

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SHARON KEMPKA

**ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE EM FLUIDO SUPERCRÍTICO CO<sub>2</sub> ASSISTIDO COM  
SURFACTANTE DE ORIGEM NATURAL**

Porto Alegre  
2020

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE EM FLUIDO SUPERCRÍTICO CO<sub>2</sub>  
ASSISTIDO COM SURFACTANTE DE ORIGEM NATURAL.**

**SHARON KEMPKA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**  
**Março, 2020**



# **ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE EM FLUIDO SUPERCRÍTICO CO<sub>2</sub> ASSISTIDO COM SURFACTANTE DE ORIGEM NATURAL**

**SHARON KEMPKA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). NARA REGINA DE SOUZA BASSO

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre**  
**Março, 2020**

## **Ficha Catalográfica**

K32e Kempka, Sharon

Esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO<sub>2</sub> assistido com surfactante de origem natural / Sharon Kempka . – 2020.

84.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso.

1. Esfoliação em Fase Líquida. 2. Cardanol. 3. Grafeno. I. de Souza Basso, Nara Regina. II. Título.



## **ESFOLIAÇÃO DE GRAFITE EM FLUIDO SUPERCRÍTICO CO<sub>2</sub> ASSISTIDO COM SURFACTANTE DE ORIGEM ANIMAL**

**CANDIDATA: SHARON KEMPKA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

---

**DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**DRA. GRISELDA LIGIA BARRERA DE GALLAND - DO INSTITUTO DE QUÍMICA -  
UFRGS**

**DR. EDUARDO CASSEL - PGETEMA - PUCRS**

*“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”.*

*(Albert Einstein)*

## **DEDICATÓRIA**

Às minhas filhas, Thayná e Kiara

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por sempre estar presente na minha vida.

Às minhas filhas Thayná e Kiara pelo carinho e compreensão durante o processo, ao meu esposo Diego pela força, suporte e companheirismo, sem eles eu não conseguiria.

Aos meus pais pelo amor, conforto e incentivo ao estudo durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhas pela força e pela torcida.

Aos meus avós e tios pelo apoio e torcida pelo meu sucesso.

Aos meus amigos pela parceria, carinho e torcida.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Nara R. de Sousa Basso, pelas orientações, pela compreensão e todo o apoio durante essa caminhada.

Aos colegas do grupo de pesquisa, pelas inspirações, motivação e apoio, em especial a Dr.<sup>a</sup>. Raiane Gonçalves e a M<sup>a</sup> Thuany Maraschin pelas orientações, pelo auxílio e pela força durante a realização desse trabalho.

Aos colegas do laboratório de operações unitárias (LOPE) da PUCRS, em especial ao Guilherme e ao Arthur, pelo auxílio e apoio durante a realização das esfoliações no equipamento.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETMA) pela oportunidade de realização do presente trabalho.



À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES),  
pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	7
AGRADECIMENTOS .....	8
SUMÁRIO .....	10
LISTA DE FIGURAS .....	12
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE QUADROS .....	16
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
RESUMO.....	18
ABSTRACT .....	19
1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS .....	24
2.1. Objetivos Específicos .....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Grafeno .....	25
3.2. Esfoliação em fase líquida .....	30
3.3. Cardanol .....	33
3.4. Esfoliação por fluido supercrítico .....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.1. Materiais .....	42
4.2. Métodos .....	43
4.2.1. Esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO <sub>2</sub> .....	44
4.2.2. Esfoliação do grafite em CO <sub>2</sub> supercrítico na presença de cossolvente etanol.....	45
4.2.3. Esfoliação do grafite na solução cardanol/etanol em CO <sub>2</sub> SC.....	47
4.3. Caracterização.....	48
4.3.1. Difração de Raio-X (DRX) .....	49
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo .....	49
(MEV-FEG).....	49

4.3.3. Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	49
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
4.3.5. Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM).....	50
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>51</b>
5.1. Esfoliação do grafite em CO <sub>2</sub> supercrítico.....	51
5.1.1. Influência da pressão.....	51
5.1.1. Influência da velocidade de despressurização do sistema.....	55
5.2. Esfoliação do grafite com etanol em CO <sub>2</sub> supercrítico.....	58
5.2.1. Influência da pressão acima de 150bar à 40°C.....	59
5.3. Esfoliação do grafite com cardanol e etanol.....	63
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Empilhamento de folhas (camadas) de grafeno que constituem o grafite, adaptado de BBLOGGER, (2013). ..... 21
- Figura 3.1. Alótropos do carbono a partir da monocamada 2D de grafeno. Pode ser embrulhado em bolas de 0D, enrolado em nanotubos 1D ou empilhado em grafite 3D, adaptado de GEIM, (2007). ..... 26
- Figura 3.2. Rota do processo de oxidação seguida por esfoliação e redução do grafite, adaptado de MACHADO, (2012). ..... 27
- Figura 3.3. Formação de defeitos no plano basal do grafeno. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma monocamada de OGR, adaptado de ERICKSON, (2010)..... 28
- Figura 3.4. Adsorção de surfactante à superfície das partículas, adaptado de HSIEH, (2013)..... 32
- Figura 3.5. Ilustração da folha e do fruto da *Anacardium occidentale* L. (cajuzeiro), adaptado de FAÚLA, 2016. .... 34
- Figura 3.6. Partes que compõem o fruto cajueiro, adaptado de MAZZETO, (2009).. 34
- Figura 3.7. Descarboxilação do ácido anarcárdico, adaptado de MAZZETO, 2009. . 35
- Figura 3.8 Estruturas químicas dos principais constituintes do LCC..... 35
- Figura 3.9. Estrutura química do cardanol destacando sítios reativos, adaptado de MAZZETTO, (2009). ..... 36
- Figura 3.10. Diagrama de fases com a região do fluido supercrítico, adaptado de CASSEL, (2008)..... 38
- Figura 3.11. Diagrama esquemático do processo de esfoliação de materiais em camadas no microambiente de emulsão do sistema CO<sub>2</sub>/PVP/H<sub>2</sub>O, adaptado de WANG, (2015). ..... 40
- Figura 4.1. Foto do equipamento de esfoliação supercrítica onde foram realizadas as esfoliações do grafite..... 43
- Figura 4.2. Esquema que ilustra o equipamento de esfoliação supercrítica. 1: cilindro de CO<sub>2</sub>; 2: bomba termostática; 3: célula de impregnação; 4: agitador magnético; 5: vaso de expansão; IP: indicador de pressão; TT:

- transmissor de temperatura; CT: controlador de temperatura, adaptado de XAVIER, (2016). ..... 43
- Figura 4.3. Imagem (a), estante em inox onde o porta amostra é inserido, adaptada de XAVIER (2016). (b) célula do equipamento de esfoliação supercrítica onde a estante com porta amostra é inserido. .... 45
- Figura 4.4. Porta amostra contendo grafite Grafine após sofrer a despressurização do CO<sub>2</sub>SC à 35°C..... 46
- Figura 5.1. Imagens de MEV-FEG das amostras de grafite Flake (a) FP, (b) F80, (c) F120, (d) F160 e de grafite Grafine, (e) GP, (f) G80, (g) G120 e (h) G160 submetido ao CO<sub>2</sub>SC na escala de 50µm..... 52
- Figura 5.2. Difrátogramas do grafite Flake e do grafite Grafine de partida, respectivamente. .... 53
- Figura 5.3. Difrátogramas referentes às análises de DRX das amostras de grafite FLAKE à 80bar (F80), à 120bar (F120), e à 160bar (F160) e das amostras de grafite Grafine à 80bar (G80), à 120bar (G120), e à 160bar (G160). .... 54
- Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG das amostras (a) F120DR e (b) F160DR, (c) G120DR e (d) G160DR na escala de 50 µm..... 56
- Figura 5.5. Difrátogramas da análise de DRX das amostras F120DR, F160DR, G120DR e G160DR, com despressurização mais rápida. .... 57
- Figura 5.6. Imagem de MEV-FEG para as amostras: (a) FE250, (b) FE150-250, (c) GE250, (d) GE150-250 na escala de 50 µm..... 60
- Figura 5.7. Difrátogramas da análise de DRX das amostras de grafite Flake (FE150-250) e Grafine (GE150-250). .... 61
- Figura 5.8. Imagens de AFM das amostras de grafite Grafine (a) GE250 (b) GE150-250 e os gráficos com o percentual de Grafine esfoliado para as amostras com etanol como cossolvente, (c) GE250 e (d) GE150-250... 62
- Figura 5.9. Imagens de MEV-FEG das amostras em pó no porta amostra, adicionado a ele a solução de etanol e cardanol 0,207g/mL: (a) GEC200, (b) GEC250, (c) GEC150-250, e as imagens do Grafine previamente disperso na solução, (d) GdEC200, (e) GdEC250 e (f) GdEC150-250. . 64
- Figura 5.10. Difrátogramas das amostras esfoliadas com etanol e cardanol à 250bar.65
- Figura 5.11. Imagens de AFM para as amostras de grafite em pó no porta amostra com a adição da solução etanol cardanol: (a) GEC250, (b) GEC150-250,

- e os gráficos com o percentual de grafite esfoliado para essas amostras (c) GEC250, (d) GEC150-250. .... 66
- Figura 5.12. Imagens de AFM para as amostras: (a) grafite Grafine de partida disperso na solução etanol cardanol (a) GPdEC, (b) GdEC250, (c) GdEC150-250, e os gráficos com o percentual de grafite esfoliado (d) GPdEC, (e) GdEC250, (f) GdEC150-250. .... 68
- Figura 5.13. Imagens de MET das amostras na escala de 100nm (a) GdEC150-250 e (b) GdEC250. .... 69
- Figura 5.14. Figura 5.11. Imagens de MET das amostras na escala de 100nm (a) GdEC150-250 e (b) GdEC250..... 70
- Figura 5.15. Gráficos de espectroscopia Raman das esfoliações em CO<sub>2</sub>SC com etanol e cardanol das amostras GP, GdEC250 e GdEC150-250. .... 71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Condutividade elétrica realizada pelo método de 4 pontas para as amostras de OGR, MARASCHIN, 2016.....	30
Tabela 3.1 Relação entre a concentração das nanofolhas 2D esfoliadas e a mistura etanol/água em diferentes proporções adaptada de WANG, (2015).....	40
Tabela 5.1. Intensidades dos picos na análise de DRX, para os grafites Flake e Grafine de partida e esfoliados em CO <sub>2</sub> SC nas pressões 80, 120 e 160bar.....	54
Tabela 5.2. Intensidades dos picos para as amostras F120DR, F160DR e G120DR e G160DR.....	57
Tabela 5.3 Valores da intensidade dos picos do gráfico de DRX para as amostras FE150-250 e GE150-250.....	61
Tabela 5.4 Intensidades dos picos para as amostras esfoliadas com etanol e cardanol em 250bar.....	65
Tabela 5.5. Resultados referentes à I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> retirados dos espectros Raman. ....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Condições experimentais e siglas da esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO <sub>2</sub> . .....	45
Quadro 4.2. Condição experimental de pressão e siglas das amostras esfoliadas em fluido supercrítico na presença de etanol, a temperatura de 35°C. ....	46
Quadro 4.3. Esfoliações realizadas para o grafite submerso em etanol em pressões mais elevadas na temperatura de 40°C. ....	46
Quadro 4.4. Esfoliações do grafite com o auxílio de etanol e cardanol. ....	48



## LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de força atômica
CO <sub>2</sub> SC	CO <sub>2</sub> supercrítico
CVD	Deposição química de vapor
CTAB	Hexadeciltrimetilamônio
DRX	Difração de Raio-X
EG	Grafite HC11
FSC	Fluido supercrítico
FT- Raman	Espectroscopia RAMAN
g	Grama
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
h	Hora
LCC	Líquido da casca da castanha do caju
LOPE	Laboratório de Operações Unitárias
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
mg	Miligrama
mL	Mililitro
MPa	Megapascal
nm	Nanômetros
NTC	Nanotubos de carbono
OECD	Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento
P <sub>c</sub>	Pressão crítica
PVP	Polivinilpirrolidona
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica

## RESUMO

KEMPKA, Sharon. **Esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO<sub>2</sub> assistido com surfactante de origem natural**. Porto Alegre. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O grafeno é um material com excelentes propriedades elétricas, eletrônicas, mecânicas e ópticas, e apresenta uma vasta gama de aplicações em diferentes setores, que vão desde a fabricação de dispositivos de armazenamento de energia até o setor biomédico. Embora existam diferentes metodologias propostas por autores para a sua produção, uma rota de obtenção eficiente, que combine alto rendimento, qualidade (estrutura livre de defeitos), sustentabilidade e produção em escala industrial viável, ainda é um desafio. Nessa perspectiva, o presente trabalho está relacionado com a obtenção do grafeno a partir da esfoliação do grafite em meio supercrítico, utilizando o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) assistido com surfactante de origem natural, o cardanol. Neste estudo são avaliados parâmetros experimentais, como a pressão do sistema, a presença de etanol no grafite durante a esfoliação, potencial do cardanol como surfactante na esfoliação em meio supercrítico. A caracterização dos materiais foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), Microscopia de Transmissão (MET), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios X (DRX), e Espectroscopia RAMAN (FT-Raman). A esfoliação foi eficiente utilizando a dispersão do grafite em solução de cardanol e etanol em dióxido de carbono supercrítico, na temperatura de 40°C, em rampa de pressão entre 150 e 250bar. Nessas condições, empilhamentos de lâminas de 15-50nm de espessura foram obtidas.

Palavras-Chaves: Esfoliação em fase líquida, cardanol, grafeno.

## ABSTRACT

Kempka, Sharon. **Exfoliation of graphite in supercritical fluid CO<sub>2</sub> assisted with natural surfactant.** Porto Alegre. 2020. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Graphene is a material with excellent electrical, electronic, mechanical and optical properties, and has a wide range of applications in different sectors, ranging from the manufacture of energy storage devices to the biomedical sector. Although there are different methodologies proposed by authors for their production, an efficient procurement route, which combines high yield, quality (defect-free structure), sustainability and production on a viable industrial scale, is still a challenge. In this perspective, the present work is related to obtaining graphene from the exfoliation of graphite in a supercritical medium, using carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) assisted with natural surfactant, cardanol. In this study, experimental parameters are evaluated, such as system pressure, the presence of ethanol in the graphite during exfoliation, the potential of cardanol as a surfactant in excretion in a supercritical medium. The materials were characterized by Scanning Electron Microscopy with Field Emission (SEM-FEG), Transmission Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (DRX), and RAMAN Spectroscopy (FT- Raman). Exfoliation was efficient using the dispersion of graphite in a solution of cardanol and ethanol in supercritical carbon dioxide, at a temperature of 40°C, in a pressure ramp between 150 and 250bar. In these conditions, stack of sheets 15-50nm thick were obtained.

Key-words: Liquid phase exfoliation, cardanol, graphene.

## 1. INTRODUÇÃO

Em meio a constantes avanços tecnológicos, diferentes produtos e materiais vêm sendo estudados com o objetivo de facilitar o uso, a manipulação, o custo e a qualidade de vida das pessoas. Por outro lado, há um fator essencialmente importante que devemos pensar quando se trata do processo produtivo desses materiais, o meio ambiente. Dessa forma, a busca por matérias-primas sustentáveis para a produção de novos materiais tem se intensificado nos últimos anos.

A nanotecnologia é a ciência que estuda o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, ou seja, materiais com extensões ou tamanho equiparados aos átomos e as moléculas. O sucesso dos nanomateriais está relacionado com a diversidade de aplicações, devido às suas características estruturais e com a capacidade em produzir materiais de alta qualidade. Esses materiais possuem uma estrutura livre de defeitos, o que implica diretamente no desempenho de suas propriedades como alta resistência, condução de eletricidade e calor (OLIVEIRA, 2015; MARASCHIN, 2016).

Dentre os diferentes tipos de nanomateriais, as nanoestruturas de carbono vêm se destacando por suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas, abrindo uma nova área de pesquisa na ciência e na nanotecnologia, graças à versatilidade do elemento carbono que é considerado a unidade estrutural básica da química orgânica. O carbono apresenta-se em diferentes formas alotrópicas como: diamante, fulerenos, nanotubos de carbono (NTC), grafite e grafeno (NARKSITIPAN, 2014; YUAN, 2014).

O grafeno é um material bidimensional (2D) formado por átomos de carbonos com hibridização  $sp^2$  disposto de forma hexagonal. Na Figura 1.1., são apresentadas

imagens do empilhamento de folhas (camadas) de grafeno que constituem o grafite (NASCIMENTO, 2013).



Figura 1.1. Empilhamento de folhas (camadas) de grafeno que constituem o grafite, adaptado de BBLOGGER, (2013).

O grafeno foi isolado pela primeira vez por Geim e Novoselov em 2004 por meio da técnica de microclivagem mecânica. Embora os grafenos obtidos por esta técnica sejam de qualidade, a escala deste processo é muito difícil para produção em grandes quantidades, por ser necessários longos períodos para a realização desse processo. Técnicas alternativas como deposição química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) e redução do óxido de grafeno têm sido estudadas (NASCIMENTO, 2013; OLIVEIRA, 2015; SIMON, 2016).

Atualmente as técnicas de obtenção do grafeno envolvem duas principais abordagens, a *top-down*, que consiste na formação de nanoestruturas a partir de macromoléculas ou micromoléculas, sendo utilizado para reduzir a grafite à forma nanométrica e a *bottom-up* que envolve a síntese do grafeno, partindo de outras moléculas simples de carbono. Os processos *top-down* têm sido considerados como promissores, sendo capazes de produzir grafeno em grandes quantidades e com baixo custo. Um exemplo desta última abordagem o grafite é disperso em solução aquosa com surfactante ou solvente orgânico (PAVOSKI, 2014; SIMON, 2016; MARASCHIN, 2016).

Inclusa na abordagem *top-down*, a rota de oxidação do grafite para obtenção de óxido de grafeno é amplamente utilizada. Nesse processo o grafite é intercalado com oxidantes fortes e esfoliado por meio de ultrassom, formando óxido de grafeno

(OG). Na sequência realiza-se a redução do OG, podendo ser química ou térmica, obtendo-se o óxido de grafeno reduzido (OGR). Entretanto essa rota possui desafios uma vez que causa defeitos na estrutura do óxido de grafeno, interferindo nas propriedades como a condutividade elétrica, além de utilizar ácidos nocivos ao meio ambiente (DING, 2012).

Estudos sobre a esfoliação direta do grafite em fase líquida têm apresentado métodos promissores para a produção de elevadas quantidades de grafeno, com qualidade, baixo custo e ambientalmente favorável. O grafite pode ser esfoliado em diferentes meios líquidos com o auxílio de ultrassom ou forças de cisalhamento. O material obtido é composto por monolâminas ou por um empilhamento com menos de 10 lâminas de grafeno e pode ser estabilizado por meio da interação com solventes, surfactantes, polímeros que apresentem empilhamento  $\pi$ - $\pi$ . A estabilização baseia-se na força de Van der Waals que se estabelecem entre os domínios do carbono  $sp^2$  das lâminas de grafeno e as moléculas estabilizadoras (WEY, 2014; LIU, 2015).

Solventes orgânicos como N-metil pirrolidona estudado por HERNANDEZ e seus colaboradores (2008), hexafluorobenzeno, octafluorobenzeno, pentafluorobenzonitrila, benzofluoropiridina por Wey (2015), apresentaram bom desempenho no processo de esfoliação (HERNANDEZ, 2008; WEY, 2014). Entretanto, o uso de solventes apropriados pode ser limitado, pelo elevado custo, por apresentar algum grau de toxicidade, pelo elevado ponto de ebulição que alguns apresentam, dificultando na sua remoção quando o grafeno é aplicado em filmes ou compósitos, além de necessitar de algumas horas de ultrassonificação durante o processo (PHIRI, 2017).

Como alternativa verde aos solventes orgânicos convencionais, o dióxido de carbono se destaca por ser um gás inerte, de baixo custo e de fácil obtenção, sem odor, não inflamável, ecologicamente amigável, com baixo ponto crítico (pressão e temperatura) e compatível à escala industrial (PETERSEN, 2017).

Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção do grafeno por meio da esfoliação do grafite em fluido supercrítico, utilizando  $CO_2$

assistido com cardanol, um dos componentes do líquido da casca da castanha de caju (LCC), como surfactante. Para isso foi avaliado a influência da variável pressão no processo de esfoliação, onde os ensaios ocorreram em diferentes pressões fixas e em rampa de pressão. Também avaliou-se a influência da despressurização rápida e lenta do sistema pressurizado para a esfoliação, a presença do etanol como cossolvente no processo e o potencial do cardanol como surfactante.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo do presente trabalho consiste em obter grafeno por meio da esfoliação do grafite em meio supercrítico, utilizando CO<sub>2</sub> assistido cardanol, surfactante de origem natural.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência da pressão no processo de esfoliação do grafite em meio supercrítico;
- Avaliar a influência da velocidade de despressurização rápida e lenta do sistema.
- Avaliar a influência da adição de etanol ao grafite no processo de esfoliação;
- Avaliar a ação do cardanol como surfactante no processo de esfoliação em meio supercrítico;
- Caracterizar o material obtido em relação à estrutura.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Grafeno

Em 1840, o alemão Schafhaeuti iniciou os estudos esfoliando grafite com ácido sulfúrico e nítrico, mantendo sua estrutura, mas gerando maior espaço entre as lâminas que o constituem (BOEHM, 2007).

Apenas em 2004, o grafeno monocamada foi isolado pela primeira vez e com isso se percebeu a importância de suas propriedades como: óticas, mecânicas e elétricas, abrindo novas oportunidades para os materiais bidimensionais (NOVOSELOV, 2004).

Formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , o grafeno é um material bidimensional (2D), onde cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos em uma estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel, formando uma estrutura cristalina (RUOFF, 2008; NASCIMENTO, 2013).

A combinação de folhas de grafeno que constitui o grafite e outros alótropos do carbono, como os fulerenos e os nanotubos de carbono (folhas de grafeno enroladas), são ilustrados na Figura 3.1. (OLIVEIRA, 2015).

As ligações carbono-carbono do tipo sigma ( $\sigma$ ) (ligações covalentes), com ângulo de  $120^\circ$ , são ligações fortes presentes nos materiais, já as ligações  $\pi$  hibridizadas que dão origem às bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , são ligações fracas que permitem os elétrons se locomoverem na rede cristalina, promovendo a condutividade elétrica (GEIM, 2007; SIMON 2016).

Os grafenos podem ser de camada simples (*single-layer graphene*), grafeno de dupla camada (*bilayer-graphene*) e grafeno de poucas camadas (*few-layer graphene*) com número de camadas menor ou igual a 10 (RAO, 2009).

Propriedades mecânicas, elétricas e ópticas dos materiais bidimensionais como o grafeno, permitem aplicações potenciais em diferentes segmentos, incluindo eletrônica, optoeletrônica e catálise. (WANG, 2015).

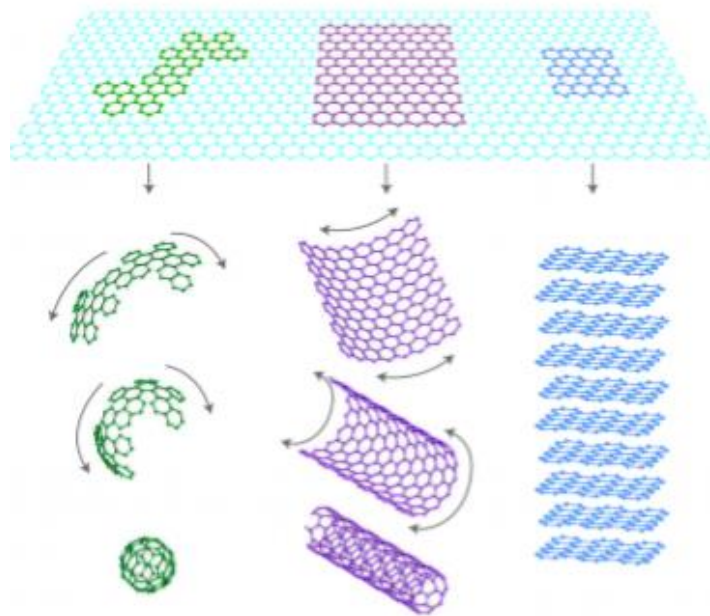


Figura 3.1. Alótropos do carbono a partir da monocamada 2D de grafeno. Pode ser embrulhado em bolas de 0D, enrolado em nanotubos 1D ou empilhado em grafite 3D, adaptado de GEIM, (2007).

Segundo LOTYA e seus colaboradores (2009) o grafeno pode ser obtido por clivagem micromecânica em que monocamadas são descascadas a partir de cristais de grafite. Entretanto, a condutividade elétrica dos filmes de grafeno obtidos é baixa, as dispersões são razoavelmente estáveis, sendo a produtividade e o rendimento não eficientes.

A técnica geralmente usada é a oxidação e a subsequente esfoliação do grafite para obter óxido de grafeno (OG). As condições e os reagentes para a oxidação à base de Clorato, são os resultantes dos estudos e métodos desenvolvidos por Brodie, Staudenmaier e Hofmann e a base de Permanganato, são

os métodos estudados por Hummers e Offeman (1958), possuindo variações com pequenas modificações (WONG, 2014).

O método de Staudenmaier se baseia na combinação do ácido sulfúrico concentrado com ácido nítrico fumegante e  $\text{KClO}_3$  para a oxidação das camadas do grafite. Já o método de Hofmann consiste na combinação do ácido sulfúrico com ácido nítrico, ambos concentrados, e  $\text{KClO}_3$ . A combinação do ácido sulfúrico concentrado na ausência de ácido nítrico, mas na presença de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KMnO}_4$  refere-se ao método de Hummers. (POH, 2012).

Embora a oxidação química do grafite seguida por esfoliação seja uma das rotas mais usadas, a modificação química resultante na estrutura do OG torna o material eletricamente isolante, o que pode ser revertido por redução química. Porém, o processo de fabricação é caro, lento, além de ser ecologicamente agressivo por utilizar ácidos nocivos ao meio ambiente. A Figura 3.2 apresenta a rota dos processos de oxidação seguida por esfoliação e redução do grafite (NASCIMENTO, 2013; SIMON, 2016; MATOS, 2015).

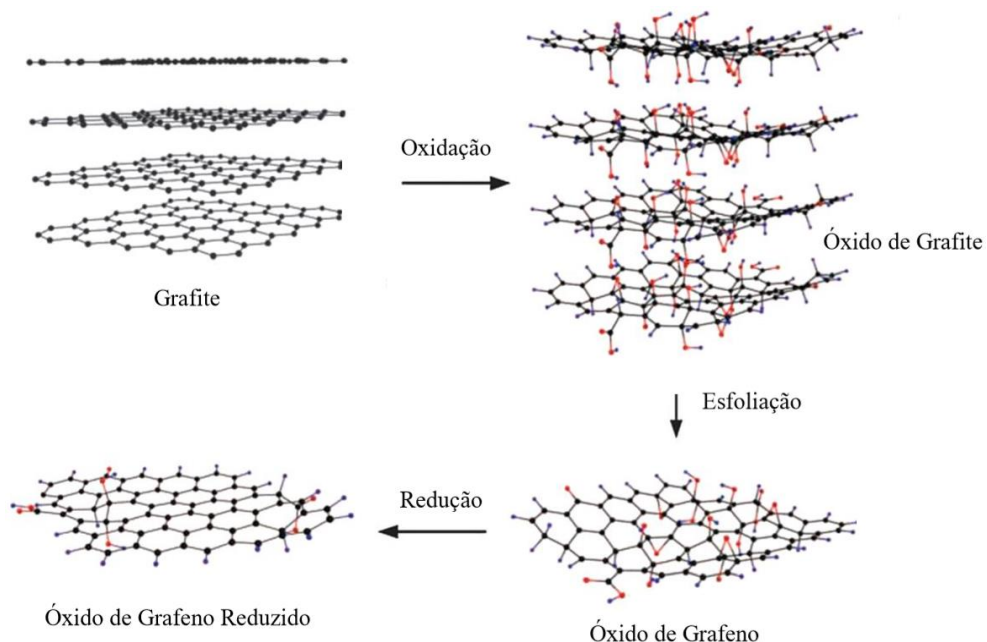


Figura 3.2. Rota do processo de oxidação seguida por esfoliação e redução do grafite, adaptado de MACHADO, (2012).

Os possíveis defeitos na rede  $sp^2$  causados pelo processo de oxidação do grafite são ocasionados pela introdução de grupos funcionais contendo oxigênio, via hidroxilas ( $-OH$ ), carbonilas ( $-CO$ ), carboxilas ( $-COOH$ ) e grupo epóxido, no plano basal do grafeno. A formação de ilhas de grafenos perfeitos, hibridização  $sp^2$ , rodeada por regiões defeituosas são mostradas na Figura 3.3., (MATOS, 2015).

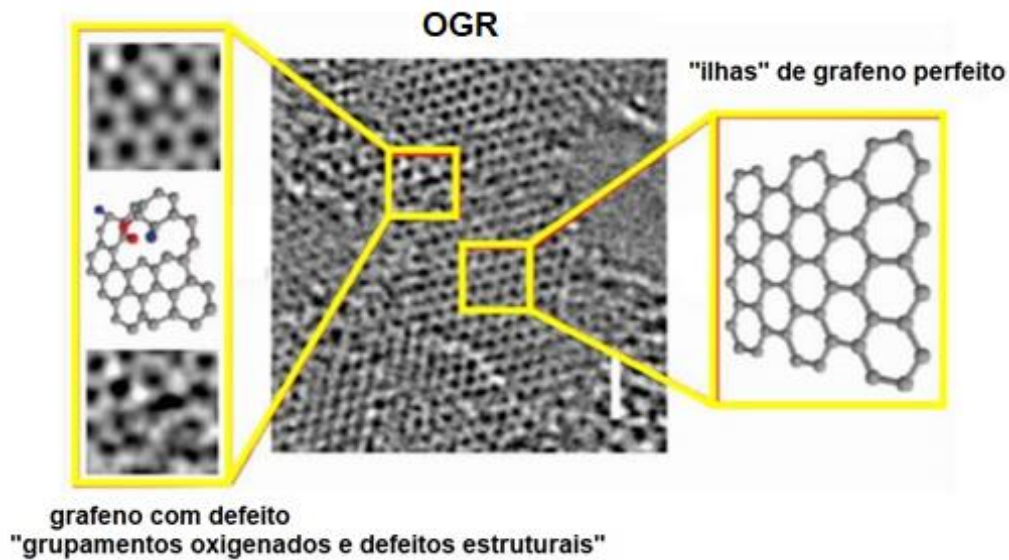


Figura 3.3. Formação de defeitos no plano basal do grafeno. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma monocamada de OGR, adaptado de ERICKSON, (2010).

Os grupos funcionais em OG podem ser removidos por meio de redução. Esse processo melhora os valores de condutividade, entretanto ainda são valores abaixo dos grafenos obtidos por esfoliação micromecânica (SINGH, 2011).

Os métodos disponíveis para as etapas de redução envolvem o tratamento térmico e a redução química. Os agentes redutores tradicionais, tais como hidrazina, borohidreto de sódio, hidreto de alumínio e lítio e outros compostos não tóxicos ao meio ambiente, como açúcares são usados em processo de redução química (WONG, 2014).

Na redução térmica, o óxido de grafeno é submetido a um aquecimento rápido. Neste processo, a amostra seca é colocada dentro de um tubo de quartzo e submetida a um súbito aumento de temperatura, promovendo a liberação de moléculas de  $CO$ ,  $CO_2$  e água. Esse aquecimento aumenta a pressão interna,

forçando a separação das folhas. Em aproximadamente 200°C, os grupos funcionais presentes na superfície do OG começam a se decompor (SANTOS, 2015).

PAVOSKI (2017) avaliou a esfoliação de dois diferentes tipos do grafite de partida: o grafite HC11 (EG) com um tamanho médio de cerca de 50  $\mu\text{m}$ , tamanho de cristal de 14nm e grafite Flake 9950 (FK) com um tamanho de cerca de 150  $\mu\text{m}$  e tamanho de cristal de 17 nm, em diferentes tempos 24, 48, 72 e 96h, utilizando o método Staudenmaier, (STAUDENMAIER, 1898). O uso de grafite expandida EG (50  $\mu\text{m}$ ,) como material de partida produziu poucas camadas de grafeno porém com muitos defeitos, enquanto que o Flake (150  $\mu\text{m}$ ) como material de partida foi o mais apropriado para a produção de óxido de grafeno reduzido pelo método Staudenmaier modificado. OGR foi obtido pela oxidação do floco de grafite durante um período de 24 h, seguido por redução térmica a 1000 °C, contendo aproximadamente 13% de oxigênio, baixa densidade de defeitos e baixo número de camadas de grafeno. O processo de oxidação de FK diminuiu levemente a condutividade elétrica da amostra em 24h, no entanto, o processo de redução, se mostrou eficiente na restauração da rede  $\text{sp}^2$ , responsável pela condutividade (PAVOSKI, 2017).

MARASCHIN (2016) também avaliou a esfoliação do grafite pelo método Staudenmaier, utilizando o grafite Grafine 99200 (FINE) com tamanho de grão 75  $\mu\text{m}$  como material de partida em três diferentes tempos de reação 12, 24 e 48h. Os melhores resultados foram obtidos no tempo de reação de 24h e com redução térmica em 1000° C. Nessas condições um empilhamento com cerca de 7-8 lâminas de grafeno, com baixa densidade de defeitos e com condutividade elétrica de 55,4  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  foi obtido. A Tabela 3.1 são apresentados os valores da condutividade elétrica do grafite Grafine (FN) em diferentes tempos de oxidação e em diferentes temperaturas de redução. FN12h6 corresponde ao tempo de oxidação de 12h e uma temperatura de redução de 600°C, FN12h10 corresponde a 12h e temperatura de 1000° e assim sucessivamente (MARASCHIN, 2016).

Tabela 3.1 Condutividade elétrica realizada pelo método de 4 pontas para as amostras de OGR, MARASCHIN, 2016.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
FN12h6	19,2
FN12h10	19,7
FN24h6	46,5
FN24h10	55,4
FN48h6	15,3
FN48h10	25,1

### 3.2. Esfoliação em fase líquida

Embora uma ampla variedade de métodos para obtenção do grafeno tenha sido estudada e algumas se mostrado promissoras, a dificuldade de produzir grafeno com alta qualidade e em larga escala ainda persiste (ACHEE, 2018).

Assim, uma rota promissora é a esfoliação do grafite em fase líquida. Esse processo resulta na esfoliação de grafite para obter grafeno com alto rendimento a partir do material de partida. A qualidade dos grafenos obtidos por esta técnica se mostrou superior aos grafenos obtidos por redução química do óxido de grafeno (NASCIMENTO, 2013).

A esfoliação em líquido é uma abordagem utilizada para produzir dispersões coloidais de grafeno a partir do grafite em uma variedade de solventes, como hexafluorbenzeno, octafluorbenzeno, benzofluoropiridina... (NASCIMENTO, 2013).

A esfoliação em líquido pode ser feita com o uso de sonicação ou cisalhamento em um meio líquido com solvente orgânico, aquoso com auxílio de surfactante ou polímero, ou com o uso de cossolventes como nos sistemas água/álcool, ambos usados diretamente em grafite (SIMON, 2016).

A direta esfoliação do grafite em diferentes solventes orgânicos foi avaliada por HERNANDEZ e seus colaboradores (2008) que reportaram a produção de monolâminas (*few layer graphene*) a partir da esfoliação de grafite em N-metil

pirrolidona (NMP) com o auxílio de ultrassom (banho durante 30 min), seguida por centrifugação (500rpm, 90 min). Diferentes outros solventes foram avaliados, porém, o NMP mostrou melhor desempenho devido a afinidade química com o grafeno ser maior. Esse critério pode ser determinado pela análise da tensão superficial ou pelos parâmetros de solubilidade de Hansen (JIANG, 2017; MOURA, 2019).

No método de esfoliação em fase líquida, a tensão interfacial entre sólido e líquido tem um efeito importante no grau de dispersão de um sólido quando imerso em um meio líquido. Para o grafeno, a eficiência das dispersões está relacionada com a interação líquido - grafeno que deve ser igual ou maior que a interação entre grafeno-grafeno no grafite. Líquidos que possuam tensões superficiais próximas a  $\gamma$  - 40 mJ/m<sup>2</sup>, como o *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), o isopropanol (IPA), o *N,N*-dimetilformamida (DMF) foram reconhecidos como os solventes promissores para dispersar e esfoliar grafite (GAO, 2014).

Outros solventes orgânicos como tetrahidrofurano, *N,N*-dimetilformamida têm sido apontados como bons solventes para a obtenção de grafeno com elevada qualidade (JIANG, 2017; WEI, 2015).

A água seria um excelente solvente, considerando seu baixo custo e por ser um líquido natural, ou seja, ecologicamente amigável. Porém, a esfoliação do grafite e a estabilização do grafeno em água se torna difícil devido à natureza hidrofóbica das lâminas de grafeno. A presença de surfactante nesse caso pode superar essa dificuldade com auxílio de ultrassom (YEON, 2015).

A eficiência das dispersões está relacionada com a interação entre o solvente e o grafeno, esta por sua vez, deve ser maior que a interação grafeno-grafeno no grafite. Devido a isso, surfactantes são utilizados para auxiliar na dispersão do grafeno em água por meio da sonificação do grafite. A utilização de surfactante promove maior grau de esfoliação em relação ao uso de solventes orgânicos (NASCIMENTO, 2013; WEI, 2015).

Segundo SIMON (2016), os surfactantes possuem a função de aproximar a energia superficial do líquido à do grafeno, facilitando a esfoliação. Além de atuar como estabilizador das folhas, evita o reempacotamento. A Figura 3.4., ilustra a adsorção do surfactante na superfície do grafeno em função da concentração de surfactante. Em I inicia-se o processo de adsorção do surfactante à superfície do grafeno; em II, em baixas concentrações de surfactante, há um revestimento causado pela adsorção. Em III ocorre à formação de semi-micelas por ser próxima à concentração crítica de união. Na micela de surfactante, a cauda hidrofóbica (parte apolar) aponta para o núcleo (material laminado), enquanto que a cabeça (parte polar) se direciona para a parte externa numa espécie de revestimento. Já acima da concentração crítica de micelas, IV, ocorre o aparecimento de micelas livres (WANG, 2015; SIMON, 2016).

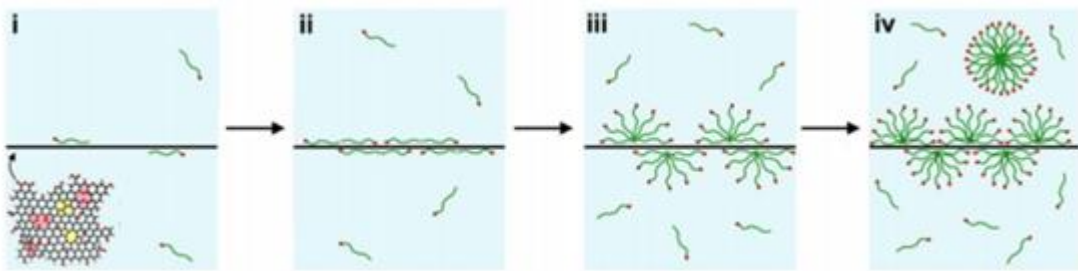


Figura 3.4. Adsorção de surfactante à superfície das partículas, adaptado de HSIEH, (2013).

XU e seus colaboradores (2015) estudaram a eficiência de diferentes surfactantes como polivinilpirrolidona (PVP), dodecil sulfato de sódio (SDS), Polisorbato 20, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e outros na esfoliação de grafite, onde a PVP se mostrou mais eficiente. Avaliaram também a adição da mistura PVP e pó de grafite em soluções aquosas de frações de etanol variadas de 0 a 100%, a fim de melhorar as dispersões de grafite no surfactante. Os resultados experimentais indicaram que as concentrações de dispersões de grafeno dependem fortemente da fração de volume de etanol adicionado no surfactante e que 20% obteve melhores resultados. (XU, 2015).

A esfoliação em fase líquida pode ser usada para esfoliar o grafite em diferentes meios líquidos com o auxílio do ultrassom ou forças de cisalhamento a fim de remover as monolâminas ou empilhamentos com um pequeno número de lâminas



(*few layer graphene*). O uso de ultrassom permite a preparação de grafenos em solventes orgânicos, soluções surfactantes/água ou líquidos iônicos. Isto significa que pode ser evitado o uso de oxidantes fortes ou agentes redutores. Dessa forma, o uso de ultrassom torna-se atraente para produzir grafeno de alta qualidade e em grandes quantidades (STANKOVICH, 2007).

Diferentes surfactantes iônicos e não iônicos têm sido investigados tais como colato de sódio, ácido dodecilbenzenosulfônico, deoxicolato, dodecil benzeno de sódio, dodecilbenzenosulfonato de sódio, entre outros. Guardia e seus colaboradores (2011) descobriram que os surfactantes não iônicos, dependendo das condições experimentais, podem ser mais eficientes que os iônicos. Isso porque em surfactantes iônicos a repulsão eletrostática para a esfoliação do grafite é menos efetiva em uma solução aquosa do que o efeito da estabilização estérica induzida por um surfactante não-iônico (YEON, 2015).

HERNANDEZ e seus colaboradores (2008) utilizaram como surfactante na esfoliação do grafeno o dodecilbenzenosulfonato de sódio e obtiveram baixo rendimento ( $0,1 \text{ mg. mL}^{-1}$ ), entretanto cerca de 40% do material esfoliado era estruturas com menos de 5 lâminas no empilhamento.

Uma das propostas deste trabalho é avaliar o potencial do cardanol como surfactante no processo de esfoliação do grafite com  $\text{CO}_2$  supercrítico, visto que se trata de um produto de fonte renovável, de baixo custo e abundante subproduto da indústria da castanha do caju.

### **3.3. Cardanol**

O cajuseiro *Anacardium occidentale L.* (Figura 3.5.), pertencente à família Anacardiaceae, é uma árvore frutífera que possui uma aparência exótica, com troncos tortuosos, folhas glabras e fruto reniforme (FAÚLA, 2016).



Figura 3.5. Ilustração da folha e do fruto da *Anacardium occidentale* L. (cajuzeiro), adaptado de FAÚLA, 2016.

O fruto do cajuzeiro, conhecido como castanha de caju, possui uma casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado, são frutos de largura e comprimento variáveis, com coloração variante entre o amarelo e o vermelho (FAÚLA, 2016; MAZZETO, 2009).

O mesocarpo, mostrado na Figura 3.6., é repleto de um líquido escuro, quase preto, cáustico e inflamável, que representa aproximadamente 25% do peso da castanha de caju, esse líquido é chamado líquido da casca da castanha de caju (LCC), internacionalmente conhecido por *cashew nut shell liquid* (CNSL) (MAZZETO, 2009).

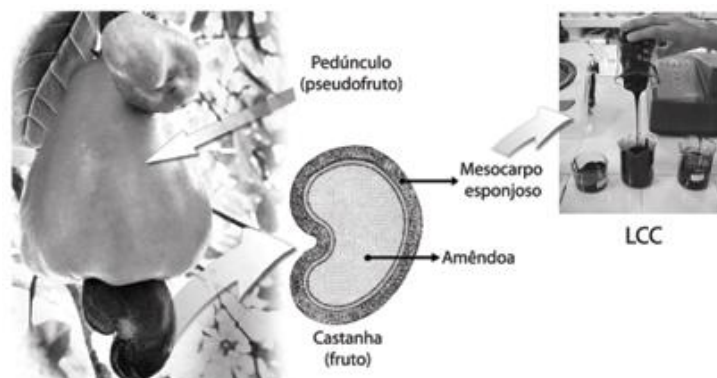


Figura 3.6. Partes que compõem o fruto cajueiro, adaptado de MAZZETO, (2009).

O LCC pode ser classificado em dois tipos devido ao seu modo de extração, o LCC natural e o LCC técnico. O LCC técnico é produzido na indústria por descarboxilação térmica o ácido anarcárdico (Figura 3.7.), contém principalmente cardanol (75-85%), cardol (15-20%) e traços de metilcardol. Enquanto que o LCC natural é extraído por solvente e na sua composição contém ácido anacárdico (60-65%), cardol (15-20%), cardanol (10%), e traços de metilcardol (FAÚLA, 2016).

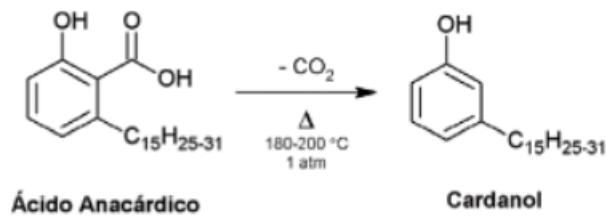


Figura 3.7. Descarboxilação do ácido anarcárdico, adaptado de MAZZETO, 2009.

A Figura 3.8., apresenta as estruturas químicas dos principais constituintes do LCC (FAÚLA, 2016).

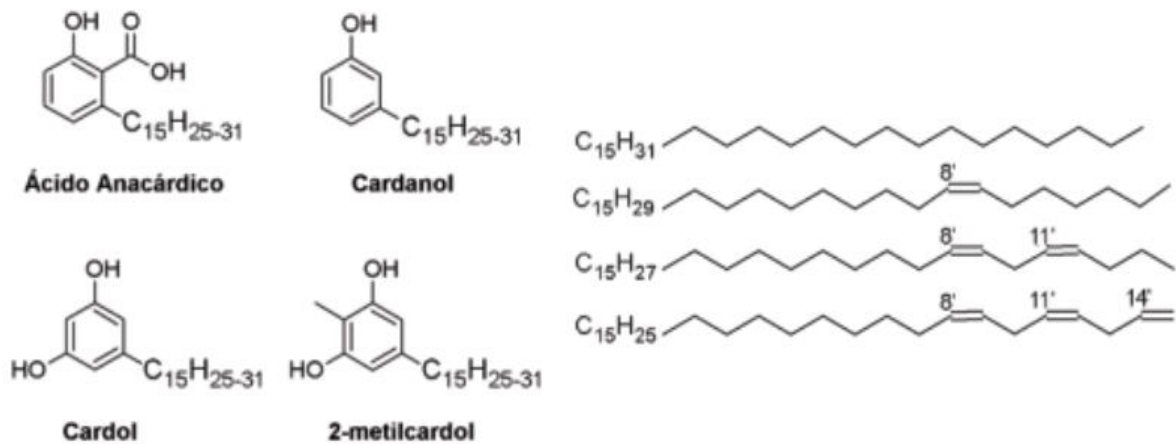


Figura 3.8 Estruturas químicas dos principais constituintes do LCC.

Subproduto da indústria de processamento do caju, o cardanol é um composto monofenólico com longa cadeia alifática (saturada e insaturada). É considerado o componente mais importante do líquido devido a suas inúmeras aplicações como aditivos antioxidantes, estabilizantes hidrorrepelentes, lubrificantes, polímeros e borracha... (MAZZETO, 2009; SILVA, 2014; FAÚLA, 2016).

A mistura de compostos que possuem uma, duas ou três ligações duplas não conjugadas, nos carbonos 8, 11 e 14, constituem a porção insaturada da molécula do cardanol (Figura 3.9.). Se a molécula for submetida a uma reação de hidrogenação, saturando estas ligações, obtém-se o cardanol hidrogenado, 3-pentadecilfenol ou 3-PDP (SILVA, 2014; FAÚLA, 2016).

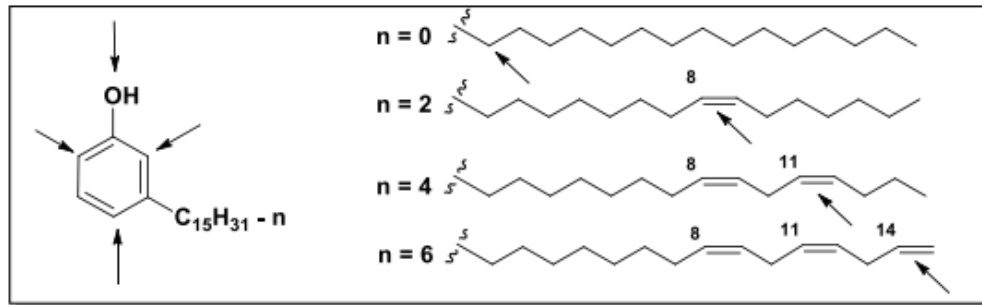


Figura 3.9. Estrutura química do cardanol destacando sítios reativos, adaptado de MAZZETTO, (2009).

O cardanol apresenta-se como matéria-prima renovável e intermediário químico, sendo a não-toxicidade o seu principal atributo. A *Organization for Economic Co-operation and Development* (OECD) realizou testes que comprovaram a biodegradabilidade do cardanol (96%) em 28 dias, a solubilidade em água igual a 1,0 g/L e a ecotoxicidade: concentração de cardanol responsável por causar toxicidade, tempo (96 h) em peixe < 11 g/L, em dáfnias < 66 g/L, em algas < 1 g/L (MAZZETTO, 2009).

O cardanol possui estabilidade térmica em altas temperaturas, possui caráter anfifílico e lipídico e permite a funcionalização da sua molécula (LOCHAB, 2014; VOIRIN, 2014).

Sendo assim, o cardanol e seus derivados possuem aplicações como: extrator de metais, aditivos de lubricidade, retardantes de chama, além de acentuada atividade bactericida, fungicida e antitumoral (PALVANNAN, 2012; MAZZETTO, 2009).

O cardanol também está sendo usado como surfactante e na síntese de polímeros como a polianilina, por ser considerado sustentável, biodegradável e ter baixo custo (BLOISE, 2014; GONÇALVES, 2016).

Dessa forma, as propriedades do cardanol, o tornam potencialmente adequado para dispersar grafite em solução aquosa e estabilizar as soluções obtidas devido a sua natureza anfifílica e a possibilidade de interações  $\pi$ - $\pi$  entre o cardanol e o grafeno.

### **3.4. Esfoliação por fluido supercrítico**

A esfoliação supercrítica é um método que utiliza fluido supercrítico (FSC) como um intercalador para penetrar, expandir e esfoliar grafite natural ou seus derivados em folhas de grafeno (GAO, 2014).

Um FSC pode ser qualquer substância que se encontre acima do seu ponto crítico, ou seja, acima de sua pressão e temperatura crítica. A figura 3.10. Ilustra essa condição. Nessas condições, o fluido possui propriedades simultâneas, isto é, possui viscosidade análoga a de um gás e uma capacidade de dissolução elevada como a de um líquido (LUCAS, 2015).

Acima da temperatura e pressão crítica de uma substância, há uma fase fluídica com propriedades líquidas e gasosas que facilitam a penetração em muitos materiais, graças a baixa viscosidade, a tensão superficial zero e a alta difusividade (SANTOS, 2015; PU, 2009).

Entre a variedade de solventes que podem ser utilizados nesse processo, o CO<sub>2</sub>, é o mais utilizado devido a suas propriedades como baixa temperatura e pressão crítica, 304K (31°C) e 72bar, respectivamente (NASCIMENTO, 2013; LUCAS, 2015).

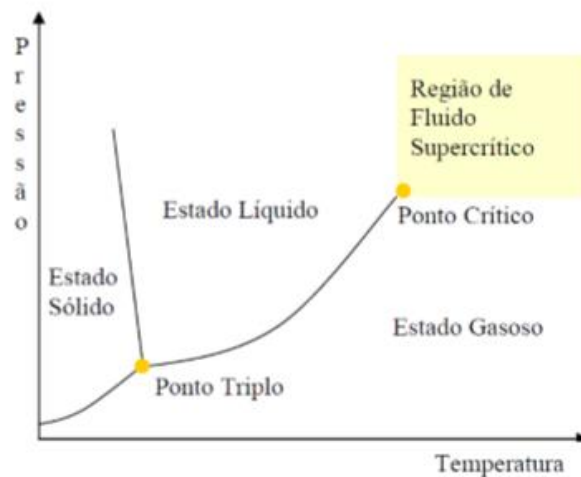


Figura 3.10. Diagrama de fases com a região do fluido supercrítico, adaptado de CASSEL, (2008).

A fim de delaminar materiais constituídos por empilhamentos de camadas, estudos mostram que FSC apresenta-se como alternativa viável no processo de esfoliação. Nesta perspectiva, o  $\text{CO}_2$  é muito utilizado como solvente nos processos de esfoliação, sendo muito vantajoso devido ao seu ponto crítico baixo, que facilita o trabalho, além de ser atóxico, de baixo custo e ecologicamente amigável. (SANTOS, 2011).

Entretanto o  $\text{CO}_2$  apresenta dificuldade em dissolver moléculas polares em pressões elevadas, a fim de aumentar a polaridade do  $\text{CO}_2$  solventes como água, etanol, metanol, costumam ser adicionados, aumentando o poder de solvência e seletividade do processo (CASSEL, 2008).

A pressão e a temperatura aplicadas no processo de esfoliação líquida possui vantagens pela permeabilidade dos FSC, promovendo melhor taxa de intercalação e eficiência na esfoliação. (PU, 2009; GAO, 2017).

O método de expansão rápida, significa aliviar a pressão, depressurizar rapidamente o sistema abrindo a válvula conectada ao vaso expensor na célula onde se encontra o material a ser esfoliado. A instantânea expansão durante um passo abrupto de depressurização é o fator chave para o sucesso da esfoliação (PU, 2009; NASCIMENTO, 2013; WANG, 2015).

O método de PU e seus colaboradores (2009) consiste em adicionar pó de grafite a uma atmosfera de CO<sub>2</sub> supercrítico por um determinado tempo, após ocorre uma rápida despressurização do sistema. Nesse processo o fluido supercrítico atua como agente expensor do grafite e com a rápida despressurização do sistema o grafite é esfoliado, resultando na produção de lâminas de grafeno que são coletadas em meio aquoso com Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) como surfactante (PU, 2009).

Os surfactantes têm sido usados para auxiliar a esfoliação em fluido supercrítico, pois aumenta a relação entre a superfície e a massa do material laminado, formando uma interface maior facilitando a intercalação de CO<sub>2</sub>SC entre as laminas do material a ser esfoliado (WANG, 2015).

YEON e colaboradores (2015) investigaram o efeito de álcoois (metano, etanol e isopropanol) como redutores da tensão superficial na esfoliação do grafite usando SDS como surfactante. Obtiveram melhores resultados em relação aos estudos que não utilizaram etanol, 2,1mg/mL de grafeno com baixa concentração de surfactante.

Sendo o etanol altamente solúvel em CO<sub>2</sub>, pode-se esperar que a adição de etanol como cossolvente melhore a polaridade do CO<sub>2</sub>SC, o que é favorável para promover a solubilidade do surfactante no CO<sub>2</sub>SC. Além disso, com a adição de etanol, as interações entre as caudas do surfactante tornam-se mais fracas, o que leva à diminuição da interação interfacial (XU, 2015).

Tem sido sugerido que o álcool diminui a tensão superficial da água, o qual minimiza a energia interfacial entre o surfactante e a superfície do grafeno (YEON, 2015).

WANG e colaboradores (2015) utilizaram CO<sub>2</sub>SC, polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante, e água para esfoliar materiais em camada por inversão de fase da micela. Foram avaliadas as melhores condições experimentais para a esfoliação, bem como o efeito da relação % (v/v) etanol/água na esfoliação. Na Figura 3.5 é apresentado o esquema do processo de esfoliação dos materiais em camada no sistema CO<sub>2</sub>/surfactante/H<sub>2</sub>O.

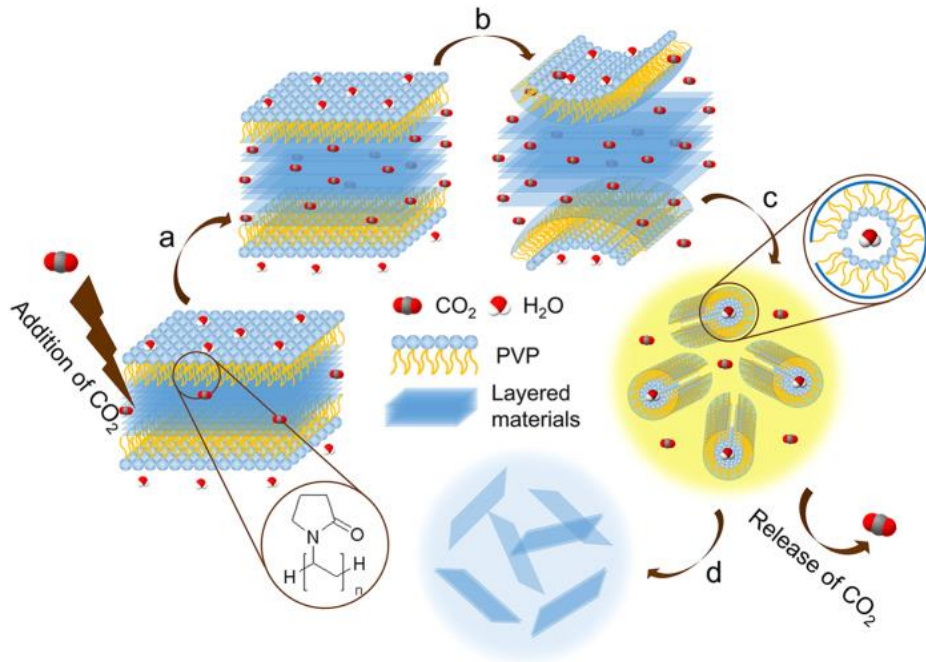


Figura 3.11. Diagrama esquemático do processo de esfoliação de materiais em camadas no microambiente de emulsão do sistema  $\text{CO}_2/\text{PVP}/\text{H}_2\text{O}$ , adaptado de WANG, (2015).

Verificou-se que a esfoliação dos materiais com água ou etanol puros não foi eficiente. Para tal foram investigadas dispersões com teor de etanol de 0 a 100%. Dessa forma se verificou que a relação  $\%(\text{v/v})$  água/etanol influencia no processo de esfoliação de materiais em camada, sendo mais eficiente a esfoliação com 50% de etanol. A Tabela 3.1., são apresentados os resultados da relação de diferentes proporções da mistura etanol/água com a concentração das nanofolhas obtidas. Sendo assim o comportamento de fase das micelas nas emulsões podem ser efetivamente manipulados por pressão de  $\text{CO}_2$  e a relação etanol/água (WANG, 2015).

Tabela 3.1 Relação entre a concentração das nanofolhas 2D esfoliadas e a mistura etanol/água em diferentes proporções adaptada de WANG, (2015).



Ethanol content / vol%	Absorbance ( $A_{672nm}$ ) / $cm^{-1}$	Concentration / $mg/mL^{-1}$
0	0.582	0.038
10	0.769	0.051
20	1.090	0.072
30	1.328	0.088
40	1.324	0.087
50	2.102	0.139
60	1.166	0.077
70	1.542	0.102
80	0.977	0.065
90	0.947	0.063
100	0.477	0.032

GAO e colaboradores (2017) obtiveram grafeno com alta pureza e em poucas horas, pó de grafite foi adicionado em água/etanol 50%(v/v), na concentração 5g/L na sequência foi banho ultrassônico para homogeneização e após levado diretamente ao CO<sub>2</sub>SC com o auxílio do ultrassom simultaneamente, a suspensão de grafeno obtida foi pulverizada em pó de polivinilpirrolidina (PVP) como surfactante. As melhores condições experimentais para a obtenção do grafeno nesse processo foi 16MPa de pressão, temperatura de 315K e potência ultrassônica de 2Kw.

A esfoliação supercrítica é uma tecnologia limpa, que não gera resíduos, além de empregar o uso de solventes não tóxicos, utiliza fluido supercrítico de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>SC) para esfoliar o grafite e produzir grafeno. O processo consiste em confinar o grafite natural a uma atmosfera de CO<sub>2</sub>SC (intercalação do CO<sub>2</sub>SC nos interplanos do grafite) por determinado tempo e em seguida submeter o sistema à uma despressurização rápida, afim de que o CO<sub>2</sub> que se difundiu por entre as camadas do grafite, sofra rápida expansão e promova a esfoliação (NASCIMENTO, 2013; PETERSEN, 2017).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os grafites utilizados foram o Grafine 99200 (Grafine), com tamanho de grão de 75  $\mu\text{m}$  e o grafite FLAKE 9950 (Flake), tamanho de grão maior que 300  $\mu\text{m}$ , ambos doados pela empresa Nacional de Grafite Ltda. O etanol utilizado foi o 96% (Merck). O cardanol foi obtido a partir do LCC, cedido pela Vernisul Indústria e Comércio de Tintas Ltda., por meio de coluna cromatográfica, utilizando solventes clorofórmio:acetato de etila (95:5) como fase móvel e sílica gel 60, como fase fixa, com rendimento de 85% m/m e caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  (GONÇALVES, 2016).

As esfoliações supercríticas foram realizadas no equipamento de esfoliação supercrítica do Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS (LOPE), representada na Figura 4.1. O equipamento consiste em uma bomba de  $\text{CO}_2$  de alta pressão (ISCO 260-D), uma célula de impregnação de aço inox (Waters) com visor, uma resistência (Resistec) que controla a temperatura do ar em volta da célula, e uma placa de agitação magnética (Fisatom) e um transdutor de pressão (Smar), o esquema que ilustra o equipamento é apresentado na Figura 4.2. (XAVIER, 2016).



Figura 4.1. Foto do equipamento de esfoliação supercrítica onde foram realizadas as esfoliações do grafite.

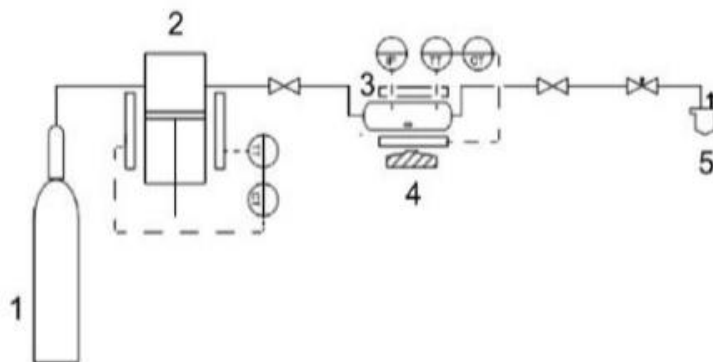


Figura 4.2. Esquema que ilustra o equipamento de esfoliação supercrítica. 1: cilindro de CO<sub>2</sub>; 2: bomba termostática; 3: célula de impregnação; 4: agitador magnético; 5: vaso de expansão; IP: indicador de pressão; TT: transmissor de temperatura; CT: controlador de temperatura, adaptado de XAVIER, (2016).

## 4.2. Métodos

Para o desenvolvimento do presente trabalho, diferentes parâmetros experimentais foram avaliados como: grafite (tamanho de grão diferentes), a esfoliação do grafite apenas em CO<sub>2</sub> supercrítico, a esfoliação do grafite na mistura grafite/etanol em CO<sub>2</sub> supercrítico e a esfoliação do grafite em dispersão na solução

cardanol/etanol em CO<sub>2</sub> supercrítico, bem como as melhores condições de pressão do sistema.

#### 4.2.1. Esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO<sub>2</sub>

Nessa etapa, dois tipos distintos de grafite (Grafine e Flake) foram utilizados como material de partida, a fim de avaliar a influência do tamanho de grão na obtenção do grafite esfoliado. Além disso, a esfoliação do grafite foi realizada usando pressões distintas, com rápida e lenta despressurização do reator, a temperatura constante (35 °C).

A esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO<sub>2</sub> foi realizada de acordo com metodologia adaptada de Wang et al. (2015). O porta amostra contendo 0,05g de grafite Grafine (GP) ou Flake (FP), foi inserido na estante em aço inox, (Figura 4.3a.), após, a estante com o porta amostra foi levada para a célula do equipamento de esfoliação supercrítica, (Figura 4.3b.) e submetido ao dióxido de carbono supercrítico (CO<sub>2</sub>SC) por um período de três horas, à 35°C, à pressão constante. Os ensaios foram realizados com lenta e rápida despressurização do sistema. Esse ensaio foi realizado em pressões diferentes avaliando-se a 80, 120 e 160 bar. A figura 4.3a foi adaptada de XAVIER (2016).



(a)



(b)

Figura 4.3. Imagem (a), estante em inox onde o porta amostra é inserido, adaptada de XAVIER (2016). (b) célula do equipamento de esfoliação supercrítica onde a estante com porta amostra é inserido.

A fim de identificar as diferentes amostras, foi desenvolvido um sistema de nomenclaturas, que segue a ordem: grafite utilizado, cossolvente, surfactante, pressão realizada. Por exemplo, GE120 significa que foi adicionado ao grafite Grafine, etanol para a esfoliação e submetido ao CO<sub>2</sub>SC na pressão de 120bar. O Quadro 4.1., reúne as siglas utilizadas no decorrer deste capítulo.

Quadro 4.1. Condições experimentais e siglas da esfoliação do grafite em fluido supercrítico CO<sub>2</sub>.

<b>Grafite de partida</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Velocidade de despressurização</b>	<b>Sigla</b>
Grafine	80	Lenta	G80
Grafine	120	Lenta	G120
Grafine	160	Lenta	G160
Flake	80	Lenta	F80
Flake	120	Lenta	F120
Flake	160	Lenta	F160
Grafine	120	Rápida	G120DR
Grafine	160	Rápida	G160DR
Flake	120	Rápida	F120DR
Flake	160	Rápida	G160DR

#### **4.2.2. Esfoliação do grafite em CO<sub>2</sub> supercrítico na presença de cossolvente etanol.**

A adição de um cossolvente (etanol) ao processo de esfoliação do grafite em fluido supercrítico também foi avaliada a partir de metodologia adaptada de Wang et al. (2015). Adicionou-se à 0,05g de grafite (GP ou FP) e 1,5mL etanol 96% (Merck) no porta amostra, após o porta amostra foi levado ao CO<sub>2</sub>SC. A despressurização do sistema foi rápida. A Figura 4.4., mostra o grafite após a despressurização do sistema em CO<sub>2</sub>SC. Considerando os resultados obtidos pelo MEV, os ensaios foram

realizados nas mesmas condições de temperatura e tempo de esfoliação, ou seja a 35°C e por um período de três horas, porém realizados nas pressões de 120, 160. Quadro 4.3., apresenta as condições das esfoliações do grafite com etanol realizadas nas pressões de 120 e 160bar.



Figura 4.4. Porta amostra contendo grafite Grafine após sofrer a despressurização do CO<sub>2</sub>SC à 35°C

Quadro 4.2. Condição experimental de pressão e siglas das amostras esfoliadas em fluido supercrítico na presença de etanol, a temperatura de 35°C.

<b>Esfoliação</b>	<b>Cossolvente</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Sigla</b>
Grafine	etanol	120	GE120
Grafine	etanol	160	GE160
Flake	etanol	120	FE120
Flake	etanol	160	FE160

Posteriormente, com base nos resultados obtidos e nos resultados encontrados na literatura, optou-se por realizar os ensaios das amostras dos grafites Grafine (GP) e Flake (FP) nas mesmas condições citadas anteriormente, porém elevando a pressão para 250 bar fixa, em rampa de pressão entre 150 e 250 bar, elevando a temperatura de 40°C. O Quadro 4.4., resume as esfoliações realizadas para as amostras de grafite em pressões mais elevadas e na temperatura de 40°C.

Quadro 4.3. Esfoliações realizadas para o grafite submerso em etanol em pressões mais elevadas na temperatura de 40°C.

<b>Esfoliação</b>	<b>Cossolvente</b>	<b>Pressão(b)</b>	<b>Sigla</b>
Grafine	etanol	250	GE250
Grafine	etanol	150-250	GE150-250
Flake	etanol	250	FE250
Flake	etanol	150-250	FE150-250

#### **4.2.3. Esfoliação do grafite na solução cardanol/etanol em CO<sub>2</sub>SC.**

Para a preparação do grafite na solução contendo cardanol e etanol utilizou-se a metodologia adaptada de ZHENG, (2012). O primeiro passo foi preparar a solução de cardanol/etanol, para isso, foi utilizado 0,207 mg de cardanol, como surfactante e 10mL de etanol 96% (Merck), essa solução foi levada ao banho de ultrassom (40 KHz, 120 w) por 2 horas.

O segundo passo foi pesar no porta amostra 0,533 g do pó de grafite Grafine puro de partida. A esse grafite, foi adicionado 2,2 mL da solução cardanol/etanol preparada, então o porta amostra contendo o grafite foi transferido diretamente para o CO<sub>2</sub>SC sob agitação magnética, esse ensaio foi realizado à 40°C, por um período de três horas, repetindo-se os ensaios nas mesmas condições alterando-se apenas a pressão para 200 bar, 250 bar e em rampa de pressão entre 150-250 bar. Despressurização rápida do sistema.

A próxima etapa de esfoliação envolveu o grafite Grafine previamente já disperso na solução de cardanol/etanol. Para isso, preparou-se uma dispersão do Grafine em solução cardanol/etanol na concentração 0,002 g/mL e levada para o banho de ultrassom (40 KHz, 120w) por 2 h, para homogeneização a metodologia foi adaptada de (ZHAO, 2016).

Após o banho de ultrassom, essa dispersão foi transferida para o CO<sub>2</sub>SC sob agitação magnética, o ensaio foi realizado à 40°C, por um período de três horas, repetindo-se nas pressões de 200bar, 250bar e em rampa de pressão entre 150-250bar. A despressurização do sistema nas esfoliações foi rápida. Quadro 4.5.

apresenta a sequência dos ensaios realizados para a esfoliação do grafite com auxílio do cardanol e etanol.

Quadro 4.4. Esfoliações do grafite com o auxílio de etanol e cardanol.

<b>Esfoliação</b>	<b>Cossolvente/Surfactante</b>	<b>Concentração (g.mL)</b>	<b>Pressão (b)</b>	<b>Sigla</b>
Pó Grafine	etanol/cardanol	0,002	200	GEC200
Pó Grafine	etanol/cardanol	0,002	250	GEC250
Pó Grafine	etanol/cardanol	0,002	150-250	GEC150-250
Grafine disperso de partida	etanol/cardanol	0,002	-	GPdEC
Grafine disperso	etanol/cardanol	0,002	200	GdEC200
Grafine disperso	etanol/cardanol	0,002	250	GdEC250
Grafine disperso	etanol/cardanol	0,002	150-250	GdEC150-250

### 4.3. Caracterização

As estruturas e dimensões dos materiais obtidos foram analisadas inicialmente por MEV-FEG e DRX. As amostras que apresentaram princípios de esfoliação a partir das caracterizações por MEV-FEG e/ou DRX foram, posteriormente, caracterizadas por FT-Raman, MET e AFM.

As caracterizações MEV-FEG, AFM e MET foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.

Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Materiais e Nanociência – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI-LMN) da PUCRS.

As análises por FT-Raman foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).



#### **4.3.1. Difração de Raio-X (DRX)**

A cristalinidade das lâminas de grafeno foi analisada em um difratômetro de Raio-X (XRD – Shimadzu 7000). As amostras, na forma de pó, foram acondicionadas no porta amostra do equipamento e analisadas na faixa de 5 a 60 graus. Para as análises foi utilizada a radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.1540$  Å) e um suporte com geometria paralela para análise de superfícies.

#### **4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)**

As morfologias e dimensões das amostras de grafite foram investigadas por MEV-FEG. As amostras na forma de pó foram depositadas em *stubs* de alumínio e metalizadas com ouro. A caracterização foi realizada em microscópio modelo Inspect F50 – FEI com tensão de trabalho de 10 a 20 kV e resolução de ponto de 1.2 nm.

#### **4.3.3. Espectroscopia Raman (FT-Raman)**

As análises de FT-Raman foram realizadas na temperatura ambiente em um Microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH320 e detector do tipo CCD (charged coupled device) refrigerado a nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi laser HeNe (632,8 nm) e o tempo de aquisição das medidas foi de 20 s. As amostras foram preparadas pela deposição direta da solução no *stub*, em substrato de silício.

#### **4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A morfologia das lâminas de grafeno foi verificada através de MET. As amostras de grafite foram dispersas em 1,0 mL de álcool etílico (99% P.A.; Merck) e submetidas ao ultrassom por 20 min (QUIMIS Q335D; com frequência ultrassônica de 40 kHz). A amostra em solução foi gotejada no grid de carbono e colocada no desumidificador, por 24 h, com o objetivo de retirar a umidade e evaporar o solvente.

As análises foram realizadas no microscópio Tecnai GM2100F, na voltagem de aceleração de 80 kV.

#### **4.3.5. Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM)**

As imagens da superfície das amostras foram obtidas utilizando um microscópio modelo Dimension Icon PT, da marca Bruker. As amostras foram suspensas em água destilada para os OG e em álcool 70 °GL para os OGR e sonificados por 4 h. Três gotas das suspensões resultantes foram depositadas em substrato de Si ultra limpo e secas em estufa a 100 °C por 10 min.

Os tamanhos estimados dos empilhamentos das lâminas de grafeno foram obtidos pelo programa NanoScope, em nanômetros (nm), foram realizadas cerca de 25 medições em cada imagem apresentada, obtendo-se o valor médio entre elas.

## 5. RESULTADOS

A fim de avaliar a eficiência do processo de esfoliação com CO<sub>2</sub>SC, foram utilizados os grafites de partida Flake e Grafine com diferentes tamanhos de grãos (grafite FLAKE 9950, tamanho de grão maior que 300 µm e grafite GRAFINE 99200, tamanho de grão maior que 75 µm, respectivamente). A diferença está relacionada ao pré-tratamento, isto é, o grau de esfoliação obtido mecanicamente, pois o tamanho de grão do grafite de partida apresenta influência nos resultados obtidos após a esfoliação (PAVOSKI, 2017; MARASCHIN, 2019).

### 5.1. Esfoliação do grafite em CO<sub>2</sub> supercrítico.

#### 5.1.1. Influência da pressão

A obtenção do grafeno pela esfoliação do grafite em CO<sub>2</sub>SC, está relacionada com a pressão do sistema, o aumento da pressão facilita o processo de esfoliação pois, à medida que a pressão aumenta, moléculas de CO<sub>2</sub> se difundem e intercalam as camadas intermédias do grafite, formando uma barreira energética mais forte capaz de diminuir a interação das camadas de grafite promovendo a expansão delas (LI, 2016; ZHAO, 2016; ZHENG, 2017).

A influência da pressão na esfoliação dos grafites Flake e Grafine em CO<sub>2</sub>SC foi estudada, inicialmente foi avaliado as pressões de 80, 120 e 160 bar, mantendo-se a temperatura fixa de 35°C por um período de 3h.

A caracterização das amostras foi realizada inicialmente por MEV-FEG e DRX, afim de verificar as morfologias, estruturas e dimensões das amostras de grafite Grafine e grafite Flake submetidas ao CO<sub>2</sub>SC. As imagens de MEV-FEG do grafite

Flake e do grafite Grafine submetidos ao CO<sub>2</sub>SC à 80, 120, 160bar, na temperatura de 35°C por 3h e dos grafites Flake e Grafine de partida podem ser observadas na Figura 5.1.

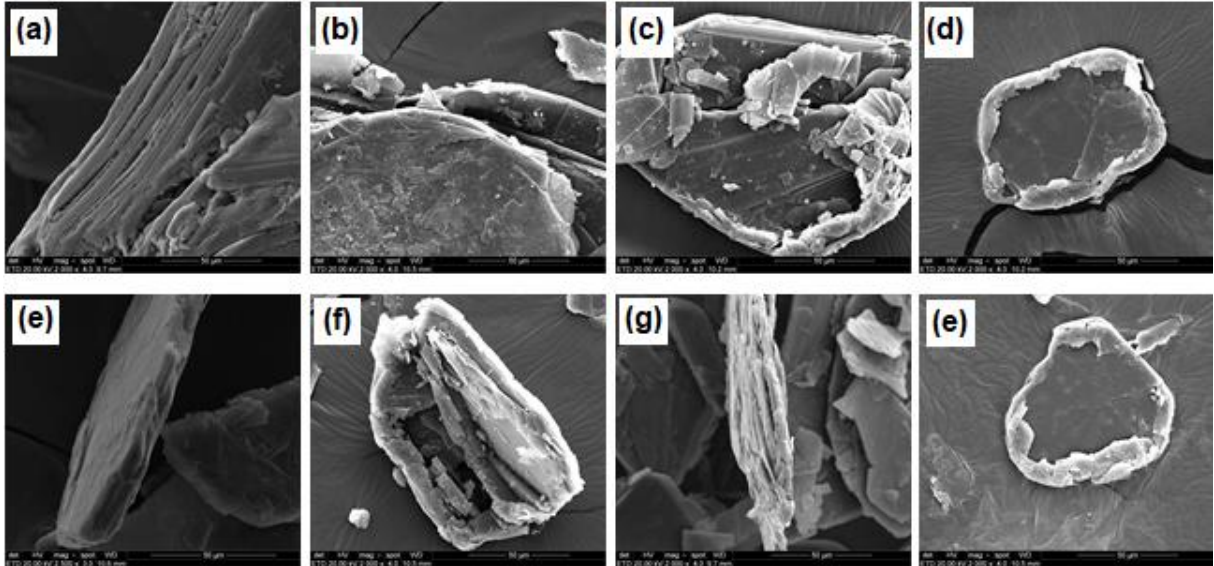


Figura 5.1. Imagens de MEV-FEG das amostras de grafite Flake (a) FP, (b) F80, (c) F120, (d) F160 e de grafite Grafine, (e) GP, (f) G80, (g) G120 e (h) G160 submetido ao CO<sub>2</sub>SC na escala de 50µm.

A morfologia dos grafites de partida Flake (Figura 5.1a) e do Grafine (Figura 5.1e) apresentam o empilhamento compacto de lâminas de grafeno. Após passar pelo CO<sub>2</sub>SC podemos observar que tanto para o grafite Flake quanto para o grafite Grafine, a medida que a pressão aumenta, ocorre uma modificação na morfologia dos grafites, observa-se também a ocorrência de inversão nas bordas dos grãos indicando uma tentativa da intercalação do CO<sub>2</sub> entre as lâminas do grafite, iniciando o processo de esfoliação. Nesta etapa de esfoliações, a partir das imagens de MEV-FEG, não foi possível observar diferenças significativas no resultado da esfoliação entre os grafites Flake e Grafine.

Os padrões de DRX para os grafites de partida apresentam padrão de difração característicos com dois picos em aproximadamente  $2\theta = 26,52$  e  $55^\circ$ , o que correspondem à cristalinidade e a estrutura do grafite (ZHENG et al., 2017; LI et al., 2016)

Quanto ao grafeno, a posição do pico é a mesma que a do grafite, porém o pico possui uma intensidade menor, isso indica que a amostra esfoliada é um

grafeno de poucas camadas e permaneceu a estrutura original intocada (LI, 2009; ZHENG, 2017; GHANBARI, 2019)

A diminuição na intensidade do pico pode estar associada à diminuição das lâminas de grafeno no empilhamento. Esse comportamento foi observado por (GHANBARI, 2019; JALILI, 2019).

De acordo com a Figura 5.2., os difratogramas de grafite Grafine e Flake de partida estão de acordo com a literatura (MARASCHIN, 2019, PAVOSKI, 2017).

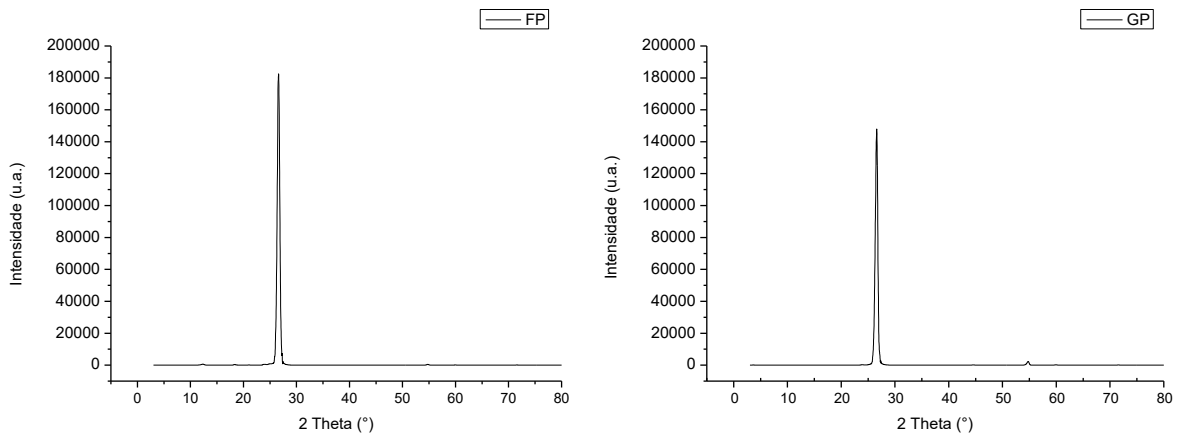
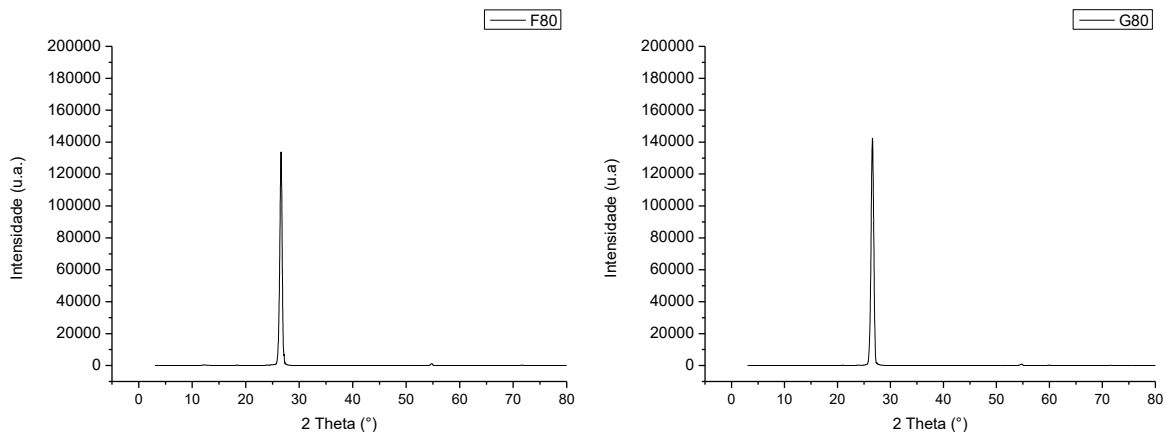


Figura 5.2. Difratogramas do grafite Flake e do grafite Grafine de partida, respectivamente.

Os resultados da análise de DRX para a esfoliação do grafite Flake e do grafite Grafine em  $\text{CO}_2\text{SC}$  nas pressões de 80,120 e 160 bar podem ser observados na Figura 5.3., respectivamente.



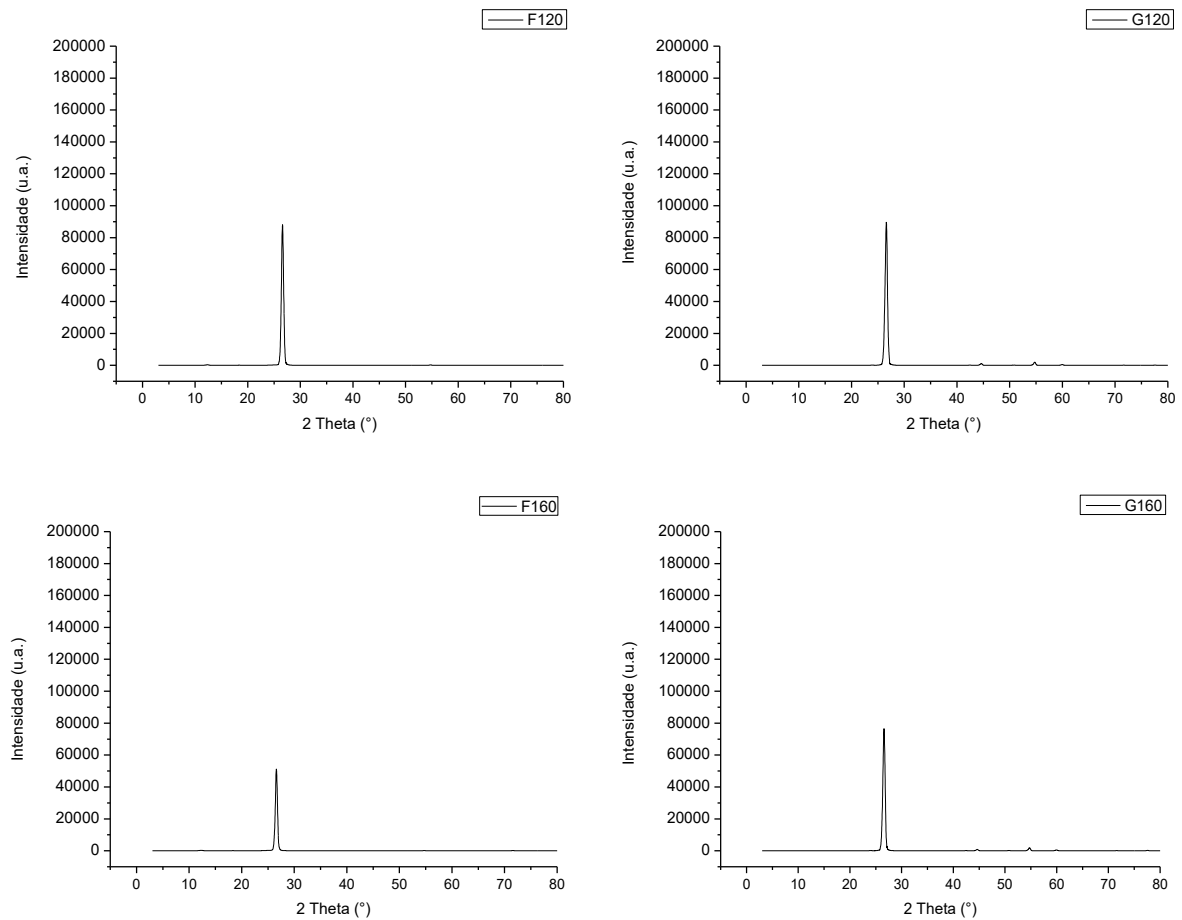


Figura 5.3. Difratogramas referentes às análises de DRX das amostras de grafite FLAKE à 80bar (F80), à 120bar (F120), e à 160bar (F160) e das amostras de grafite Grafine à 80bar (G80), à 120bar (G120), e à 160bar (G160).

Inicialmente é possível observar que os grafites de partida possuem 2 picos característicos ( $2\theta = 26^\circ$  e  $55^\circ$ ), e que, observando os resultados apresentados nos padrões de DRX para as amostras, tanto o Grafine como o Flake em CO<sub>2</sub>SC mantiveram esses picos, entretanto, houve uma redução na intensidade do pico com o aumento da pressão, indicando o princípio da esfoliação do grafite em grafeno. A Tabela 5.1. apresenta a intensidade dos picos das amostras de grafite Flake e Grafine de partida e das amostras esfoliadas nas pressões 80,120 e 160 bar.

Tabela 5.1. Intensidades dos picos na análise de DRX, para os grafites Flake e Grafine de partida e esfoliados em CO<sub>2</sub>SC nas pressões 80, 120 e 160bar.

<b>Grafites</b>	<b>Flake Intensidade (u.a.)</b>	<b>Grafine Intensidade (u.a.)</b>
Partida	181420	147971
80bar	133890	142191
120bar	88135	88329
160bar	51134	75814

O grafite Flake quando comparado com o grafite Grafine pela intensidade dos picos, observa-se que há uma diminuição do pico mais acentuado para o Flake, partindo-se do grafite de partida para a pressão de 80bar. Para amostra de Grafine a intensidade do pico reduz levemente do Grafine de partida para a pressão de 80bar, já para as demais pressões, à medida que a pressão aumenta, o pico reduz aproximadamente na mesma proporção para ambas as amostras, não sendo possível observar diferenças significativas no resultado da esfoliação entre os grafites Flake e Grafine.

#### **5.1.1. Influência da velocidade de despressurização do sistema.**

A expansão instantânea provocada por uma abrupta despressurização do sistema é o fator chave para o sucesso da esfoliação. A expansão rápida do sistema significa aliviar a pressão interna abrindo-se rapidamente a válvula conectada ao reator de CO<sub>2</sub>SC, dessa maneira, o CO<sub>2</sub>SC intercalado entre as lâminas do grafite é expandindo, promovendo a esfoliação. (HU, 2016).

Na sequência dos ensaios, a partir dos resultados encontrados de DRX e MEV-FEG, estudou-se a influência das pressões em 120 e 160 bar com despressurização mais rápida. As imagens de MEV-FEG para as amostras de grafite F120DR, F160DR, G120DR e G160DR submetidas ao CO<sub>2</sub>SC, mantendo-se a temperatura fixa em 35 °C por um período de 3 h, são apresentadas na Figura 5.5.

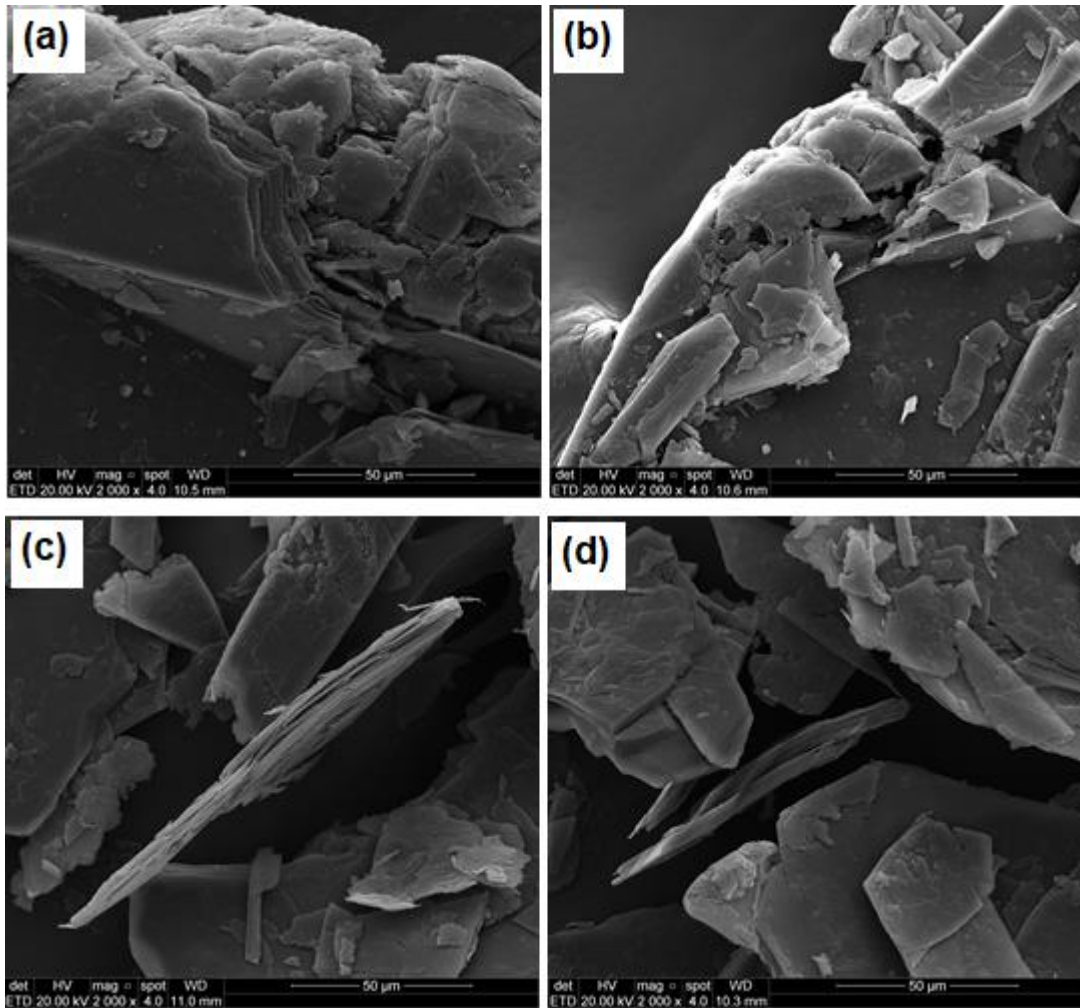


Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG das amostras (a) F120DR e (b) F160DR, (c) G120DR e (d) G160DR na escala de 50  $\mu\text{m}$ .

Princípios de esfoliação podem ser observados a partir das imagens de MEV-FEG, uma vez que, observa-se a diminuição da espessura dos empilhamentos do grafite, tanto para o grafite Flake quanto para o grafite Grafine, quando comparado com os de partida.

A análise de DRX para as amostras de Grafine e Flake nas pressões de 120 e 160bar, à temperatura constante de 35  $^{\circ}\text{C}$  com despressurização mais rápida são apresentadas na Figura 5.5.



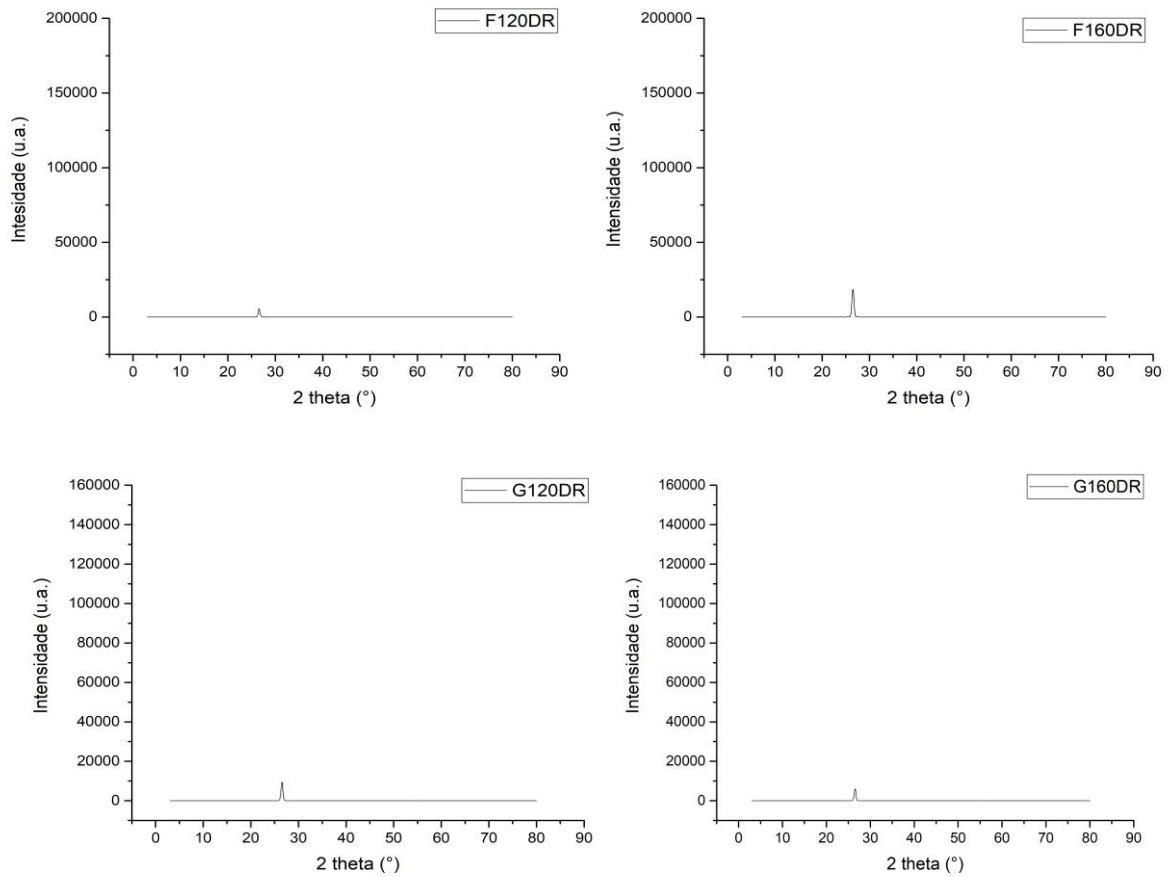


Figura 5.5. Difratogramas da análise de DRX das amostras F120DR, F160DR, G120DR e G160DR, com despressurização mais rápida.

A redução na intensidade do pico em  $2\theta = 26,52^\circ$  nos resultados de DRX para essas amostras indicam a ocorrência de esfoliação do grafite pelo leve afastamento entre as lâminas de grafeno. As intensidades dos picos podem ser vistas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Intensidades dos picos para as amostras F120DR, F160DR e G120DR e G160DR.

<b>Grafites</b>	<b>Flake Intensidade (u.a.)</b>	<b>Grafine Intensidade (u.a.)</b>
Partida	181420	147971
120bar	5579	9557
160bar	18514	6136

A partir dos dados apresentados na tabela, verifica-se que a intensidade do pico para o grafite Flake diminui, quando a pressão do sistema é 120bar, porém na pressão de 160bar a intensidade do pico aumenta. O comportamento observado para o grafite Grafine é diferente, a intensidade do pico diminui à medida que a pressão aumenta, indicando a ocorrência de esfoliação. A ausência do pico em  $2\theta$  ou a diminuição do mesmo indica que os flocos esfoliados eram muito finos para produzir um pico de difração diferenciado ou que a distância entre os planos foi modificada (XU, 2015).

A partir dos resultados de MEV-FEG e DRX das amostras F80, F120, F160, F120DR, F160DR, G80, G120, G160, G120DR e G160DR, observou-se princípios de esfoliação, entretanto não foi possível avaliar a influência do tamanho dos grãos na esfoliação em  $\text{CO}_2\text{SC}$  nessas condições de pressão do sistema, porém observou-se intensidade dos picos menores para as amostras em 120 e 160bar, sendo ainda menores em 120 e 160bar com despressurização mais rápida. Esse comportamento também foi observado por PARK (2012).

Nesse caso, considerando a influência da pressão na esfoliação e a de despressurização, a sequência dos próximos ensaios foram realizadas em pressões mais elevadas, a 250bar e em rampa de pressão entre 150 e 250bar com a adição de etanol ao grafite, com despressurização rápida à  $40^\circ\text{C}$ .

## **5.2. Esfoliação do grafite com etanol em $\text{CO}_2$ supercrítico.**

A adição do etanol como cossolvente pode melhorar a polaridade do  $\text{CO}_2\text{SC}$ , além disso o etanol pode diminuir a tensão superficial da água, o qual minimiza a energia interfacial entre o surfactante e a superfície do grafeno (YEON, 2015).

Nesse sentido, avaliou-se a influência do etanol como cossolvente na esfoliação do grafite com CO<sub>2</sub>SC, as esfoliações foram realizadas à pressão constante e em rampa de pressão por um período de 3h na temperatura de 40°C.

### **5.2.1. Influência da pressão acima de 150bar à 40°C.**

Em pressões elevadas a densidade supercrítica do CO<sub>2</sub> aumenta, a velocidade de colisão aumenta e com isso mais moléculas de CO<sub>2</sub> podem penetrar as camadas do grafite (ZHAO, 2015; GAO, 2017).

Optou-se por elevar a temperatura para 40°C, pois quando a temperatura aumenta, a energia das moléculas de CO<sub>2</sub> aumenta, o que melhora o movimento térmico das moléculas e a esfoliação do grafite (LI, 2016).

A partir dos resultados apresentados na primeira sequência de esfoliações, nesta etapa de ensaios estudou-se a esfoliação dos grafites FP e GP em CO<sub>2</sub>SC com a adição de etanol em pressões mais elevadas, em rampa de pressão entre 150 e 250bar e à pressão constante de 250bar na temperatura de 40°C.

BALLESTEROS e colaboradores (2014) revelam que em taxas crescentes de pressão, à medida que a pressão aumenta, à temperatura constante, ocorre a intercalação de moléculas de CO<sub>2</sub> entre as camadas do grafite, causando flexão e separação das camadas de grafeno.

Imagens de MEV-FEG para as amostras de grafite Flake à pressão constante (FE250), em rampa de pressão (FE150-250) e as amostras de grafite Grafine à pressão constante (GE250), em rampa de pressão (GE150-250), esfoliadas em CO<sub>2</sub>SC com etanol como cossolvente na temperatura de 40°C por um período de 3h podem ser vistas na Figura 5.6.

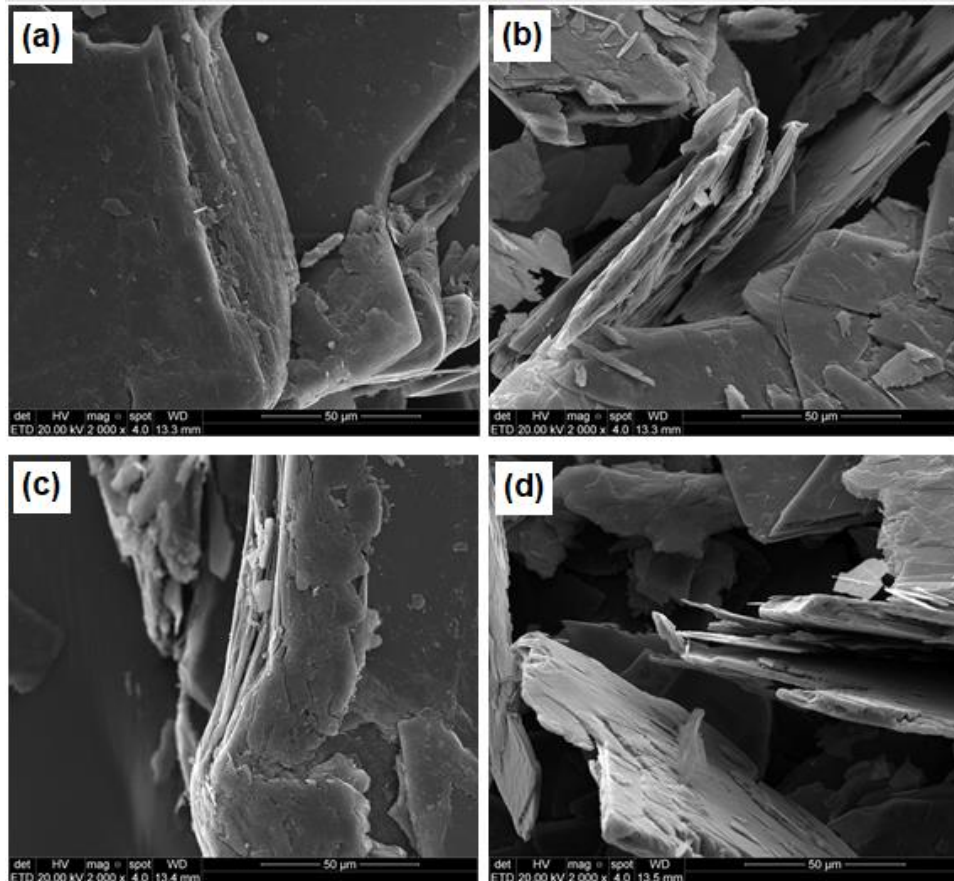


Figura 5.6. Imagem de MEV-FEG para as amostras: (a) FE250, (b) FE150-250, (c) GE250, (d) GE150-250 na escala de 50  $\mu\text{m}$ .

A partir das imagens de MEV-FEG é possível observar a diferença na morfologia quando comparado as esfoliações do grafite em diferentes pressões. À pressão constante, o grafite Flake (Figura 5.6a) sugere um empilhamento maior, um grão mais compacto e ou espesso, enquanto que com o Flake esfoliado em rampa de pressão, (Figura 5.6b) sugere-se maior tentativa de intercalação das moléculas de  $\text{CO}_2$ , visto que se observa um afastamento maior entre as camadas do grafite. O mesmo comportamento observa-se para o grafite Grafine, Figuras (5.6c) e (5.6d).

Os resultados de DRX mostram uma redução na intensidade dos picos característicos para o grafite Flake e para o grafite Grafine. Os difratogramas podem ser vistos na Figura 5.7.

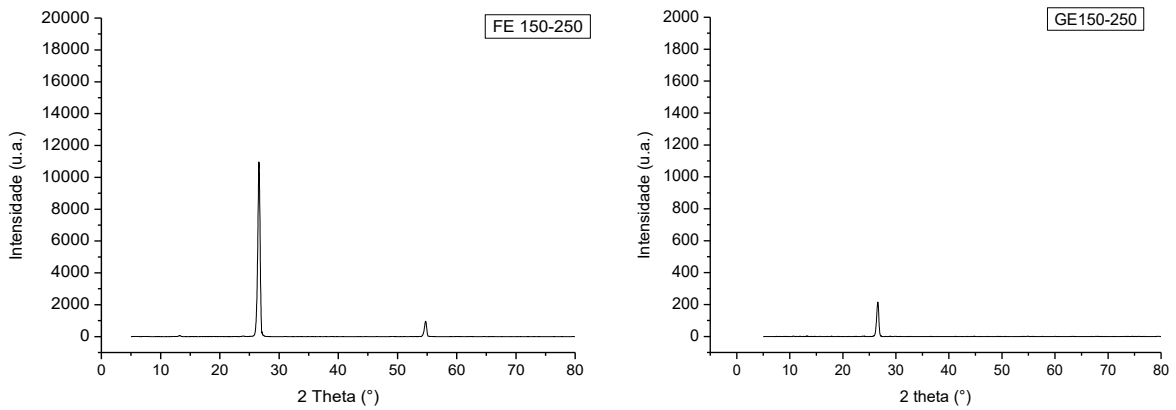


Figura 5.7. Difratomogramas da análise de DRX das amostras de grafite Flake (FE150-250) e Grafine (GE150-250).

Esses resultados sugerem que ambas as amostras foram esfoliadas e que a estrutura cristalina do grafite se manteve. Porém, a amostra de Grafine com etanol em rampa de pressão (GE150-250) apresentou diminuição mais acentuada do pico, isso significa que o tamanho do empilhamento obtido foi menor, como mostra a Tabela 5.3. Quando o pico em  $55^\circ$  não é detectado ou é muito reduzido para as amostras esfoliadas, pode significar que o empilhamento das lâminas de grafeno não seja superior a quatro camadas (GAI, 2018).

Tabela 5.3 Valores da intensidade dos picos do gráfico de DRX para as amostras FE150-250 e GE150-250.

<b>Grafites</b>	<b>Flake com etanol Intensidade (u.a.)</b>	<b>Grafine com etanol Intensidade (u.a.)</b>
Partida	181420	147971
FE150-250	10965	214

O AFM é a principal ferramenta para caracterizar com precisão o número de camadas, ou seja, a espessura das lâminas de grafeno, medindo o perfil da altura do degrau dos flocos de grafeno (ZHENG et al., 2012). Teoricamente, a espessura de uma única lâmina de grafeno é 0,335 nm. As imagens de AFM e os gráficos com o

percentual de altura das lâminas de grafeno para as amostras de Grafine com etanol (GE250) e (GE150-250) podem ser vistas na Figura 5.8.

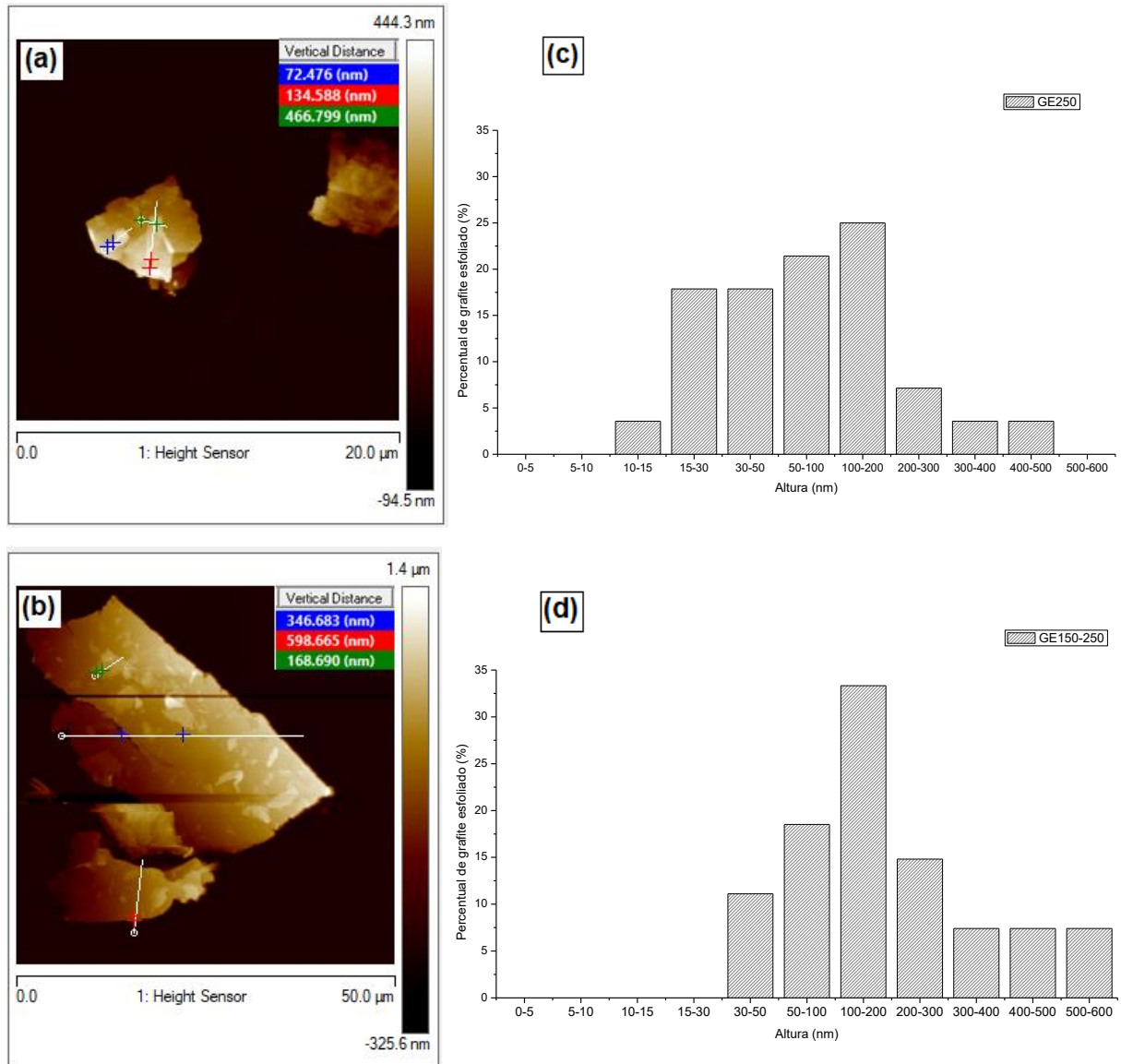


Figura 5.8. Imagens de AFM das amostras de grafite Grafine (a) GE250 (b) GE150-250 e os gráficos com o percentual de Grafine esfoliado para as amostras com etanol como cossolvente, (c) GE250 e (d) GE150-250.

A partir dos resultados de AFM, foi possível observar as espessuras médias das amostras de Grafine com etanol à pressão constante e em rampa de pressão. Os resultados mostram que a esfoliação foi efetiva para as duas condições avaliadas e apresentaram uma ampla faixa de distribuição de espessuras das lâminas, sendo que 35% estão na faixa de 100-200nm. Além do mais, a esfoliação à pressão

constate apresentou cerca de 4% de lâminas com espessuras entre 10 e 15nm, enquanto que a amostra esfoliada em rampa de pressão não apresentou lâminas com essas espessuras, apenas entre 30 e 50 nm, que foi cerca de 12%.

Nesse sentido, a adição de etanol ao grafite como cossolvente em CO<sub>2</sub>SC pode promover o processo de esfoliação. O etanol pode atuar como redutor de tensão superficial na esfoliação do grafite com o auxílio de surfactante.

### **5.3. Esfoliação do grafite com cardanol e etanol.**

Devido à natureza hidrofóbica do grafeno, a esfoliação de grafite em uma solução aquosa torna-se desafiadora. Essa hidrofobicidade pode ser gerenciada por métodos de sonicação assistida por surfactante por meio da repulsão eletrostática. (SONG, 2014; YEON, 2015)

O surfactante aumenta a relação entre a superfície e a massa de grafite afim de formar um interface maior, além de desempenhar o papel de esfoliante ele atua como estabilizador, as moléculas surfactantes podem aderir às folhas de grafeno esfoliadas e fornecer uma força repulsiva disponível para a sua estabilização.

Moléculas pequenas aromáticas podem atuar como surfactantes altamente eficientes devido às suas superfícies hidrofóbicas similares ao do grafeno e as fortes interações  $\pi$ - $\pi$  entre elas podem facilitar o processo de esfoliação (REKHA, 2015)

Nesse sentido o cardanol, foi usado para dispersar grafite em solução aquosa atuando como surfactante no processo de esfoliação em CO<sub>2</sub>SC. A partir dos resultados encontrados nos ensaios realizados anteriormente, o grafite utilizado nas esfoliações com cardanol foi o GP. Conforme descrito na metodologia, duas estratégias para colocar a amostras no reator foram investigadas: a) grafite em pó foi inicialmente colocado diretamente no porta amostra e a solução de cardanol e etanol foi adicionada (GEC200), (GEC250) e (GEC150-250); b) grafite foi previamente disperso em solução de cardanol e etanol e então adicionado no porta amostra

(GdEC200), (GdEC250) e (GdEC150-250). As imagens de MEV-FEG são apresentadas na Figura 5.9.

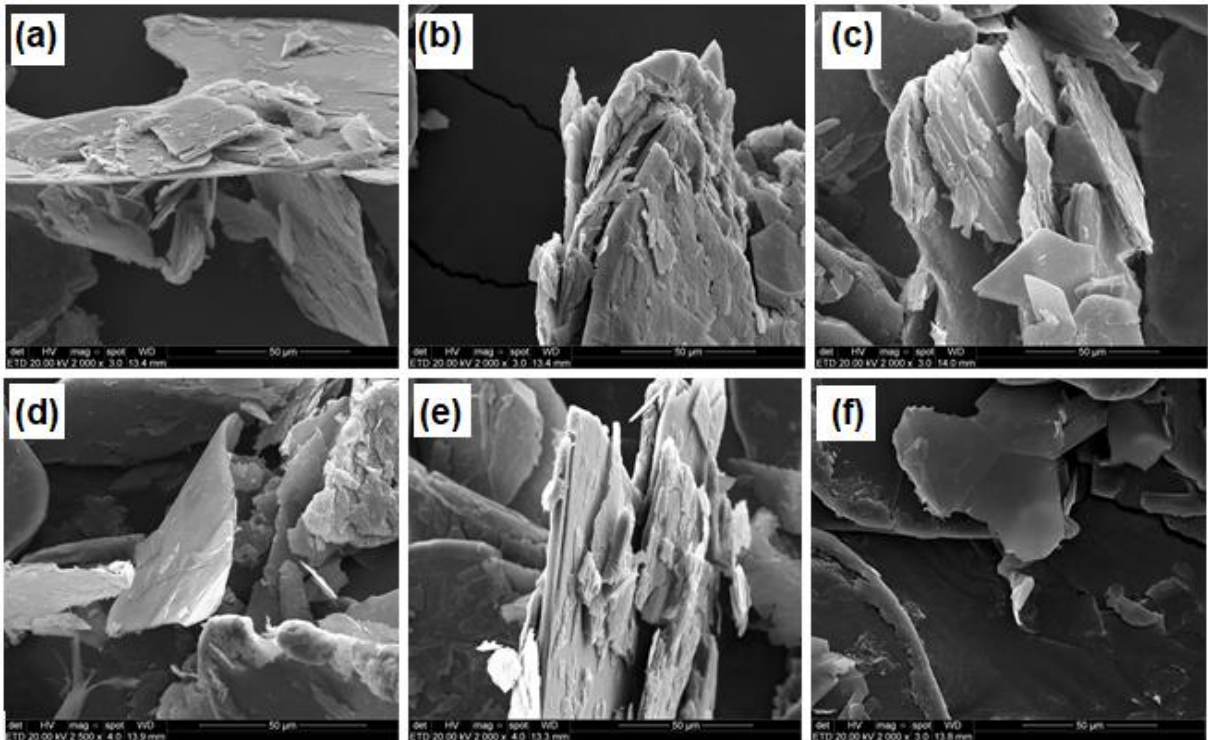


Figura 5.9. Imagens de MEV-FEG das amostras em pó no porta amostra, adicionado a ele a solução de etanol e cardanol 0,207g/mL: (a) GEC200, (b) GEC250, (c) GEC150-250, e as imagens do Grafite previamente disperso na solução etanol cardanol, (d) GdEC200, (e) GdEC250 e (f) GdEC150-250.

A partir das imagens de MEV-FEG para as amostras esfoliadas com etanol e cardanol, observa-se mudança na morfologia de todas as amostras quando comparadas com as de partida. As amostras contendo grafite previamente disperso na solução etanol cardanol, (Figuras 5.9d, 5.9e e 5.9f) sugerem grãos menos espessos com relação às amostras de partida e as amostras em pó no porta amostra, esfoliadas. Figuras 5.9a, 5.9b e 5.9c. Também se observa que, com o aumento de pressão, os grãos tornam-se menos espessos.

Os resultados de DRX para as amostras de Grafite esfoliadas com etanol e cardanol à pressão constante de 250 bar são apresentadas na Figura 5.10.



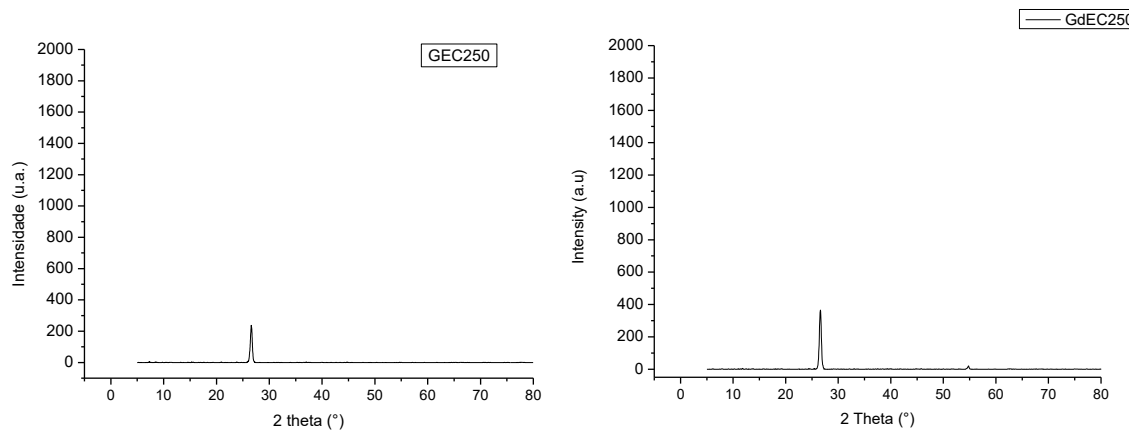


Figura 5.10. Difratomogramas das amostras esfoliadas com etanol e cardanol à 250bar.

A análise dos difratogramas de DRX mostra redução significativa na intensidade dos picos em  $26^\circ$  e  $55^\circ$ , Tabela 5.4., para ambas as amostras de grafite Grafine, quando comparado com o grafite de partida. Esse resultado sugere que ambas as amostras foram esfoliadas e que a estrutura cristalina do grafite se manteve (LI et al, 2016; GHANBARI et al., 2019).

Tabela 5.4 Intensidades dos picos para as amostras esfoliadas com etanol e cardanol em 250bar.

<b>Amostras</b>	<b>Intensidade (u.a.)</b>
Partida	147971
GEC250	229
GdEC250	365

As imagens de AFM e os gráficos com o percentual de grafite esfoliado para as amostras de Grafine pó no porta amostra com adição da solução etanol e cardanol (GEC250) e (GE1C50-250) podem ser vistas na Figura 5.11.

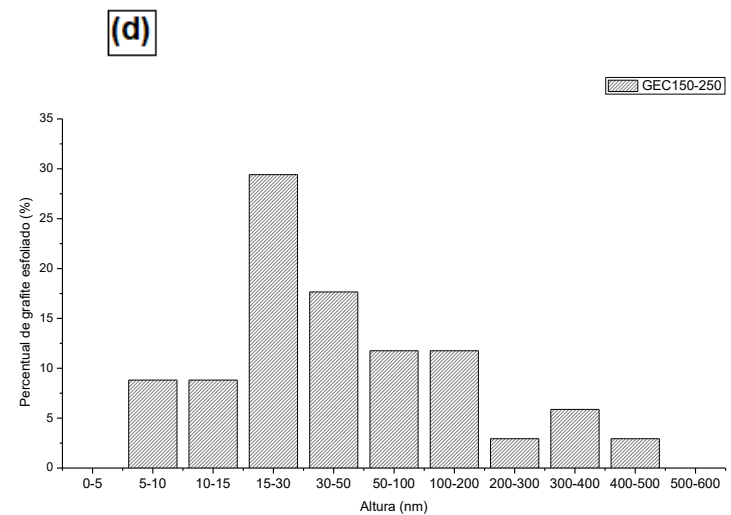
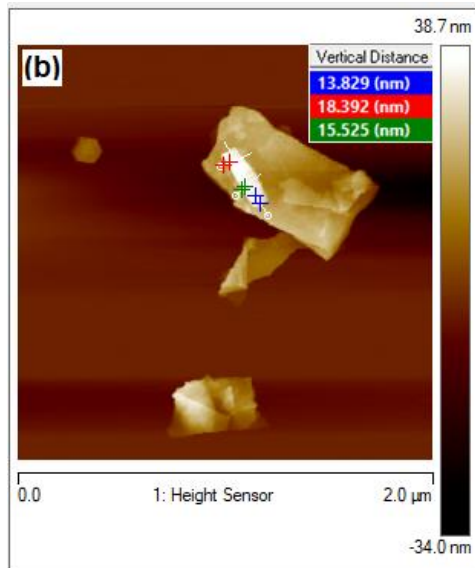
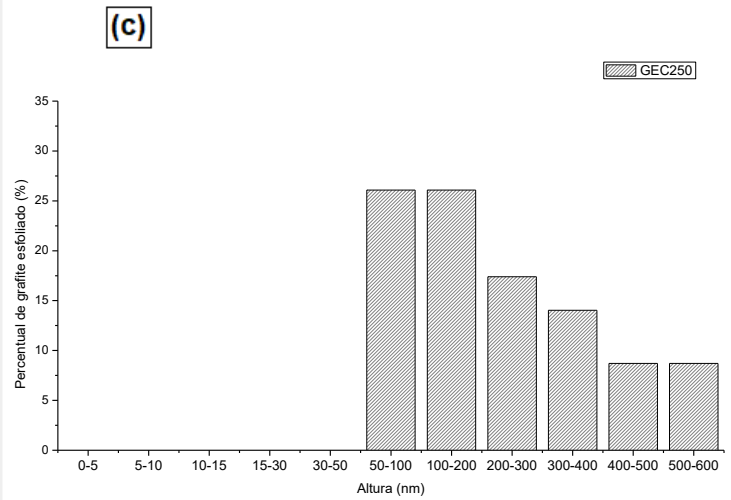
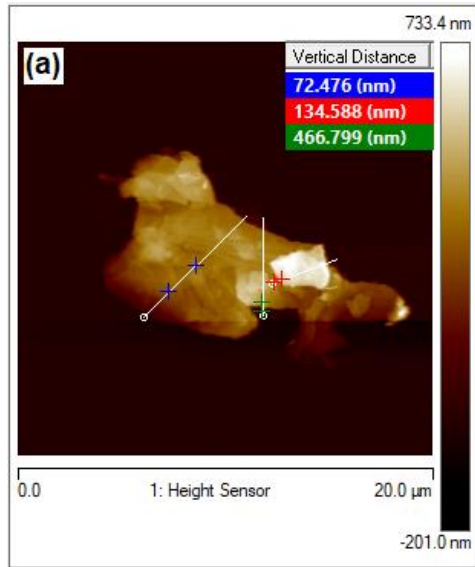
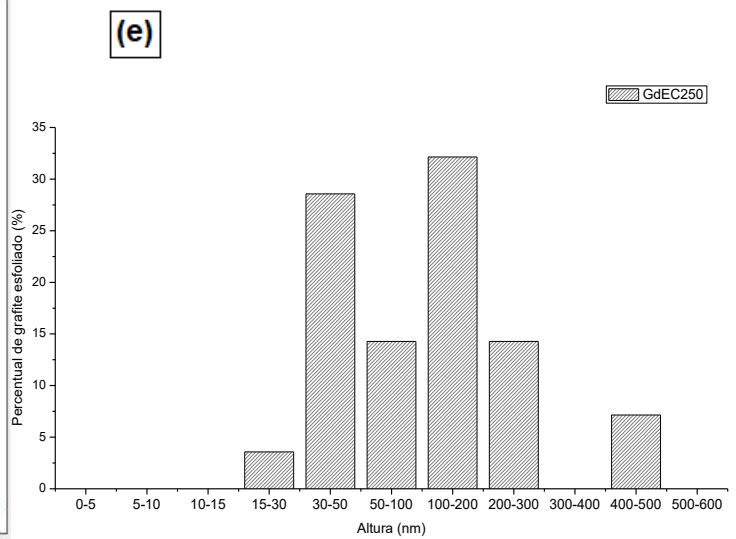
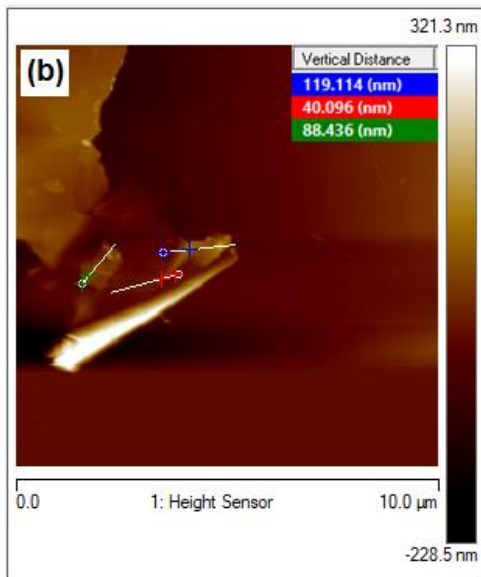
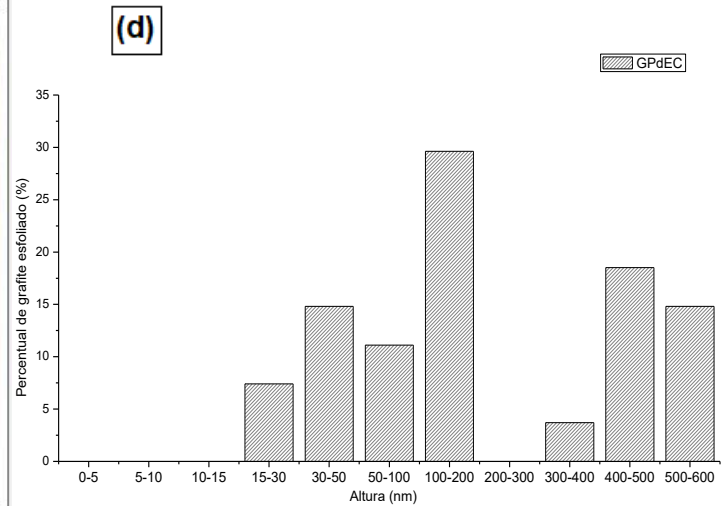
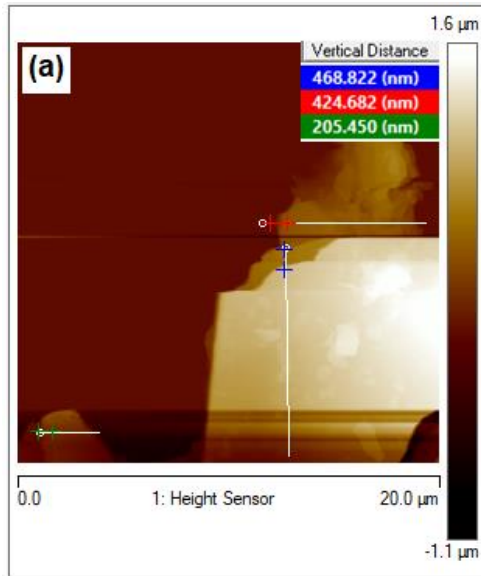


Figura 5.11. Imagens de AFM para as amostras de grafite em pó no porta amostra com a adição da solução etanol cardanol: (a) GEC250, (b) GEC150-250, e os gráficos com o percentual de grafite esfoliado para essas amostras (c) GEC250, (d) GEC150-250.

A partir dos resultados de AFM, foi possível observar as espessuras médias das amostras de Grafite pó com etanol e cardanol à pressão constante e em rampa de pressão. Os resultados sugerem que houve esfoliação para as duas pressões investigadas, entretanto, a esfoliação em rampa de pressão apresentou cerca de 50% de lâminas com espessuras entre 5 e 10nm, enquanto que a pressão constante cerca de 50% apresentou espessuras entre 50-200nm. Esses resultados sugerem a formação de empilhamentos com um número pequeno de lâminas de grafeno. (LI,

2016). A Figura 5.12., apresenta as imagens de AFM e os gráficos com o percentual de grafite esfoliado para o Grafite de partida, Grafite previamente disperso em cardanol e etanol (GPdEC) e para as amostras GdEC250 e GdEC150-250.



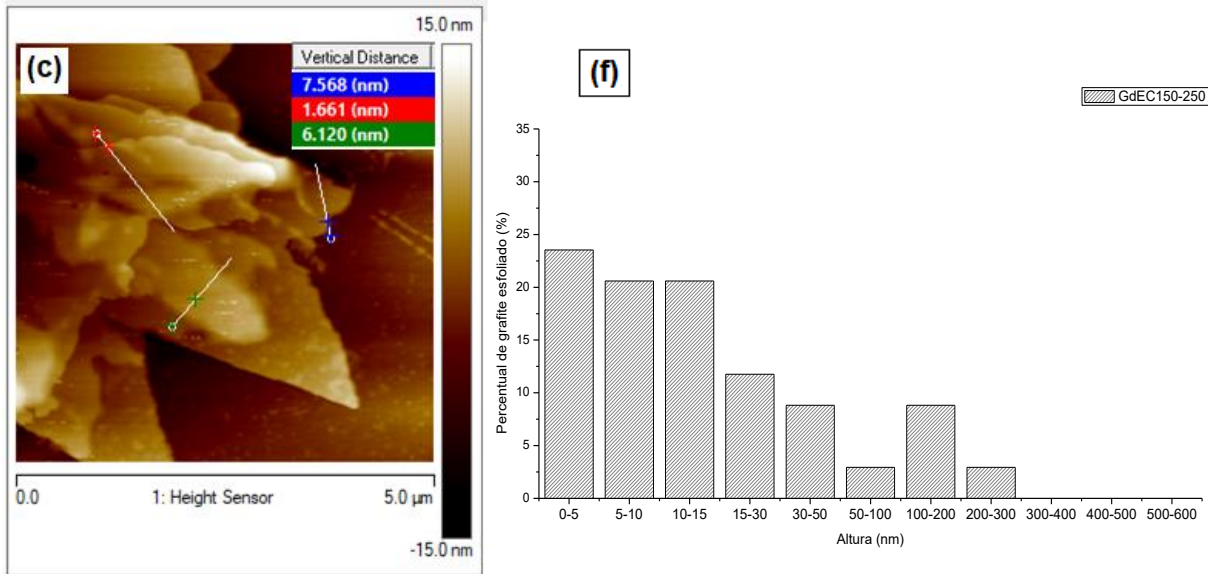


Figura 5.12. Imagens de AFM para as amostras: (a) grafite Grafine de partida disperso na solução etanol cardanol (a) GPdEC, (b) GdEC250, (c) GdEC150-250, e os gráficos com o percentual de grafite esfoliado (d) GPdEC, (e) GdEC250, (f) GdEC150-250.

A partir dos resultados de AFM para as amostras de Grafine disperso em solução etanol/cardanol, observa-se melhores resultados para a esfoliação em rampa de pressão, 23,5% do grafeno obtido possui espessuras entre 0 e 5 nm, 20,5% entre 5 e 10nm e 20,5% entre 10 e 15 nm, sendo consistente com o resultado encontrado por GU e seus colaboradores (2019) que obtiveram grafeno com espessura de camada com cerca de 3 nm. O resultado obtido por meio dessa análise sugere que a esfoliação do grafite assistido com cardanol em rampa de pressão é eficiente, produzindo grafenos com 1,5 nm de espessura.

A partir desses resultados, duas outras caracterizações foram realizadas para as amostras de Grafine disperso em solução de etanol e cardanol. A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) é o método mais eficaz para determinar a esfoliação do grafite em folhas de grafeno, HADI, (2018). O grafite é densamente formado pelo empilhamento de lâminas de grafeno. Porém, após o processo de esfoliação de CO<sub>2</sub>, nas imagens de MET, as folhas de grafeno parecem ser mais transparentes, o que indica que o grafite foi esfoliado com sucesso em folhas de grafeno com espessura mais fina (LI, 2016).

As imagens de MET apresentadas na Figura 5.13., demonstram que a esfoliação do grafite disperso em solução de cardanol/etanol em rampa de pressão entre 150 e 250bar (GdEC150-250) apresentou melhor resultado com relação à amostra submetida à pressão fixa de 250 bar em CO<sub>2</sub>SC, uma vez que as folhas observadas são translúcidas, indicando a existência de poucas camadas, esse comportamento também foi observado por (HADI, 2018).

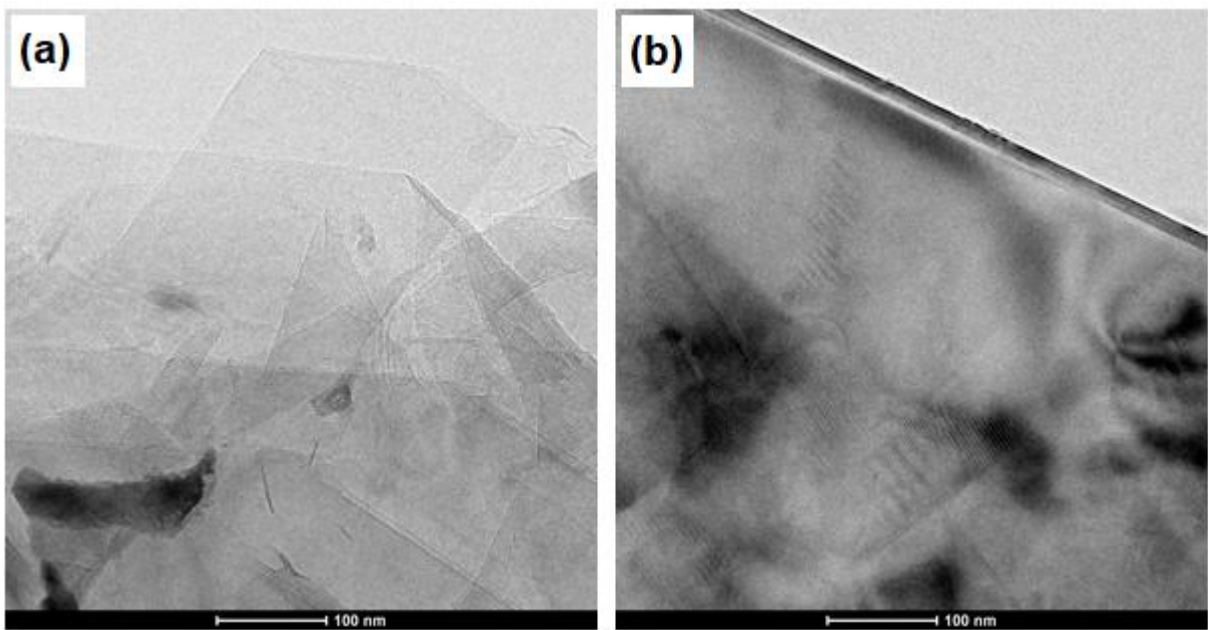


Figura 5.13. Imagens de MET das amostras na escala de 100nm (a) GdEC150-250 e (b) GdEC250.

A Figura 5.13. apresenta os padrões de difração de MET para as mesmas amostras GdEC150-250 e GdEC250 respectivamente, o resultado dessa análise confirma que o grafeno obtido por meio da esfoliação do grafite disperso em solução de cardanol/etanol em rampa de pressão entre 150 e 250bar, (Figura 5.13a), obteve melhor resultado em relação a esfoliação em pressão fixa de 250bar (Figura 5.13b), os pontos brilhantes bem definidos na forma de um hexágono é característico de um monocristal.

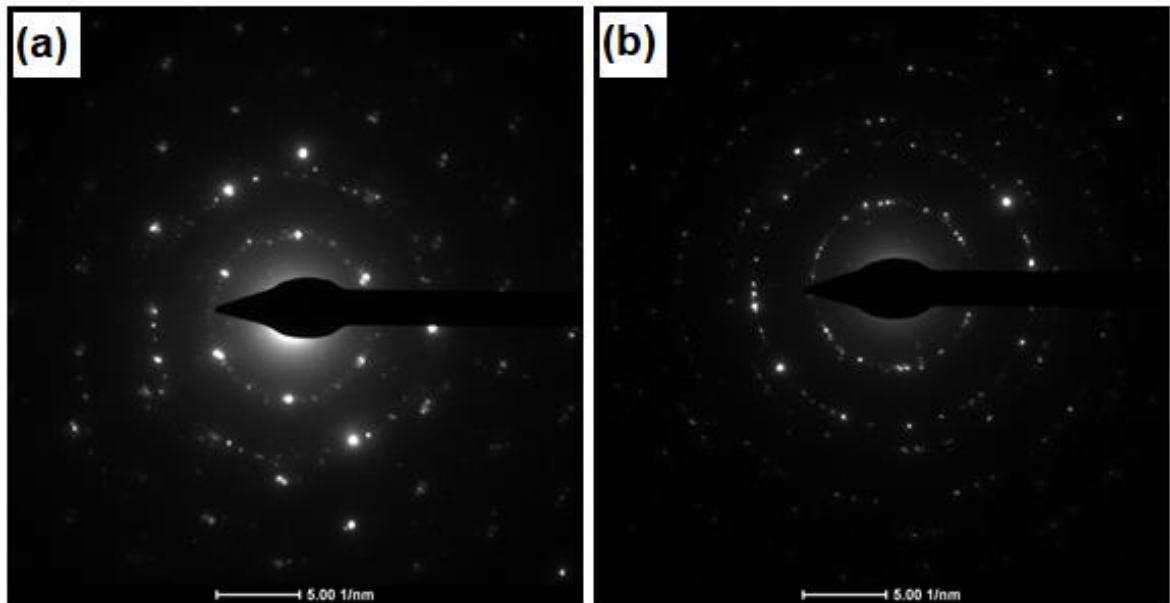
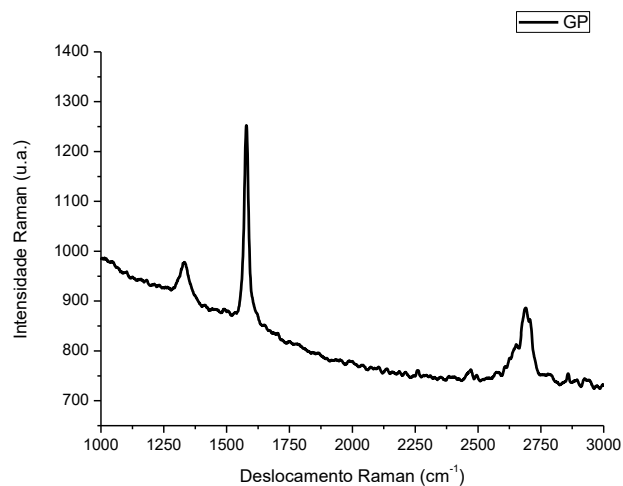


Figura 5.14. Figura 5.11. Imagens de MET das amostras na escala de 100nm (a) GdEC150-250 e (b) GdEC250.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para caracterizar a qualidade, o número da camada e os defeitos do grafeno. Os espectros Raman para o grafeno de camada única, bicamada e poucas camadas refletem alterações na estrutura eletrônica e nas interações elétron-fônon e permitem uma identificação não ambígua, de alto rendimento e não destrutiva de camadas de grafeno (LI, 2016). A Figura 5.15., apresenta os espectros Raman do grafite de partida, (GP) e das amostras de dispersão de Grafine/etanol/cardanol esfoliadas à pressão constante 250bar (GdEC250) e em rampa de pressão entre 150 e 250bar (GdEC150-250).



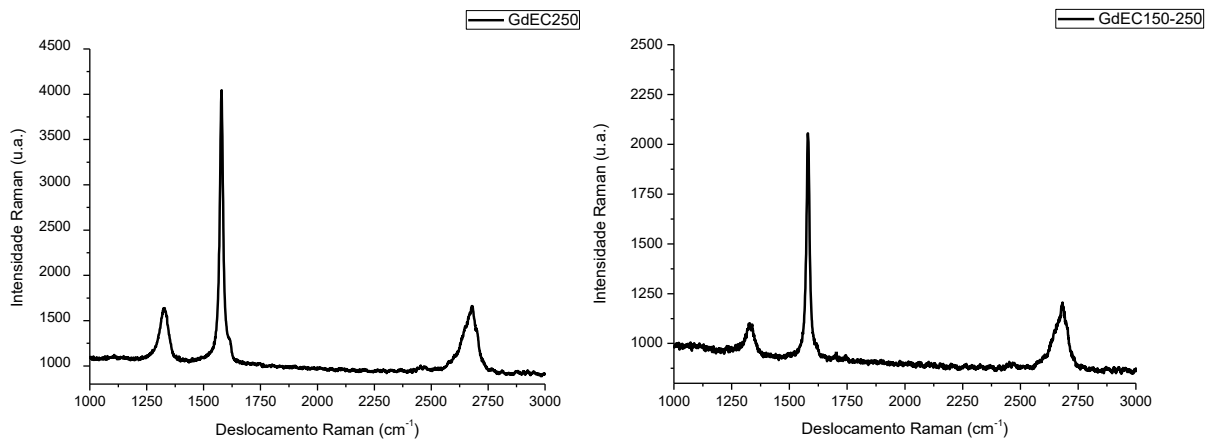


Figura 5.15. Gráficos de espectroscopia Raman das esfoliações em  $\text{CO}_2\text{SC}$  com etanol e cardanol das amostras GP, GdEC250 e GdEC150-250.

A partir dos espectros Raman podemos observar os picos característicos de flocos de grafeno. A banda localizada em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$  corresponde à banda G de grafite e originado a partir das vibrações no plano de  $\text{sp}^2$  átomos de carbono-carbono. O pico em aproximadamente  $1346\text{ cm}^{-1}$  corresponde à banda D relacionada ao defeito, associada à estrutura ou defeito de borda do grafeno, uma pequena banda D também foi observada para a amostra de grafite inicial, isso indica que os cristais iniciais de grafite já apresentavam pequenos defeitos. (RANGAPPA, 2010; GAO, 2017).

A eficiência da esfoliação do grafite pode ser identificada a partir da posição e da intensidade da banda 2D, localizada em aproximadamente  $2700\text{ cm}^{-1}$  (GAO, 2017; NAVIK, 2018, HADI, 2018). A banda 2D para o GP está localizado em  $2682,2\text{ cm}^{-1}$ , já para as amostras GdEC250 e GdEC150-250 a banda 2D aparece em menores comprimentos,  $2679,0$  e  $2681,2\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esse deslocamento sugere que as amostras esfoliadas em  $\text{CO}_2\text{SC}$  com cardanol foram bem sucedidas, apresentando grafeno com poucas camadas, esse comportamento também foi observado por (GAO, 2017; GAI, 2018; HADI, 2018).

Além disso, a razão da intensidade da banda D pela banda G ( $I_D / I_G$ ) é comumente usada para estimar a ordem de defeitos nas estruturas gráficas (NAVIK, 2018; GAI, 2018; HOU, 2018). O menor valor  $I_D / I_G$  encontrado para as

amostras GdEC250 e GdEC150-250 (Tabela 5.5.), sugerem menor quantidade de defeito estrutural comparado ao grafite GP (GAI, 2018).

Tabela 5.5. Resultados referentes à  $I_D/I_G$  retirados dos espectros Raman.

<b>Amostra</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>
GP	0,86
GdEC250	0,40
GdEC150-250	0,55

Nesse sentido, os resultados de espectroscopia Raman mostram que a esfoliação realizada com cardanol como surfactante à pressão constante, obteve menores camadas de grafeno e menor quantidade de defeitos em relação a esfoliação realizada em rampa de pressão.



## 6. CONCLUSÕES

Os resultados de DRX, sugerem princípios de esfoliação à medida que a pressão do sistema aumenta. Em pressões elevadas acima de 150bar a esfoliação do grafite mostrou-se eficiente, sem destruição da estrutura, pois nenhuma alteração de deslocamento do pico aparente foi detectada no padrão DRX para o grafeno. Em rampa de pressão, nas imagens de MEV-FEG e o baixo valor na intensidade dos picos de DRX foi observado um maior afastamento entre as camadas de grafite, quando comparadas com o grafite de partida e à pressão constante. Nesse sentido, o aumento de pressão no sistema facilita a intercalação das moléculas de CO<sub>2</sub> entre as camadas de grafite.

Tanto o grafite Flake quanto o grafite Grafine apresentaram princípios de esfoliação com a adição de etanol como cossolvente, entretanto o Grafine, mostrou-se mais eficiente no processo de esfoliação, apresentando menor intensidade do pico na caracterização por DRX. Dessa maneira o etanol pode contribuir no processo de esfoliação melhorando a polaridade de CO<sub>2</sub>SC e promovendo a solubilidade do cardanol em CO<sub>2</sub>SC.

Os resultados de espectroscopia Raman e MET para o grafite Grafine sugerem que esse método de esfoliação supercrítica assistida com surfactante de origem natural tem potencial para produzir grafeno com poucas camadas.

Comparado com outras técnicas convencionais de esfoliação do grafite, este com CO<sub>2</sub>SC supercrítico assistido com cardanol, é um método que possui vantagem por ser um método ecologicamente amigável, utilizando matéria-prima de fonte renovável, sendo de baixo custo. Apenas grafite, CO<sub>2</sub>, etanol e cardanol foram utilizados no processo de esfoliação.

Pode concluir-se que, a partir da análise de caracterização dos materiais, o grafite foi esfoliado com sucesso a partir do grafite Grafine de partida em CO<sub>2</sub>SC assistido com surfactante de origem natural, o cardanol. O número de defeitos nas folhas de grafeno preparadas foi baixo e, portanto, a qualidade do produto foi significativa. Dessa forma o cardanol mostrou-se eficiente como surfactante na esfoliação com CO<sub>2</sub>SC.

## **7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar o tempo de esfoliação na obtenção do grafeno em CO<sub>2</sub>SC assistido com cardanol.

Investigar diferentes concentrações para solução cardanol/etanol na esfoliação do grafite em CO<sub>2</sub>SC.

Investigar a esfoliação do grafite em etanol supercrítico assistido com cardanol.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHEE, T. C.; SUN, W.; HOPE, J. T.; QUITZAU, C. B. S.; SHAH, A. S.; HABIB, T.; GREEN, M. J. High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation. **Scientific Reports**. volume 8, Article number: 14525 (2018).

BALLESTEROS, J. G.; TOVAR, A. C.; COELHO, L. A. F.; BALBUENA, P. B. Molecular Dynamics Graphite Exfoliation Studies Using Supercritical CO<sub>2</sub>. In: Design and Applications of Nanomaterials for Sensors. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, vol 16. Springer, Dordrecht. <<http://professordoc.blogspot.com/2013/06/brasil-aposta-no-grafeno-materia-prima.html>>. Acesso em 20.04.18

BBLOGGER. Brasil aposta no grafeno, a "matéria-prima do século". Desenvolvido por Doc. Costa. Disponível em: < <http://professordoc.blogspot.com/2013/06/brasil-aposta-no-grafeno-materia-prima.html>>. Acesso em: 20.03.2018.

BOEHM, H. P.; STUMPP, E. Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite. *Carbon*, v.45, n.7, p. 1381-1383, **2007**.

DING, J.N.; LIU, Y.B.; YUAN, N.Y.; DING, G.Q.; FAN, Y.; YU, C. T. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11–15, 2012

ERICKSON, K.; ERNI, R.; LEE, Z.; ALEM, N.; GANNETT, W.; ZETTL, A., Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced Materials**. 2010, 22, 4467-4472.

GAI, Y.; WANG, W.; XIAO, D.; TAN, H.; LIN, M.; ZHAO, Y. Exfoliation of Graphite into Graphene by a Rotor–Stator in Supercritical CO<sub>2</sub>: Experiment and Simulation. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2018, 57, 24, 8220-8229

GAO, Y.; SHI, W.; WANG, W.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; LEI, Z.; MIAO, R. Ultrasonic-Assisted Production of Graphene with High Yield in Supercritical CO<sub>2</sub> and Its High Electrical Conductivity Film. *Industrial Chemistry and Engineering Research* **53**, 2839-2845, 10.1021 / ie402889s **2014**.

GAO, H.; ZHU, K.; HU, G.; XUE, C. Large-scale production by ultrasound – assisted exfoliation of natural graphite supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O médium. **Chemical Engineering Journal**. China, v. 308, p.872-879, 2017.

GEIM, A.K. AND K.S. NOVOSELOV, The rise of graphene. **Nature materials**, v.6, p. 183-191. 2007.

GHANBARI, H., SHAFIKHANI, M. A., Daryalaal, M. D. Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation. **Ceramics International** V. 45, Issue 16, p. 20051-20057, 2019.

GONÇALVES R. V.; ZANINI, M. L.; MALMONGE, J. A.; BONNAUD, L.; BASSO, N. R. de S. Pristine cardanol as biobased dopant for polyaniline. **Materials Letters** 185 (2016) 327–330.

GU, X.; ZHAO, Y.; SUN, K.; VIEIRA, C. L. Z.; JIA, Z.; CUI, C; WANG, Z.; WALSH, A.; HUANG, S. Ultrasound-assisted liquid exfoliation method to prepare graphene. **Sonochemistry Ultrasonics**. Volume 58 , novembro 2019 , 104630

GUARDIA, L.; MERINO, F. M. J.; PAREDES, J. I.; FERNÁNDEZ, S. P.; S.; RODIL, V. S.; ALONSO, M. A.; TASCÓN, J. M. D. High-throughput production of pristine graphene in aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. **Carbon**, v.49, n. 5, p. 1653-1662, 2011.

HADI, A.; ZAHIRIFAR, J. J.; SABET, K.; DASTBAZ, A. Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry** ( IF 7.279 ), 2018.

HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F. M.; SUN, Z.; MCGOVERN S. De, I. T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y. K.; BOLAND, J. J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTHY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, R.; SCARDACI, V.; FERRARI, A. C. & COLEMAN, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, volume 3, pages 563–568. 2008.

H. FENG, Y. WU, J. LI, Direct exfoliation of graphite to graphene by a facile chemical approach. **Small**, v.10, p. 2233–2238. 2014.

HSIEH, A.G., S. KORKUT, C. PUNCKT AND I.A. AKSAY, Dispersion Stability of Functionalized Graphene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. *Langmuir*. **2013**. 29(48): p. 14831-14838.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E., *Preparation of Graphitic Oxide*. **Journal of the American Chemical Society** 1958, 80, 1339-1339.

HU, G.; GAO H. Graphene production via supercritical fluids. **RSC Adv.**, 2016, 6, 10132.

JIANG, F.; YU, Y.; WANG, Y.; FENG, A.; SONG, L. A novel synthesis route of graphene via microwave assisted intercalation-exfoliation of graphite. **Materials Letters**, v. 200, p. 39-42, 2017.

LIU, W.; ZHOUA, R.; ZHOU, D.; DING, G.; SOAH. J.M.; YUE, C. Y.; LU, X. Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites. **Carbon**, v. 83, p. 188-197, 2015.

LOTYA, M.; HERNANDEZ, Y.; KIG, P. J.; SMITH, R. J. NICOLOSI, V.; KARLSSON, L. S.; BLIGHE, F. M.; DE, S.; WANG, Z.; MCGOVERN, I. T.; DUESBERG, G. S.; COLEMAN, J. N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/ Water Solutions. **Journal of the American Chemical Society**. v. 131, n. 10, p. 3611-3620, 2009.

LUCAS, A. M. **Estudos Sistemáticos de Obtenção e Impregnação Supercrítica de Extratos de Baccharis**. Porto Alegre. 2015. Tese. Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MACHADO, B.; SERP, P. Graphene-based materials for catalysis. **Catalysis Science & Technology**,. V2, p.54, 2012.

MARASCHIN, T. G. **Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável**. Porto Alegre. 2016. Dissertação. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MARASCHIN, T. G.; CORREA, R. S.; RODRIGUES, L. F.; BALZARETTIDD, N. M.; MALMONGEE, J. A.; GALLAND G. B. BASSO, N. R. de S. Chitosan Nanocomposites with Graphene-Based Filler. **Materials Research**. 2019; 22

MATOS, CAROLINA FERREIRA DE. **Materiais Nanocompósitos Multifuncionais Formados por Látices Poliméricos e Grafeno ou Óxido de Grafeno: Síntese, Caracterização e Propriedades**. Curitiba – PR. 2015. 143. Tese. Doutorado em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná. Brasil.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da Castanha de Caju: Oportunidades e Desafios no Contexto do Desenvolvimento e Sustentabilidade Industrial. **Química Nova**. Fortaleza. Vol. 32, No. 3, p. 732-741, 2009.

MOURA. L. N. **Estudo de um método simples para a produção de nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno**. São Paulo. 2019. 76p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S.; Sybthesis and characterization of transparent grapheme oxide nanosheets. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 41, n. 4-6, p. 94-99, 2014.

NASCIMENTO.P. J.; **Chemical Exfoliation of Natural Graffiti in Organic Solvents Blends: Obtaining Low-Layer Graphene**. Belo Horizonte – MG. 2013. Dissertação. Mestrado em Ciência e Tecnologia da Radiações Minerais e Materiais. Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia da Radiações Minerais e Materiais. Centro de Desenvolvimento da Energia Nuclear –CDTN. Brasil.

NAVIK, R.; GAI, Y.; WANG, W.; ZHAO, Y. Curcumin-assisted ultrasound exfoliation of graphite to graphene in ethanol. **Ultrasonics Sonochemistry**. V. 48, p. 96-102. 2018.

NEW-WEN, P.; CHUNG-AS, W.; YU, S.; YIH-MING, L.; MING-DER, G.; Production of Few-Layer Graphene by supercritical CO<sub>2</sub> Exfoliation of Graphite. **Materials Letters**, v. 63, p. 1987-1989, 2009.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.



OLIVEIRA, A. P.; KITAMURA, H. Y.; AGUIAR, V. S. **Estudo e Avaliação de Métodos de Síntese e Caracterização de Grafeno. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica: 2015, Campinas – SP.**

PALVANNAN, V.; BALAGURUNATAHN, K. Technical Sustainability of Cashew Nut Shell Liquid as a Renewable Fuel in Compression Ignition Engine. **European Journal of Scientific Research.** Chennai, Índia. Vol.76, No.4, p. 614-627, 2012.

PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; FIM, F. C.; BALZARETTI, N. M.; GALLAND, G. B.; MOURA, C. S.; BASSO, N. R. S. Polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites with improved morphology and conductivity. **Polymer (United Kingdom)**, v. 81, p. 79–86, 2015.

PAVAOSKI, G.; MARASCHIN, T.; FIM, F. C.; BALZARETTI, N. M.; GALLAND, G. B.; MOURA, C. S.; BASSO, N. R. S. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**, v. 20, n.1, p. 53-61, 2017.

PETERSEN, H. S., **Projeto de Engenharia do Processo de Extração Supercrítica de Cafeína a partir da Erva Mate.** Porto Alegre – RS. 2017. Dissertação. Mestrado em Engenharia e Tecnologias de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 9-28, 2017.

POH, H. L.; SANEK, F.; AMBROSI, A.; ZHAO, G.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, 2012, 4, p. 3515-3522.

RANGAPPA, D.; SONE, K.; WANG, M.; GAUTAM, U. K.; GOLBERG, D.; ITOH, H.; ICHIHARA, M.; HONMA, I. Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation. 2010. **Chemistry - A European Journal**. 16(22):6488-94.

RAO, C. N. R.; SOOD, A. K., SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ, A. *Graphene: The new two- Dimensional Nanomaterial*. *Angew. Chem. Int.*, v.48, p. 7752-7777, **2009**.

RUOFF, R. Graphene Calling All Chemists. **Nature Nanotechnology**. 2008, 3, 10-11.

SANTOS, H. S. BHANUREKA, M. Graphene based piezo resistive sensor fabrication and its characterization. **Second Internationa Conference on Recent Advances in Science & Engineering**. 2015.

SANTOS. J.C., **Extração com Fluido Supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais**. Porto Alegre. 2011. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Ffarmacia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SIMON, D. A.; **Masterbatch graffiti esfoliation and production of grafeno/FLG for production of nanocompositos**. Porto Alegre, RS. **2016**. n. 87. Tese. Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

SONG, Y.; LEE H., KO, J. RYU, J.; KIM, M.; SOHN, D. Preparation and Characterizationof Surfactant-Exfoliated Graphene. **Bull. Korean Chem. Soc.** 2014, vol 35, No 7.

STANKOVICH, S.; ZIMNEY E. J.; PINER, R. D.; DOMMETT, G. H.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S.; Preparation and characterization of grapheme oxide paper. **Nature**. 2007, 448(7152):457-60.

STAUDENMAIER L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**. 1898; 31(2):1481-1487.

TRUSOVAS, R.; RACIUKAITIS, G.; BARKAUSKAS, J.; MAZEIKIENE, R. Laser Induced Graphite Oxide/Graphene Transformation. **JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering**. Vol. 7, No. 1, 2012.

VOIRIN, C.; CAILLOL, S.; SADAVARTE, N. V.; TAWADE, B. V.; BOUTEVINAB, B.; WADGAONKAR, P. P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 3142-3162, 2014.

XAVIER, B. Vanessa. **Análise Cromatográfica/Olfatométrica do Potencial Aromático de Extratos Naturais Livres e Incorporados a Materiais Pela Impregnação Supercrítica**. Porto Alegre. 2016. 160p. Tese. (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Programa de pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS - Brasil.

XU, S.; XU, Q.; WANG, N.; CHEN, Z.; TIAN, Q.; YANG, H.; WANG, K. Reverse-Micelle-Induced Exfoliation of Graphite into Graphene Nanosheets with Assistance of Supercritical CO<sub>2</sub>. **Chemistry of Materials**. 2015, 27,9, p. 3262-3272. WANG, N. et al. High-Efficiency Exfoliation of Layered Material into 2D Nano sheets in SwitchableCO<sub>2</sub>/Surfactant/H<sub>2</sub>O System. *Sci. Rep.* 5, 16764; doi 10.1038/ srep.16764. **2015**.

WEI, Y.; SUN, Z.; Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.20, n.5, p. 311-321, 2015.

WONG C. H.; SOFER, Z.; KUBEŠOVÁ, M.; KUČERA, J.; MATĚJKOVÁ, S.; PUMERA M. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 38, p. 13774–13779, 2014.

YEON, C.; YUN, S. J.; LEEA, K-S.; LIM, J. W. High-yeld graphene exfoliation using sodium dodecyl sufate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution. **Carbon**, v. 83, p. 136-143, 2015.

YUAN, H., BAO, C.; SONG,L.; HONG, N.; LIEW, K. M.; HU, Y.Preparation of functionalized graphene oxide/ polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 411-420, 2014.

ZHAO, Y.; SONG, N.; JIA, J.; WANG, W.; GAO, Y.; CHEN, Y. Green production of pristine graphene using fluid dynamic force in supercritical CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**. 298 198-205, 2016.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)