.org.br/rqi/2012/737/RQI-737-pagina14-Grafeno-Aplicacoes-e-Tendencias-Tecnologicas.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 24.
- KANNAPPAN, S. et al. Graphene based supercapacitors with improved specific capacitance and fast charging time at high current density. **arXiv**, 2013. Disponível em: <[\[1311.1548\] Graphene based Supercapacitors with Improved Specific Capacitance and Fast Charging Time at High Current Density \(arxiv.org\)](https://arxiv.org/abs/1311.1548)>. Acesso em: 21 jun. 24.
- KIAN. **Qual pilha dura mais?**. mai. 2020. Disponível em: <<https://kian.com.br/qual-pilha-dura-mais/>>. Acesso em: 20 jun. 24.
- LEROY MERLIN. **Conheça os tipos de pilhas, tamanhos e como fazer descarte**. Blog Leroy Merlin, 16 jun. 2023. Disponível em: <<https://blog.leroymerlin.com.br/tipos-de-pilha-tamanhos-e-como-fazer-descarte/>>. Acesso em: 13 nov. 24.
- MOSLEH, F. M., et al. Asphaltene adsorption onto carbonaceous nanostructures. **Energy & Fuels**. Pg. 1-28, 05 dez. 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/337789358_Ashphaltene_Adsorption_onto_Carbonaceous_Nanostructures>. Acesso em: 12 nov. 2024
- MARASCHIN, T. G. **Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio

Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/10923/9540>>. Acesso em: 20 jun. 24.

MATSUBARA, E. Y. et al. Pilhas alcalinas: um dispositivo útil para o ensino de química. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1020-1025, 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/kCPY5xh8dLGw8xvKcDhLD6S/?format=pdf&lang=pt>>.

Acesso em: 20 jun. 24.

MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p. 1639-1645, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>>. Acesso em: 8 jun. 24.

NASCIMENTO, T. R. L. et al. Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual. **Cerâmica**, v. 67, n. 382, p. 210-229, abr. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0366-69132021673823063>>. Acesso em 13 nov. 24

NAPOLITANO, H. et al. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, p. 35-45, jul. 2007. Disponível em: <https://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/17/7>. Acesso em: 07 nov. 24.

NETO, S. **Como fazer para Desmontar e aproveitar Químicos de Pilhas secas**. YouTube, jun. 2018. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=QxAeukIre7s>> Acesso em: 23 jun. 24.

NOVAIS, S. A. **Pilhas**. Brasil Escola, [s.d.]. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/pilhas.htm>>. Acesso em 23 jun. 24.

OLIVEIRA, M.; POLETTO, M.; SEVERO, T. C. Chemical route for the production of graphene oxide from commercial graphite oxidation. **Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 3, n. 6, p. 16-20, dez. 2018. Disponível em: <<https://sou.ucs.br/revistas/index.php/ricaucs/article/view/67>>. Acesso em: 21 mai. 24.

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. **Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas**. Cancún, 2002. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/item/001347745>>. Acesso em: 23 jun. 24.

SAKIB, N. et al. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. **Materialia**, [S.l.], v. 12, ago. 2020, 100815. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/342649304_Graphene-based_nanocomposites_and_their_fabrication_mechanical_properties_and_applications>. Acesso em: 19 mai. 24.

SALLES, T. da R. et al. Graphene oxide optimization synthesis for application on laboratory of Universidade Franciscana. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 15-26, 2021. Disponível em: <<https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/3632>>. Acesso em: 12 nov. 24.

SCHWALLER, F. **Revolução do grafeno abre via para computadores mais rápidos**, jan. 2024. Disponível em: <<https://www.dw.com/pt-br/revolu%C3%A7%C3%A3o-do-grafeno-abre-via-para-computadores-mais-r%C3%A1pidos/a-67895416>>. Acesso em: 20 ago. 24.

SIVASUBRAMANIAN, S. P.; VHANBATTE, S. Graphene Oxide a Promising Material – A Review. Maharashtra, Índia, 28 jul. 2019: **Asian Textile Journal**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/337759969_Graphene_Oxide_a_Promising_Material_-_A_Review>. Acesso em 17 jun. 24.

TAKAHASHI, D. So long silicon? IBM scientists build experimental graphene-based semiconductor chip. **Venturebeat**, jan. 2014. Disponível em: <[So long silicon? IBM scientists build experimental graphene-based semiconductor chip | VentureBeat](#)>. Acesso em: 19 jun. 24.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (Instituto de Física). **Efeito Compton**. São Paulo, 2000. Disponível em: <<https://portal.if.usp.br/labdid/pt-br/apostilas>>. Acesso em: 23 jun. 24.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicada ao Patrimônio Cultural). **Espectroscopia Raman**. São Paulo, [201-?]. Disponível em: <<https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>>. Acesso em: 23 jun. 24.

VIEIRA, L. H. C. et al. Avaliação da qualidade de pilhas alcalinas e zinco-carbono de diferentes procedências. **Eclética Química**, v. 38, p. 9-24, 2013. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/429/42955126011.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 24.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, [S.l.], v. 5, n. 21, p. 10108-10126, nov. 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/256930493_Graphene_for_energy_solutions_and_its_industrialization>. Acesso em: 19 mai. 24.

XAVIER, C. **Difração de Raio-X**. Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais, Universidade Estadual de São Paulo. São paulo, nov. 2023. Disponível em: <<https://www.iq.unesp.br/#!/lacaque/difracao-de-raios-x/apresentacao/>>. Acesso em: 07 nov. 24.

YU, T. M. **Esfoliação eletroquímica do grafite de pilhas usadas para obtenção de óxido de grafeno**. 2022. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022. Disponível em: <<https://dspace.unila.edu.br/items/d6148de0-404a-4d65-b3d5-d3784e6fd983>>. Acesso em: 21 jun. 24.

ZANCANARO, L. V. et al. **Obtenção de Óxido de Grafeno Reduzido por meio de Métodos Verdes**. out. 2022. Disponível em: <<https://www.ufn.edu.br/site/evento/doi/26177>>. Acesso em: 19 jun. 24.