

• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

A moagem e a produção de derivados de grafite a partir de elétrodos, para aplicações em Engenharia Mecânica

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Milling and production of graphite compounds from electrodes, for applications in Mechanical Engineering

Autor

Cristiano da Cruz Azevedo

Orientador

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Júri

Presidente	Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Orientador	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Coimbra, Julho, 2016

O que impede de saber não são nem o tempo nem a inteligência,
mas somente a falta de curiosidade.

Agostinho da Silva

Aos meus pais.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, à Professora Doutora Teresa Vieira pela oportunidade e aprendizagem ao realizar este estudo, por todo o estímulo, apoio e dedicação à orientação e acompanhamento deste projeto.

À Professora Doutora Florinda Costa e ao investigador António José Fernandes do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, pela disponibilidade e ajuda prestada quer na aquisição quer na interpretação dos espectros de Raman.

À Professora Doutora Ana Paula Piedade por todos os esclarecimentos prestados e conhecimentos transmitidos.

Aos meus pais, incansáveis nesta jornada, por todo o apoio e motivação dada; ao meu irmão Tiago que sempre motivou e apoiou.

Ao meus amigos e colegas, por todas as vivências memoráveis, partilha de conhecimentos e experiências.

A todos os colegas de Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica pela companhia, entreaajuda e motivação.

Resumo

O presente estudo tem como base o conceito de economia circular. O principal objetivo é o desenvolvimento de técnicas de exfoliação para transformação de elétrodos de grafite em derivados de grafite ou grafeno, que sejam possíveis de ser industrializados.

Foram estudados vários processos exfoliativos, com principal atenção na exfoliação com recurso a moinho de bolas. Neste foram testadas várias hipóteses de modo a obter um resultado o mais próximo possível do grafeno. Os materiais foram caracterizados através de diferentes técnicas. As mais relevantes são a espectroscopia de Raman e microscopia eletrónica de transmissão.

A exfoliação com recurso a moinho de bolas em meio líquido na presença de dióxido de carbono foi a técnica que produziu melhores resultados, sendo possível a visualização de grafeno multicamada nas imagens de microscopia eletrónica de transmissão. A matéria-prima obtida terá como destino o reforço de compósitos poliméricos.

Palavras-chave: Grafeno, Moinho de Bolas, Exfoliação Mecânica, Elétrodos de Grafite, Economia Circular, Compósitos.

Abstract

The present study is based on the concept of circular economy. The main goal is the development of exfoliation techniques for the transformation of graphite electrodes into graphite derivatives or graphene, which can be industrialized.

Various exfoliation techniques were studied, mainly focusing on exfoliation in ball mill equipment. On this, multiple hypothesis were studied in order to achieve a result as close as possible to graphene. The materials were characterized using different techniques. The more relevant ones are Raman spectroscopy and transmission electron microscopy.

The ball milling exfoliation technique in a liquid environment with presence of carbon dioxide produced the best results, being possible the observation of multilayer graphene on the transmission electron microscopy images. The obtained raw material will be used as reinforcement of polymeric composites.

Keywords Graphene, Ball Milling, Mechanical Exfoliation, Graphite Electrodes, Circular Economy, Composites.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Introdução	1
1. Estado da arte	3
1.1. O material que promete revolucionar o mundo	3
1.1.1. A família do grafeno	4
1.2. Da concepção à realização	5
1.3. Métodos de produção	6
1.3.1. Exfoliação mecânica da grafite	8
1.4. Propriedades e aplicações	17
1.4.1. Compósitos poliméricos	17
2. Materiais e técnicas experimentais	20
2.1. Matéria-prima	20
2.2. Procedimentos experimentais	22
2.2.1. Eléttrodo inteiro	22
2.2.2. Eléttrodo reduzido a pó	23
2.3. Técnicas de caracterização	25
2.3.1. Análise granulométrica	25
2.3.2. Difração de Raios X	25
2.3.3. Espetroscopia de Raman	26
2.3.4. Termogravimetria	28
2.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão	29
3. Resultados	30
3.1. Caracterização da matéria-prima	30
3.1.1. Eléttrodos	30
3.1.2. Eléttrodo em pó	32
3.2. Caracterização da matéria processada	34
3.2.1. Eléttrodo inteiro	34
3.2.2. Eléttrodo reduzido a pó	37
Conclusões	49
Bibliografia	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Grafeno e estruturas relacionadas: Fullerenos (inferior esquerdo), Nanotubos de carbono (inferior centro) e Grafite (inferior direito)[8].	4
Figura 1.2 – Cronograma com os principais eventos na história do grafeno [10].	6
Figura 1.3 – Esquema dos métodos de síntese do grafeno.	8
Figura 1.4 – Representação esquemática das diferentes rotas para a exfoliação mecânica da grafite.	8
Figura 1.5 – Representação esquemática dos mecanismos de exfoliação presentes na sonificação[36].	10
Figura 1.6 – Representação esquemática dos mecanismos para exfoliação por moinho de bolas[36].	12
Figura 2.1 – Elétrodos provenientes da indústria metalomecânica.	20
Figura 2.2 – Esquema dos procedimentos experimentais.	22
Figura 2.3 – Espetro de Raman da grafite e do grafeno[60].	27
Figura 2.4 – Espetro de Raman em função do número de camadas de grafeno[62].	28
Figura 3.1 – Gráfico com vários espectros de raios X para a caracterização do eletrodo.	30
Figura 3.2 – Espetro de Raman do eletrodo de grafite.	31
Figura 3.3 – Gráfico de distribuição do tamanho das partículas fresadas a velocidade de descida elevada.	32
Figura 3.4 – Gráfico de distribuição do tamanho das partículas referente ao ensaio com velocidade de descida baixa.	32
Figura 3.5 – Espetro de Raman do eletrodo reduzido a pó.	33
Figura 3.6 – Eletrodo depois da exfoliação por fricção.	34
Figura 3.7 – Resultado da exfoliação no moinho de bolas com eletrodo fragmentado.	35
Figura 3.8 – Espetro de Raman da amostra obtida com uma lixa de carboneto de silício de 320.	36
Figura 3.9 – Espetro de Raman da amostra obtida com lixa de carboneto de silício 4000.	36
Figura 3.10 – Espetro de Raman da amostra exfoliada em moinho com bolas de 10mm.	37
Figura 3.11 – Espetro de Raman com da amostra exfoliada com bolas de 3mm.	38
Figura 3.12 – Gráfico de distribuição do tamanho das partículas 3 mm.	39
Figura 3.13 – Gráfico distribuição tamanho das partículas 10 mm.	39
Figura 3.14 – Imagens TEM da amostra exfoliada com bolas de 3mm.	40

Figura 3.15 – Gráfico da análise termogravimétrica da grafite após moagem com bolas de 3mm.	40
Figura 3.16 – Espetro de Raman da amostra exfoliada em etanol.....	41
Figura 3.17 – Imagem TEM da amostra exfoliada com etanol.....	42
Figura 3.18 – Gráfico com resultados da análise termogravimétrica da amostra exfoliada em etanol.....	43
Figura 3.19 – Espetro de Raman da grafite tratada a pressão próxima da atmosférica.	43
Figura 3.20 – Espetro de Raman da amostra do ensaio a pressão elevada.	44
Figura 3.21 – Imagens de TEM do material após ensaio de moagem a pressão elevada.	45
Figura 3.22 – Espetro de Raman do ensaio efetuado após ensaio de moagem a baixa temperatura.	46
Figura 3.23 – Gráfico da análise termogravimétrica da amostra com variação de temperatura.	47
Figura 3.24 – Imagens TEM da amostra do ensaio de variação de temperatura.	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais propriedades do grafeno [12], [14], [17], [18], [26].	17
Tabela 1.2 - Lista de potenciais aplicações para compósitos poliméricos reforçados com grafeno[15].	19
Tabela 2.1 – Algumas propriedades do solvente utilizado.	25
Tabela 3.1 – Resumo dos dados da espectroscopia de Raman.	48
Tabela 3.2 – Resumo dos dados de TEM.	48

INTRODUÇÃO

No conceito de economia circular, os verbos que podem ser empregues são reduzir, reutilizar, recuperar e reciclar. Todos os materiais são reaproveitáveis e podem originar um novo produto. É um círculo contínuo que traz benefícios para o ambiente, vantagens financeiras para os empresários, tendo também associada uma poupança para os consumidores, bem como a criação de novos postos de trabalho. É um conceito que poderá proporcionar um desenvolvimento sustentável para o planeta, contribuindo para a redução de emissões de dióxido de carbono, assumindo desta forma um papel preponderante na poupança de água e energia.

Na atividade industrial, cada vez mais existe um aumento da produção de resíduos. Felizmente, associado a este crescimento tem também aumentado cada vez mais a preocupação por parte das empresas em recuperar e minimizar o que anteriormente era desperdício, gerando desta forma uma economia circular.

No que à indústria metalomecânica diz respeito, um dos maiores objetos de descarte são os elétrodos de grafite, utilizados em operações de eletroerosão. Os elétrodos, que são substituídos devido a desgastes e à sua própria forma, são depositados em aterros que hoje já contam com mais de 100 toneladas de elétrodos.

É com base na preocupação de reutilizar os resíduos, dando a estes um novo destino, criando uma economia circular, que surgiu o presente estudo. Este tem como objetivo o desenvolvimento de métodos eficientes e possíveis de ser industrializados, que processem os elétrodos de grafite de modo a que estes se transformem numa matéria-prima de elevado valor, como os derivados de grafite ou grafeno. A matéria-prima obtida tem como destino aplicações em Engenharia Mecânica, particularmente no reforço de compósitos poliméricos, com o propósito de melhorar as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Várias técnicas de exfoliação foram estudadas para o processamento de elétrodos, em particular com recurso a moinho de bolas.

A dissertação está dividida em três capítulos. No primeiro capítulo é feita uma breve introdução ao grafeno, às suas propriedades e aplicações, onde também é feita uma análise detalhada aos métodos de síntese através de exfoliação mecânica. O segundo capítulo descreve a origem da matéria-prima, as técnicas desenvolvidas para a exfoliação da grafite e as técnicas de caracterização utilizadas. Por fim, o capítulo três diz respeito à apresentação e discussão de resultados, estando organizado segundo o nível de exfoliação.

1. ESTADO DA ARTE

1.1. O material que promete revolucionar o mundo

O grafeno é um dos alótropos de carbono que mais tem suscitado interesse na última década, não apenas do ponto de vista académico, mas também tendo em conta as suas potenciais aplicações. O número de artigos e patentes tem crescido de forma exponencial desde 2004, sendo que em 2014 eram publicados mais de 35 artigos por dia sobre o assunto. Hoje em dia o interesse em torno do grafeno é semelhante ao que existiu há 100 anos atrás com os polímeros que hoje envolvem a sociedade, sendo esperado que o grafeno tenha um impacto ainda maior[1]. É interessante mencionar que tem havido um grande investimento na investigação de grafeno, nos últimos anos o Reino Unido investiu mais de 300 milhões de euros e a União Europeia mais de 1 bilião de euros[2]. É previsto que em 2021 o valor da indústria ultrapasse os 150 milhões de euros[3].

O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 por Andre K. Geim e Konstantin S. Novoselov, projeto que veio a culminar no prémio Nobel da física em 2010[4], [5]. Esta descoberta teve um papel essencial, possibilitando a medição das suas propriedades fora do comum, bem como a abertura de uma porta para os materiais bidimensionais.

Apesar da síntese tardia, já era familiar para alguns investigadores por ser a base para muitos do alótropos de carbono. Os nanotubos (1D) podem ser vistos como uma folha de grafeno enrolado sobre o próprio eixo. Já os fulerenos (0D) podem ser moldados a partir de uma folha de grafeno sob forma esférica. A estrutura dos fulerenos é formada pela ligação das bordas de uma folha de grafeno. Desse modo, os átomos de carbono continuam unidos por fortes ligações sp^2 , como no grafeno, entretanto a curvatura trigonal das ligações leva a formação de uma estrutura pseudo sp^3 . Também podem tomar a forma de grafite (3D), uma vez que esta pode ser vista como varias folhas de grafeno empilhadas e mantidas unidas através de ligações secundárias (forças de van der Waals) (Figura 1.1).

O termo grafeno refere-se a uma camada bidimensional (2D) de átomos de carbono dispostos numa rede cristalina hexagonal, também conhecida como favo de abelha, em que os átomos distam entre si $0,142\text{ nm}$. A sua estrutura é a base para as suas propriedades (mecânicas, elétricas e térmicas) fora do comum, mais resistente que o aço e melhor condutor térmico que o diamante[4], [6]–[8].

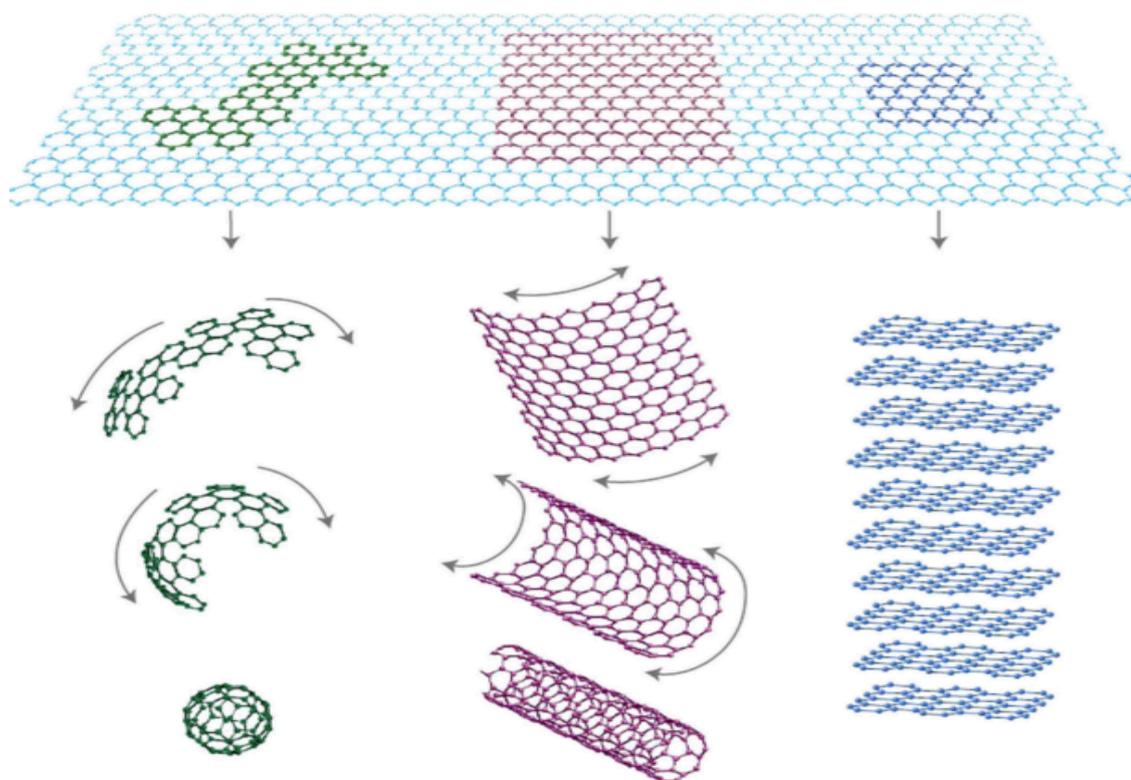


Figura 1.1 – Grafeno e estruturas relacionadas: Fulerenos (inferior esquerdo), Nanotubos de carbono (inferior centro) e Grafite (inferior direito)[8].

1.1.1. A família do grafeno

O interesse nos materiais bidimensionais à base de carbono tem crescido de forma exponencial desde 2004, mas nem sempre é empregue a nomenclatura mais correta na sua designação. Existe um vasto ramo de materiais, que são designados como grafeno, mas têm propriedades diferenciadas que variam em função do número de camadas e de dimensão lateral[9]. Alguns dos termos utilizados pelos investigadores por vezes são contraditórios.

Por isso, em 2013, foi sugerida uma nomenclatura para materiais bidimensionais à base de carbono, de modo a que este pudesse funcionar de guia para os investigadores da área [9].

Neste caso, as definições para os materiais à base de grafeno são a:

- **Grafeno** – folha de espessura monoatômica com arranjo hexagonal, em que os átomos estão ligados através de ligações sp^2 ; não sendo parte integrante de um material à base de carbono, pode estar livremente em suspensão ou depositado sobre um substrato. Conforme o valor da sua dimensão lateral pode ser considerado como uma microfolha ($100nm - 100\mu m$) ou nanofolha ($<100nm$).
- **Camada de grafeno** – folha de espessura monoatômica com arranjo hexagonal, em que os átomos têm entre si ligações sp^2 ; pode ser parte de um material bidimensional como uma bicamada de grafeno ou integrante de um material tridimensional como a grafite.
- **Bicamada e tricamada de grafeno** – folha bidimensional, que pode estar sobre a forma de filmes, flocos ou depositada sobre um substrato, formada por duas ou três camadas de grafeno bem definidas e contáveis, de dimensões laterais alargadas.
- **Multicamadas de grafeno** – folha bidimensional, que pode estar sobre a forma de filmes, flocos ou depositada sobre um substrato, que contém um baixo número de camadas (2 a 10), bem definidas, contáveis de dimensões laterais alargadas.
- **Algumas camadas de grafeno** – um subconjunto da multicamada de grafeno com um número de camadas compreendido entre 2 e 5.
- **Grafite exfoliada** – uma multicamada que mantém o arranjo estrutural da grafite, após exfoliação (mecânica, química ou térmica) parcial da grafite.

1.2. Da conceção à realização

O grafeno virou grande centro das atenções depois da síntese de uma monocamada em 2004. Contudo, este já era conhecido e sintetizado de uma forma empírica e não consciente há algumas décadas. É curioso pensar que quem utiliza um comum lápis de grafite

pode sintetizar grafeno. O lápis contém grafite, sendo esta clivada quando o lápis é utilizado na escrita, podendo dar origem a um grafeno multicamada e até mesmo em monocamada[4].

Os primeiros estudos que reportam este material são datados da década de 40 do século XIX, quando foi pela primeira vez publicado o estudo sobre a intercalação de compostos de grafite, que mais tarde, utilizando a técnica de intercalação, foi possível obter óxido de grafeno através de exfoliação química com recurso a ácidos (sulfúrico e nítrico)[10]. Contudo, naquela década ainda não tinha sido dado nome a tais compostos, pois este só foi sugerido mais de 100 anos depois, em 1986, pela junção da grafite com o sufixo -eno[11] (Figura 1.2). Também existia uma lacuna no que tocava as técnicas de caracterização destes materiais. As técnicas utilizadas então foram de extrema importância, pois nos dias que correm ainda são utilizados os mesmos métodos para intercalação de grafite, com o objetivo de produzir óxido de grafeno[12].

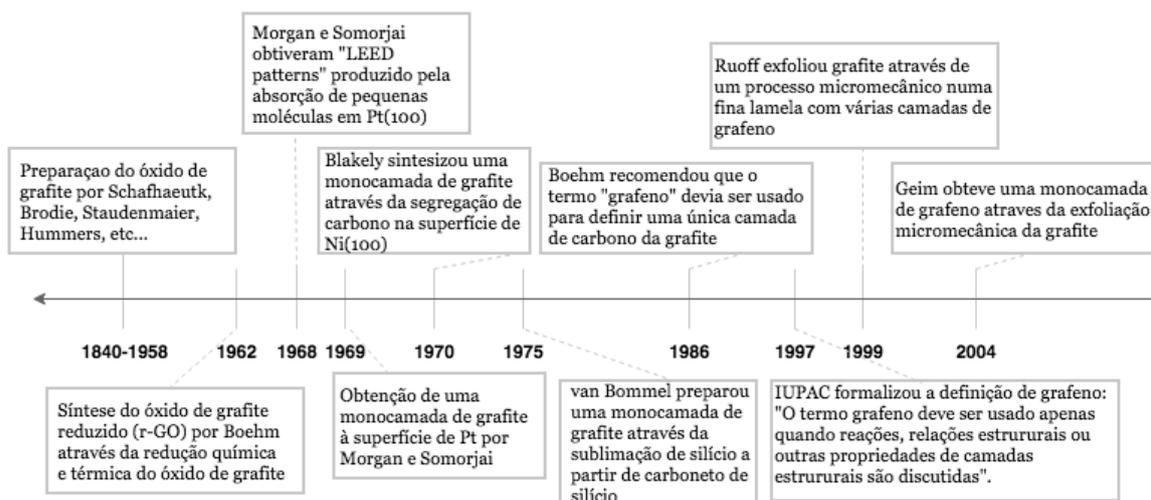


Figura 1.2 – Cronograma com os principais eventos na história do grafeno [10].

1.3. Métodos de produção

As primeiras teorias que surgiram em torno de materiais bidimensionais, onde se insere o grafeno, inviabilizavam a sua produção[7]. Em 1935, foi afirmado que, os cristais bidimensionais seriam termodinamicamente instáveis, o que inviabilizava a sua existência. A teoria apontava, que devido a flutuações térmicas divergentes, a rede cristalina ficava sujeita a desorganizações da ordem das distâncias intermoleculares. Posteriormente, foi comprovada por observações experimentais, acrescentando ainda que o ponto de fusão diminuía com a diminuição da espessura, o que provocava instabilidade para espessuras de

dezenas de camadas atômicas. Por esta razão, cristais bidimensionais foram durante muito tempo conhecidos apenas como parte integrante de estruturas tridimensionais, até que em 2004 investigadores britânicos conseguiram sintetizar uma única camada de grafite, de espessura monoatômica, designada de grafeno[7].

Os processos de síntese de grafeno podem ser divididos em dois grandes grupos, *bottom-up* e *top-down* (Figura 1.3)[1].

De uma forma simplista, a abordagem *bottom-up* consiste no crescimento de grafeno através da junção de unidades estruturais básicas. Neste caso, estão incluídos os métodos de síntese orgânica, na qual o grafeno é sintetizado através de precursores moleculares orgânicos. Em geral, estes precursores consistem em moléculas de anéis benzênicos que contêm grupos funcionais com elevada reatividade, permitindo obter um crescimento controlado a duas dimensões de uma folha de grafeno. Um outro tipo de métodos amplamente utilizados no processo de *bottom-up* são os processos baseados no crescimento *in situ* em substratos catalisadores (cobre, níquel, ferro...), tais como a deposição química em fase de vapor (CVD- chemical vapour deposition), a descarga por arco e o crescimento epitaxial em carboneto de silício[1], [10], [13]–[16]. Todas estas técnicas não abdicam de aperfeiçoamentos, pois apresentam limitações ao nível da capacidade de produção de grafeno em grande quantidade e de modo uniforme, exibindo também um custo de produção elevado.

A abordagem *top-down* tem como essência a quebra das ligações de van der Waals interplanares, existentes na grafite[7], [17]–[23]. Desta forma é possível obter folhas bidimensionais de espessura monoatômica. Em geral, este tipo de abordagem engloba exfoliação química e mecânica da grafite[1], [12], [14], [24]–[26].

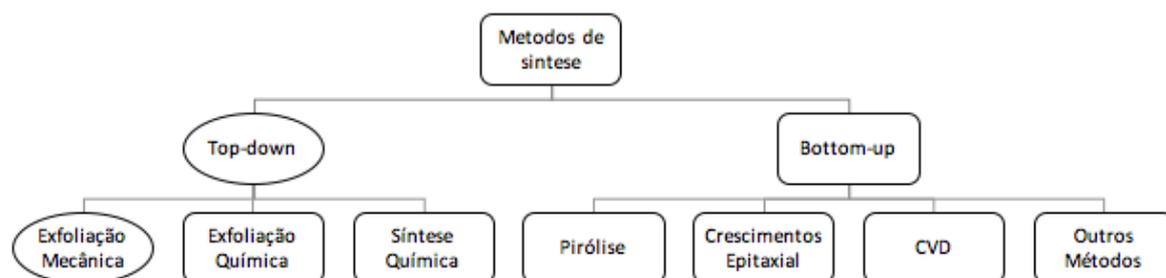


Figura 1.3 – Esquema dos métodos de síntese do grafeno.

1.3.1. Exfoliação mecânica da grafite

Pela via de obtenção de *top-down*, o grafeno é produzido através da decomposição da grafite. A circunstância ideal para este processo é quando a o grafeno puder ser retirado placa a placa, onde a força exercida para as separar terá de ser superior à resultante das forças de van der Waals. Apesar da grande maioria dos estudos reportarem que a única força que mantém as camadas de grafeno unidas num bloco de grafite serem as forças de van der Waals[1], [7], [14], [17], [20], [23], [25], [27]–[34], é importante mencionar que existem outros que também afirmam a existência de uma fraca ligação metálica, com magnitude semelhante à das forças de van der Waals, que duplica a resultante das forças que mantêm as camadas de grafeno unidas num bloco de grafite[35].

Duas rotas mecânicas para a esfoliação da grafite em folhas de grafeno são possíveis, que diferem apenas na orientação das forças aplicadas (Figura 1.4)[36]. No que

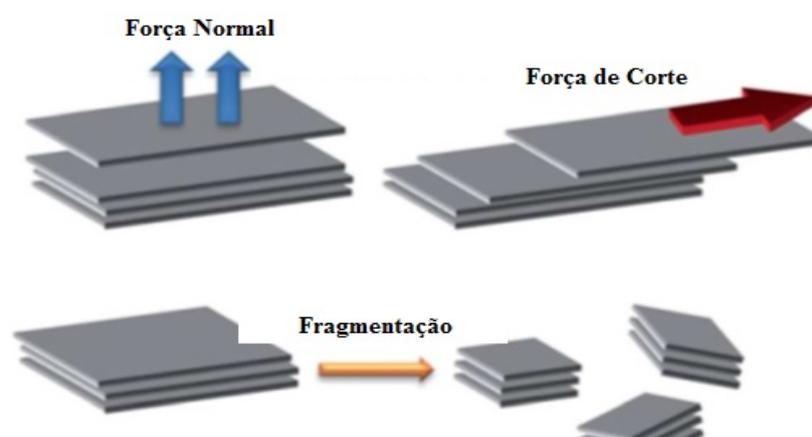


Figura 1.4 – Representação esquemática das diferentes rotas para a exfoliação mecânica da grafite.

diz respeito às forças normais basta que tenham intensidade suficiente para quebrarem as forças atrativas de van der Waals e separarem duas camadas de grafeno, como é exemplo a clivagem micromecânica e separação com fita-cola[5]. A segunda rota tem origem na auto lubrificação da grafite segundo as direções laterais, o que permite exercer uma força de corte, de modo a promover um movimento relativo entre as duas camadas de grafite. Em todos os estudos relatados, que englobam a esfoliação mecânica como método de síntese, pelo menos uma das duas rotas apresentadas está presente. Estas são possíveis de melhorar de modo a produzir grafeno de elevada qualidade, tornando o método mais viável e eficiente.

Durante o processo de esfoliação mecânica pode desenvolver-se uma rota secundária apelidada de fragmentação. A sua origem está no facto de as forças aplicadas para promover a esfoliação serem capazes de fragmentar uma larga placa de grafite ou grafeno, em duas ou mais de menores dimensões, facilitando o processo de exfoliação. O efeito maligno associado, é que este pode reduzir o tamanho lateral do grafeno, o que não é desejável para a síntese de placas com grandes dimensões; e pode também induzir defeitos na estrutura cristalina.

1.3.1.1. Clivagem micromecânica

A clivagem micromecânica, muitas vezes apelidada de exfoliação micromecânica, é uma técnica bem conhecida e utilizada há várias décadas. Quando aplicada à produção de grafeno, baseia-se na aplicação de esforços normais, perpendiculares ao plano de orientação preferencial da grafite, capazes de quebrar as ligações de van der Waals que mantêm as folhas de grafeno unidas num bloco de grafite[5], [15][36].

Em 1999 foi reportado um método de clivagem de grafite, produzindo filmes finos com várias camadas de grafeno[15]. Os autores sugeriram ainda que poderia ser possível obter grafeno de algumas camadas ou mesmo uma monocamada, por atrito entre uma extensa superfície de grafite contra outras superfícies planas. Esta pode ser considerada como a impulsadora por todo o interesse que se desenrolou em torno do grafeno nos últimos anos. Com efeito, foi através da sua aplicação a GPAO (Grafite pirolítica altamente orientada) que os dois investigadores da Universidade de Cambridge, vencedores do premio Nobel, conseguiram pela primeira vez ter isolado uma monocamada de grafeno[4].

O método baseia-se na separação de uma folha de grafeno da superfície de um bloco de grafite. Neste caso, o mecanismo de exfoliação, resulta da aplicação de esforços normais através de fita-cola, sobre a superfície de grafite. Se este processo for repetitivo inúmeras vezes, a camada retirada inicialmente vai gradualmente perdendo espessura até que por fim, se obtém uma monocamada. Recorrendo a esta técnica é possível preparar folhas de grafeno de dimensões consideráveis e de elevada qualidade. Muitas das propriedades do grafeno conhecidas atualmente, foram medidas em folhas obtidas por este método. Contudo, é de ter em conta que é um processo bastante trabalhoso e prolongado, tornando a sua aplicação restringida à investigação laboratorial[15], [36].

1.3.1.2. Sonificação

A exfoliação da grafite em fase líquida com recurso a ultrassons é um dos processos de síntese mais promissores para a produção em larga escala. O processo de síntese envolve essencialmente três fases, sendo estas:

1. **Dispersão da grafite num solvente** com recurso a solventes orgânicos que podem ser ou não de base aquosa;
2. **Exfoliação** com recurso a ultrassons, onde esta é induzida através forças de corte e cavitação que atuam sobre a grafite (Figura 1.5);
3. **Purificação**, etapa bastante importante, uma vez que tem como objetivo a separação de grafite exfoliada da grafite não exfoliada, normalmente feita com recurso a ultracentrifugação.

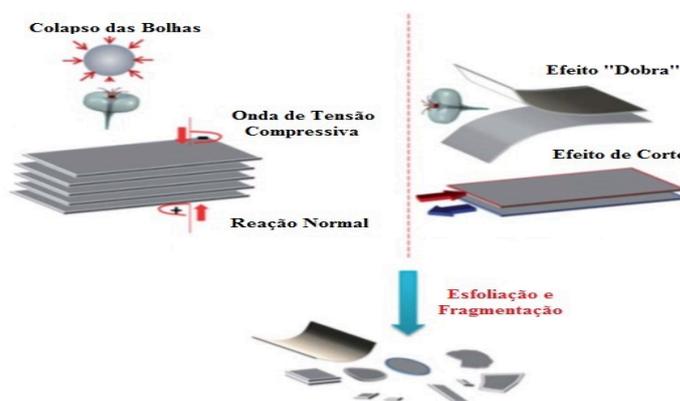


Figura 1.5 – Representação esquemática dos mecanismos de exfoliação presentes na sonificação[36].

Em 2008, um grupo de investigadores com uma grande experiência na produção de nanotubos de carbono[36], dispersou a grafite em pó em solventes orgânicos, seguida de exfoliação e purificação, e conseguiram obter uma dispersão de grafeno. Esta investigação tornou-se extremamente intrigante, criando desta forma uma nova perspectiva para a produção em larga escala com custo reduzido. Apesar da aplicação do método ser bastante simples, existe o ponto negativo, as concentrações de grafeno resultante serem bastante baixas. Com base nos mesmo princípios, surgiram novos estudos que permitiram aumentar a concentração através do incremento da concentração inicial de grafite, do aumento do tempo de sonificação e também pela utilização de novos solventes[15], [36]–[40].

1.3.1.3. Moinho de bolas

A esfoliação com recurso a moinho de bolas é uma técnica amplamente utilizada na indústria de produção de pós. Inicialmente este processo era apenas utilizado para reduzir as dimensões da grafite, até se atestar que era possível obter flocos com 10 *nm* de espessura. Assim, passou a ser vista como uma técnica que poderia ser utilizada para a produção de grafeno. Na grande maioria dos mecanismos que envolvem este processo, existem duas rotas possíveis (Figura 1.6). A rota principal tem como base as forças de corte para a esfoliação mecânica, com capacidade de produzir flocos de grafeno de grandes dimensões. Já a secundária diz respeito às colisões ou aos impactos verticais das bolas, enquanto estas se movimentam dentro do moinho. Desta forma, largos pedaços podem ser fragmentados, dando origem a outros de menores dimensões. Se os choques libertarem uma elevada quantidade de energia, podem mesmo vir destruir a natureza cristalina das estruturas, transformando-as em estruturas amorfas ou em fases metaestáveis. Portanto, é importante que este segundo efeito seja minimizado de modo a que seja possível obter grafeno de qualidade e com alguma dimensão[36].

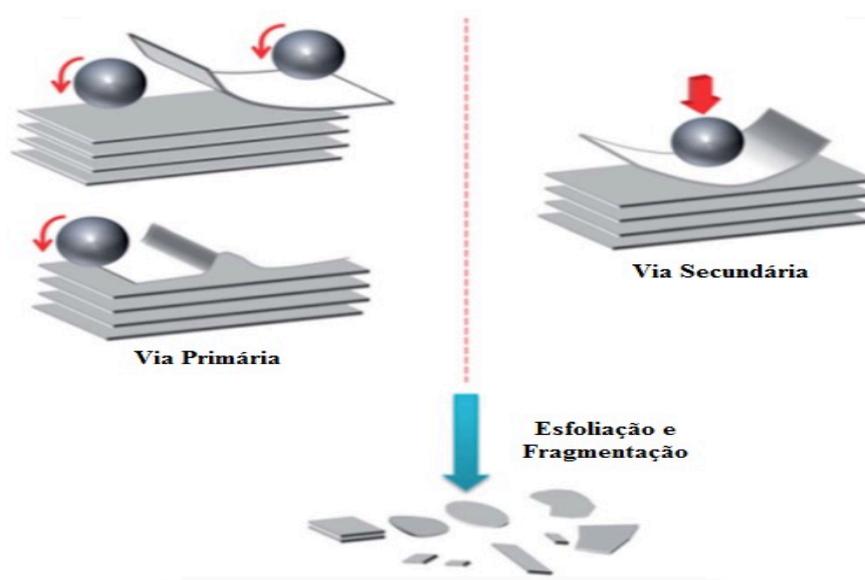


Figura 1.6 – Representação esquemática dos mecanismos para exfoliação por moinho de bolas[36].

1.3.1.3.1. Moagem em meio líquido

Em 2010, com base na técnica de exfoliação através de sonificação, o processo de moagem com moinho de bolas foi adaptado, de modo a otimizar a produção de grafeno. Imensos investigadores se dedicaram ao seu aperfeiçoamento, nos dois tipos de moinhos mais utilizados (modelo planetário e modelo vibratório).

Através da dispersão de grafite em solventes, (com uma energia de superfície que ultrapasse as forças de van der Waals) como a dimetilformamida, metilpirrolidona, tetrametilureia e outros solventes orgânicos, é possível obter grafeno fazendo a moagem num moinho planetário [29], [34]. Este tipo de montagem necessita de um tempo bastante longo (~30h) e uma baixa velocidade de rotação (~300rpm) de modo a que as forças de corte sejam dominantes. Soluções aquosas de agentes surfatantes também podem ser utilizadas, contudo o nível de exfoliação é baixo, sendo necessário posterior sonificação[36]. De modo a que o grau de exfoliação seja mais elevado, começaram a ser utilizados surfatantes mais fortes; com ácido carboxílico e metanol era possível diminuir o tempo de moagem requerido com a dimetilformamida[33]. Recentemente, a melanina foi utilizada como agente exfoliante para nanofibras de grafite[28]. Aquela foi adicionada em pequenas quantidades durante o

processo de moagem, permitindo aumentar a intercalação das folhas de grafeno na grafite, elevando o nível de exfoliação para um nível excepcional. Com esta experiência foi demonstrado que através da esfoliação com moinho de bolas era possível obter grafeno em monocamada.

Todos os resultados mencionados anteriormente dizem respeito a moinhos de bolas planetários, que tem como principal vantagem a alta energia de moagem. No que diz respeito ao modelo vibratório, a grande vantagem é permitir um melhor controlo de temperatura. Algumas camadas de grafeno foram criadas, dispersando a grafite em zircónia, donde a concentração de grafeno é proporcional ao tamanho de grão da zircónia [36].

1.3.1.3.2. Moagem em meio seco

A moagem em meio seco é feita através da mistura de grafite com sais inorgânicos, quimicamente inertes e solúveis em água, que depois de lavada com recurso a água ou submetida a sonificação, dá origem a grafeno em pó[32], [41]–[43]. Hidrogénio, ácido carboxílico, ácido sulfónico e ácidos carboxílicos/sulfónicos são os reagentes mais usados na operação. O produto é funcionalizado segundo o plano basal, contendo moléculas dos sais que foram utilizados na exfoliação. Um dos problemas associados à moagem em meio seco é o grande número de defeitos provocados pelas colisões de alta energia entre as bolas. Uma vez que estas colisões não podem ser evitadas durante o processo de moagem, a fragmentação e os defeitos são inevitáveis, surgindo assim um dilema; por um lado, a moagem a seco é uma técnica eficiente de funcionalização e exfoliação de baixo custo; por outro, reduz a dimensão dos flocos e introduz uma grande quantidade de defeitos, especialmente no plano basal. Portanto, a escolha deste tipo de moagem deve ter em conta os requisitos impostos para a aplicação do produto da exfoliação. [36]. Também é importante salientar que tanto no meio seco como no líquido, o nível de exfoliação varia em função do tempo de moagem e da velocidade. É de notar que velocidades muito altas aumentam a quantidade de defeitos na estrutura cristalina.

1.3.1.4. Exfoliação por descarga elétrica

A exfoliação por descarga elétrica é uma técnica bastante comum na indústria da eletrônica, tendo como principal função a fixação das finas camadas de silício a substratos de vidro, de modo a que seja criada uma proteção contra a humidade ou outras contaminações[15].

Quando esta é aplicada à síntese de grafeno, a primeiro passo a tomar é pressionar a grafite contra o substrato de vidro. O substrato é posteriormente colocado entre os respetivos elétrodos e um percussor metálico. De seguida é aplicada uma descarga elétrica de voltagem elevada (0,5-2kV), sendo desta forma aumentada a temperatura do substrato para aproximadamente 200°C, durante um intervalo de tempo que varia entre os 10 a 20 minutos. Ao aplicar a voltagem positiva do lado da superfície em que onde se encontra a grafite, é obtida uma acumulação de uma carga negativa nesta superfície, que permite a decomposição das impurezas de dióxido de cálcio na superfície do vidro em iões. Os iões negativos ficam na interface grafite-vidro permitindo que a grafite seja exfoliada através de interações electroestáticas. Esta técnica torna possível a obtenção quer de grafeno monocamada quer de grafeno multicamada. A quantidade e o tamanho do produto varia em função da voltagem aplicada e do intervalo de tempo de aplicação [14], [15], [44], [45].

1.3.1.5. Ablação por laser e foto-exfoliação

Ablação por laser é o processo que permite a remoção de material de uma superfície sólida, através de evaporação e sublimação provocada pela incidência de um feixe de laser. No caso da grafite, se não for induzida a evaporação e sublimação dos átomos de carbono pela incidência do laser, é possível originar o deslocamento de uma parte ou até mesmo de uma camada inteira de átomos, o que possibilita a síntese de grafeno. O nível de exfoliação da grafite é proporcional à energia do laser. A síntese deve ser feita em vácuo ou em atmosfera controlada para evitar a oxidação do grafeno[15], [19], [46]. Dos poucos estudos disponíveis, há ainda necessidade de algum desenvolvimento.

1.3.1.6. Recurso à Dinâmica de fluidos

A exfoliação com recurso à dinâmica de fluidos é um método desenvolvido recentemente. Contrariamente ao que acontece nos processos em que é aplicada a sonificação ou o moinho de bolas, na dinâmica de fluidos os flocos de grafite movem-se com o líquido, podendo a exfoliação ocorrer em diferentes posições, sendo possível desencadear o processo de exfoliação de várias formas.

Com recurso a um dispositivo de criação de vórtices, é possível exfoliar a grafite através do escorregamento das camadas de grafite provocado pela ação do fluxo do fluido, bem como pela ação da força centrífuga. Esta fixa os flocos de grafeno na parede do tubo, onde estes ficam sujeitos a uma força de corte, que provoca exfoliação ao longo do tubo. É um método capaz de produzir grafeno de alta qualidade, que não necessita de muita energia. Contudo, é um processo que limita a quantidade de grafite utilizada, logo a quantidade de grafeno produzido[47].

Com base na dinâmica de fluidos a altas pressões, foi desenvolvido um processo para a produção de grafeno, reportado como cavitação por jato, não sendo divulgado o mecanismo envolvido na produção. Posteriormente, foram produzidos equipamentos para produção de grafeno em microcanais, onde uma mistura de grafite e solvente é pressurizada num canal, ficando o fluido responsável pela exfoliação. Este é um método que combina forças normais e de corte, logo permite obter um grau de exfoliação elevado. As forças de corte são geradas a partir do gradiente de velocidades e turbulência. As forças normais são geradas a partir da cavitação e da pressão. Quando existe um aumento de pressão significativo é possível produzir nanoteias de grafeno[48].

Um terceiro caso que originou uma grande surpresa na comunidade científica pela sua simplicidade, foi o da utilização de uma varinha de cozinha. Através deste foi possível produzir uma quantidade significativa de flocos de grafeno dispersos em solvente. Os princípios envolvidos na exfoliação, à semelhança do que acontece noutros casos, são a forças de corte, contudo, os efeitos de cavitação e fragmentação também estão presentes[49].

1.3.1.7. Outros métodos

Para além dos métodos mencionados anteriormente, existem outros três métodos interessantes que ainda não foram suficientemente investigados. O primeiro diz respeito à produção de grafeno através de ondas de choque e choque térmico, provenientes de detonações. Este processo é extremamente eficiente na produção de óxido de grafeno, tendo como precursor a grafite oxidada, não sendo reportado nenhum estudo sobre a produção de grafeno[50], [51]. O segundo método diz respeito à exfoliação assistida por um fluido supercrítico. Este depende de várias propriedades do fluido supercrítico, como poder solvente, difusividade e a expansibilidade. O princípio envolvido tem como base a penetração do fluido supercrítico no espaço existente entre as camadas de grafite, que depois de uma despressurização rápida do reator, poderá expandir-se entre as camadas de grafite, gerando forças normais que conduzem à exfoliação da grafite. Desta forma é possível obter um grau de exfoliação bastante elevado, onde aproximadamente 95% das folhas exfoliadas continham menos de 8 camadas. Recentemente foi reportada uma técnica que combina o fluido supercrítico com sonificação, onde 24% do produto exfoliado era monocamada, 44% bicamada e 26% tricamada. Uma das grandes limitações deste método é a utilização de um reator pressurizado. Se o processo evoluir de modo a que este deixe de ser necessário, tornar-se-á um método bastante promissor para a produção de grafeno em larga escala[36]. O terceiro método diz respeito à exfoliação da grafite com recurso a lixa, sendo de seguida depositado diretamente numa matriz polimérica. Este é baseado nos princípios do atrito e de auto lubrificação da grafite. Dispersando pó de grafite sobre uma lixa montada numa plataforma vibratória, exercendo uma ligeira pressão, foi possível obter grafeno multicamada, que posteriormente foi depositado numa matriz polimérica através do contacto direto da lixa com o polímero. É um método bastante interessante pois permite o reforço de polímeros com grafeno de uma forma direta[52], [53].

1.4. Propriedades e aplicações

O grafeno é um material com propriedades únicas e singulares, suscitando desta forma interesse para um vasto ramo de aplicações. Em particular, o grafeno possui uma grande mobilidade de elétrons (mais rápido do que qualquer outro material a temperatura ambiente), elevada condutibilidade térmica (superior à do diamante) e elétrica (próximas do cobre), reduzida absorção da luz visível, estrutura maleável e por último, um elevado módulo de Young e uma resistência à tração superior à dos aços endurecidos (Tabela 1.1). Onde tem suscitado interesse nas mais variadas áreas, desde a medicina, energia, eletrônica, automóvel, aeronáutica, aeroespacial entre muitas outras[1], [8], [23]

Tabela 1.2 – Principais propriedades do grafeno [12], [14], [17], [18], [26].

Mobilidade de Elétrons	$2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Condutividade Térmica	$> 3000 \text{ WmK}^{-1}$
Condutividade Elétrica	10^6 S. cm^{-1}
Absorção Ótica	2,3%
Módulo de Young	1 TPa
Resistência à Tração	130 GPa

1.4.1. Compósitos poliméricos

A descoberta dos nanocompósitos pelo grupo de pesquisa da Toyota criou uma nova dimensão no ramo da ciência dos materiais[15]. Em particular, a utilização de compósitos polímeros/inorgânicos, reforçados com nanomateriais inorgânicos, tem atraído um grande interesse devido às suas propriedades e potenciais aplicações na indústria automóvel, aeroespacial, de construção, eletrônica e médica. Até há pouco tempo, as pesquisas nesta área estavam focadas no reforço de nanocompósitos poliméricos com minerais de origem natural como a montmorilonite. Contudo, a condutibilidade térmica e elétrica deste tipo de minerais é baixa. Para ultrapassar este problema, começaram a ser sintetizados nanocompósitos poliméricos reforçados com materiais à base de carbono como os nanotubos, fulerenos e grafite exfoliada. Com os nanotubos de carbono foi possível

ultrapassar os problemas de condutibilidade, mas o seu custo de produção é extremamente elevado, limitando a sua produção em massa. O investigador Nicholas A. Kotov disse: “*When carbon just won’t do, but nanotubes are too expensive where can a cost-conscious materials go to find a practical conductive composite? The answer could lie with graphene sheets*”[1]. As propriedades do grafeno quando comparadas com as dos materiais poliméricos são bastante superiores, o que também se verifica nos compósitos reforçados com este material (Tabela 1.2). Estes demonstram ter melhores propriedades mecânicas, térmicas, e elétricas e impermeabilidade a gases. Existem vários estudos[54]–[59], que mencionam as percentagens do teor de grafeno ou seus derivados que conduzem à melhoria das propriedades do nanocompósito. A título de exemplo, os nanocompósitos poliméricos reforçados com grafeno podem ser empregues da indústria automóvel e aeronáutica, diminuindo o peso, logo conduzindo a uma redução no consumo de combustíveis. No ramo da energia estes podem fazer parte dos invólucros de baterias, de modo a que estas dissipem melhor o calor diminuindo assim a sua degradação.

De entre as várias técnicas que existem para a síntese de compósitos poliméricos, existem três que merecem destaque. A primeira diz respeito à dissolução do polímero e das partículas que vão reforçar a matriz num solvente, onde a dispersão da nanofase é feita através de ultrassons ou agitação magnética. Posteriormente, o solvente é removido por evaporação. Uma das grandes vantagens do método é o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas pela dissolução do polímero, que possibilita uma integração mais estável da nanofase após precipitação. Um segundo método amplamente utilizado é o processamento a quente. Através do aumento de temperatura é possível diminuir a viscosidade do polímero, o que permite a sua extrusão e adicionada a nanofase de modo a que seja possível obter uma dispersão homogénea. A terceira abordagem é apelidada de síntese *in situ*, que tem como mecanismo os precursores moleculares existentes no polímero, que permitem obter uma maior dispersão da nanofase na matriz polimérica[15].

Tabela 1.3 - Lista de potenciais aplicações para compósitos poliméricos reforçados com grafeno[15].

Propriedades melhoradas	Aplicação alvo
Propriedades mecânicas	Aplicações estruturais, materiais desportivos, aeronáutica, aeroespacial, automóvel, militar.
Condutividade elétrica	Indústria eletrónica em geral, maquinaria por descarga elétrica.
Condutividade térmica	Dissipação de calor em dispositivos eletrónicos. Substituto de metais onde é requerida baixa densidade e resistência à corrosão.
Permeabilidade a gases	Barreira a gases em embalagens e depósitos
Área de superfície	Catálise

2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. Matéria-prima

O carbono é um dos elementos mais fascinantes da tabela periódica sendo base do DNA e da vida na terra, pode ser encontrado sob várias formas, sendo que a mais comum a grafite, que consiste em varias folhas de átomos de carbono com estrutura hexagonal empilhada com arranjo ABAB.

A matéria-prima utilizada no presente estudo foi a grafite sob a forma de elétrodos. Estes são resíduos provenientes de operações de eletroerosão da indústria metalomecânica.



Figura 2.1 – Elétrodos provenientes da indústria metalomecânica

A maquinagem através de descargas elétricas (EDM do inglês Electric Discharge Machining) é um processo bastante utilizado na indústria metalomecânica. Este processo, aplicado a materiais condutores elétricos, consiste na aplicação de descargas elétricas bastante precisas e controladas, que ocorrem entre o elétrico e a peça a ser trabalhada na

presença de um fluido dielétrico. É um processo térmico em que o material é removido por evaporação. Este método é uma alternativa aos métodos tradicionais, permitindo trabalhar materiais mais duros, conseguindo assim cortar formas complexas em aço pré-tratado.

De um posto de vista simplificado, a eletroerosão pode ser vista como perda de material, tanto da peça maquinada como do eléctrodo, em que ambos são vaporizados devido ao rápido aquecimento provocado pela descarga elétrica concentrada numa área bastante limitada. O material vaporizado é depois condensado e transportado através do fluido dielétrico, que é posteriormente filtrado.

Existem vários problemas e fatores a considerar que levam ao descarte do eléctrodo, tais como:

- a remoção de detritos entre elétrodos que é sempre parcial, o que faz com que as propriedades do líquido dielétrico possam variar com o tempo;
- o controlo da distancia entre elétrodos que pode ser afetado por diversas razões, incluindo curto circuito devido à acumulação de detritos ou por contacto entre os dois elétrodos, o que leva a alteração da forma dos mesmos;
- a exposição sucessiva a descargas elétricas intensas, pode desencadear a formação de pequenas depressões nas pontas dos elétrodos, resultando na erosão dos mesmos.

As necessidades de geometrias complexas específicas entre as diferentes indústrias também promovem a um elevado descarte de elétrodos. Apesar de ainda se encontrarem em boas condições, a sua forma complexa não permite a reutilização. Os elétrodos descartados são encaminhados para um aterro, que hoje já conta com mais de 100 toneladas destes resíduos.

2.2. Procedimentos experimentais

A matéria-prima foi sujeita a diversos processos de exfoliação mecânica, de acordo com o seguinte esquema:

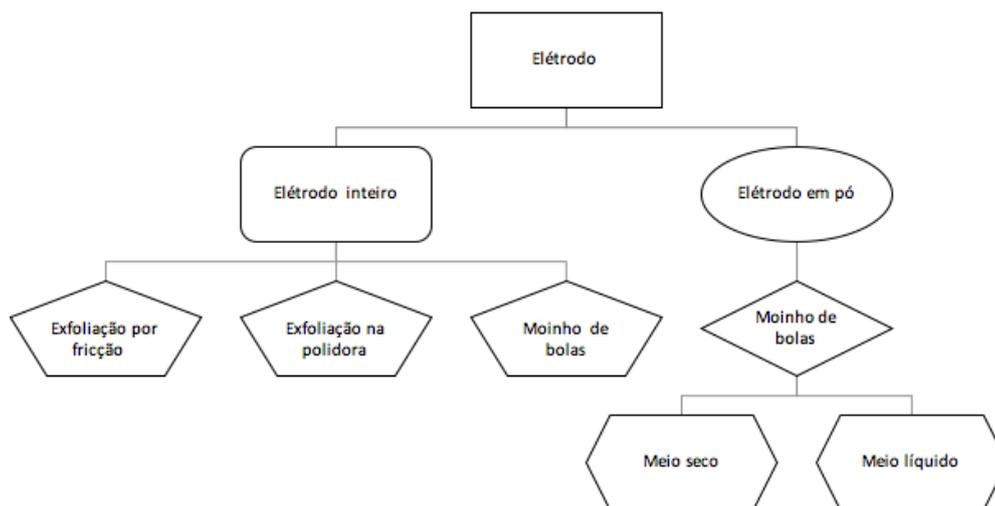


Figura 2.2 – Esquema dos procedimentos experimentais.

2.2.1. Eléttodo inteiro

Numa primeira tentativa de exfoliação, o eléttodo não sofreu qualquer tipo de tratamento. Este foi processado inteiro ou fragmentado em pedaços mais pequenos, com o auxílio de um martelo, e posteriormente submetido aos processos a seguir descritos.

2.2.1.1. Exfoliação por fricção de eléttodo com eléttodo

Dois eléttodos foram colocados no torno mecânico, de modo a que estes pudessem ser exfoliados através do contacto entre os dois. O princípio deste método, é uma vez que os eléttodos são constituídos pelo mesmo material, estabelecendo o contacto entre as duas superfícies, em que uma aplica sobre outra forças de corte, poderia tornar possível a sua exfoliação. O eléttodo montado na parte da bucha de fixação da peça, estático, é submetido

a forças de corte provocadas por um segundo eletrodo montado no porta ferramentas, em movimento.

2.2.1.2. Moinho de bolas com eletrodo fragmentado

Com o auxílio de um martelo, o eletrodo foi fragmentado em pedaços mais pequenos e de seguida submetido a um moinho de bolas, com bolas de diâmetro proporcionais às dimensões do eletrodo fragmentado (10 mm). Foram efetuados 36 ciclos, de 30 minutos de moagem e de 10 minutos perfazendo no total 24 horas. O ensaio foi realizado a uma velocidade de 500 rpm com um rácio de eletrodo/bolas de 1:20. O sistema de moagem consistia num micromoinho planetário de bolas da marca Fritsch modelo Pulverisette 7 premiun line.

2.2.1.3. Exfoliação na polideira

Com recurso a uma máquina de polimento e a papel de carboneto de silício, o eletrodo foi exfoliado em meio líquido com etanol, por ação de forças de corte e pelo atrito entre a folha de papel e o eletrodo. O papel foi posteriormente lavado com recurso a etanol, e a solução posteriormente deixada a secar à temperatura ambiente.

2.2.2. Eletrodo reduzido a pó

Os elétrodos foram montados numa fresadora de modo a que estes pudessem ser reduzidos a pó. Diferentes velocidades foram utilizadas, de modo a avaliar a influência da velocidade na granulometria do pó.

O pó resultante foi posteriormente submetido aos processos a seguir descritos.

2.2.2.1. Moinho de bolas

2.2.2.1.1. Meio seco

As moagens foram realizadas em condições semelhantes, em que a única variante foi o diâmetro das bolas utilizadas (10 e 3 mm), com objetivo de identificar a influência deste parâmetro na exfoliação. Trinta e seis ciclos foram efetuados, em que cada ciclo era composto por 30 minutos de moagem, seguida de 10 minutos de intervalo, de modo a que não houvesse sobreaquecimento, tanto do moinho como do vaso de moagem. O rácio de pó/bolas foi de 1:20 (2,5 gramas de grafite para 50 gramas de bolas).

2.2.2.1.2. Meio líquido

Os primeiros ensaios foram realizados apenas com o pó de grafite disperso em etanol (Tabela 2.1), com bolas de 3mm, também com trinta e seis ciclos, de modo a avaliar em meio líquido a influência do etanol na exfoliação, bem como a introdução de defeitos na estrutura. Posteriormente, foi realizado um segundo e terceiro ensaios de curta duração, três ciclos, com bolas de 3mm, onde o pó de grafite, numa mistura de etanol com gelo seco, sofreu o processo de moagem. A variável nos dois ensaios foi a pressão, de modo a avaliar a sua influência na exfoliação.

Por fim, outro ensaio foi realizado dispersando a grafite numa solução de etanol e gelo seco a uma temperatura de -20°C. A cada ciclo de moagem o produto contido no vaso é arrefecido numa primeira fase com adição de gelo seco. Após o arrefecimento é adicionada uma mistura de 2,5 ml de etanol e 5 g de gelo seco a cada ciclo, com o objetivo de manter a amostra a temperaturas baixas o maior tempo possível. A temperatura média inicial de ciclos foi de -20°C e a final de 30°C de modo a avaliar a influência da temperatura no processo exfoliativo. Todos os ensaios foram realizados com 36 ciclos de 30 minutos de moagem e 10 minutos de pausa; bolas de 3mm; a razão de grafite/esfera de 1:20 (2,5 g de grafite e 50 g de bolas).

Tabela 2.1 – Algumas propriedades do solvente utilizado.

Solvente	Tensão de superfície (mJ/m²)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Etanol	22,27	-114	78

2.3. Técnicas de caracterização

Para estudar a matéria-prima e sua evolução ao ser submetida aos vários processos anteriormente descritos, foram selecionadas diversas técnicas de caracterização.

2.3.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem a amostra, bem como no tratamento estatístico dessa informação. Desde a determinação do tamanho das partículas, estudando a sua distribuição pelo peso de cada classe dimensional considerada, pelo seu volume ou pelo número de partículas integradas em cada classe. No presente estudo esta técnica tem grande interesse, pois permite avaliar o nível da diminuição do tamanho das partículas.

O método utilizado o da difratometria Laser, corretamente designado como LALLS- Low Angle Laser Light Scattering. É baseado no princípio em que o ângulo de difração é inversamente proporcional à dimensão da partícula.

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

2.3.2. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é um ensaio não destrutivo que permite estudar a estrutura cristalina de um material. É possível proceder ao estudo através da presente técnica,

devido á distancia entre átomos em muitas estruturas cristalinas ser próximo do valor do comprimento de ondas dos raios X.

Ao fazer incidir um feixe de raio X na superfície do material, este irá interagir com os átomos, originando o fenómeno de difração, que é descrito segundo a lei de Bagg. Esta, estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distancia entre os planos que a originam (característicos para cada fase cristalina):

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

onde n representa um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distancia entre planos cristalinos da mesma família e θ o ângulo da incidência de raios X.

. O equipamento utilizado nas análises era PANaltical X'Pro. A tensão de aceleração foi de kV e a intensidade de corrente de 40 miliamperes(mA); o ânodo é de cobre com um comprimento de onda - $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54059 \text{ nm}$ e $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54442 \text{ nm}$.

2.3.3. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de materiais a base de carbono, sendo possível identificar os tipos de ligações, fornecendo também, informação sobre o grau de desordem da rede cristalina e de impurezas que esta possa conter. A sua popularidade nos alótropos de carbono deve-se ao facto de ser uma técnica não destrutiva, de rápida execução, grande resolução e capaz de fornecer uma grande quantidade de informação (estrutural e eletrónica).

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

O laser incide sobre a amostra e uma análise da radiação eletromagnética da zona iluminada é refletida por uma lente passando por um monocromador. A radiação dispersada elasticamente no comprimento de onda corresponde aos raios laser, denominada dispersão

elástica de Rayleigh, que se denomina Stokes e Anti-Stokes, é filtrada, enquanto o resto da luz refletida é dispersada para um detector. Este passo é o que apresenta mais dificuldades neste processo, dado que a dispersão Raman espontânea tende a ser fraca.

Analise do espectro

O espectro de Raman contém três picos característicos que dizem respeito às bandas primárias: a banda G (1580 cm^{-1}), a banda 2D (2690 cm^{-1}), que é de segunda ordem da banda D (1350 cm^{-1}). É de salientar que tanto a banda D como a 2D são de natureza dispersiva.

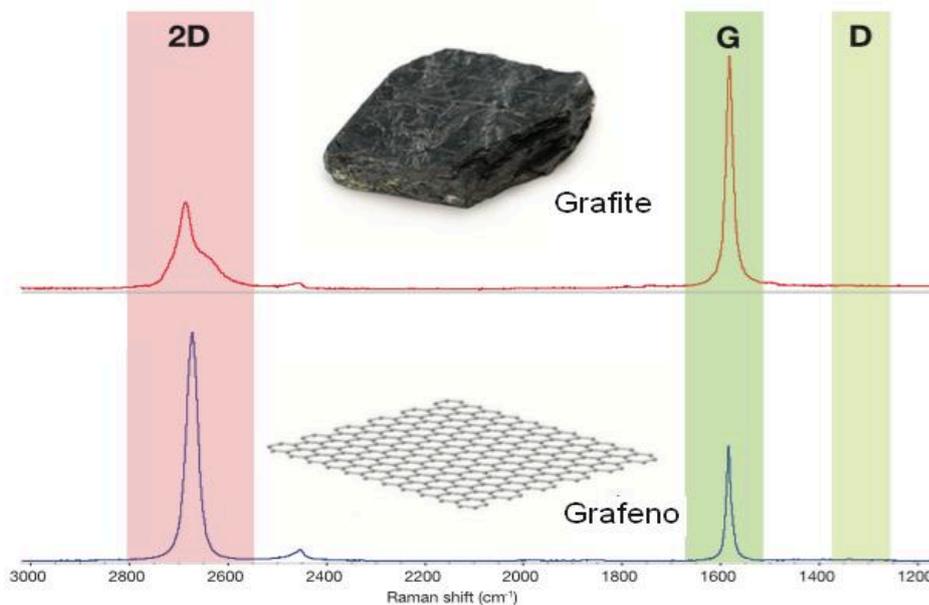


Figura 2.3 – Espectro de Raman da grafite e do grafeno[60].

A banda G é criada pelas vibrações do plano da rede que contém átomos de carbono hibridizados com ligações sp^2 . Uma vez que a posição da banda é extremamente sensível ao número de camada, é possível proceder ao cálculo quantitativo desta a partir da equação:

$$\omega_g = 1581,6 + \frac{11}{(1+n^{1,6})} \quad [60]$$

onde ω_g representa a posição da banda em número de onda e o n representa o número de camadas presentes na amostra. Apesar de ser uma rota bastante simples e tentadora para quantificação, é de salientar que tal como a posição, ela é extremamente sensível ao número de camadas, à temperatura e a possíveis contaminações na amostra.

A banda D é de origem ressonante, por isso apresenta um comportamento dispersivo. Através desta é possível caracterizar os níveis de defeitos e desorganização estrutural

presente nas amostras. Na grafite e no grafeno de elevada qualidade esta apresenta-se com baixa intensidade, pois o nível de desordem e de defeitos nestes materiais é muito baixo.

A banda 2D, denominada em alguns trabalhos também como G' , é a segunda banda mais proeminente no espectro da grafite. A designação de 2D tem origem no facto de esta ser uma segunda ordem da banda D, e é essencial para distinguir grafeno monocamada de outros derivados. Para a monocamada, a banda é definida apenas por um pico simétrico, contrariamente à grafite, que é definida por dois picos assimétricos. Também é possível proceder a identificação do número de camadas presentes, pois a sua intensidade decresce de uma forma quase linear com o aumento do número de camadas, contrariamente ao que acontece com a banda G (figura 2.4a). Um outro fator que pode ajudar na identificação do número de camadas, resulta da banda 2D se dividir em tantos mais picos quanto o número de camadas (figura 2.4b).

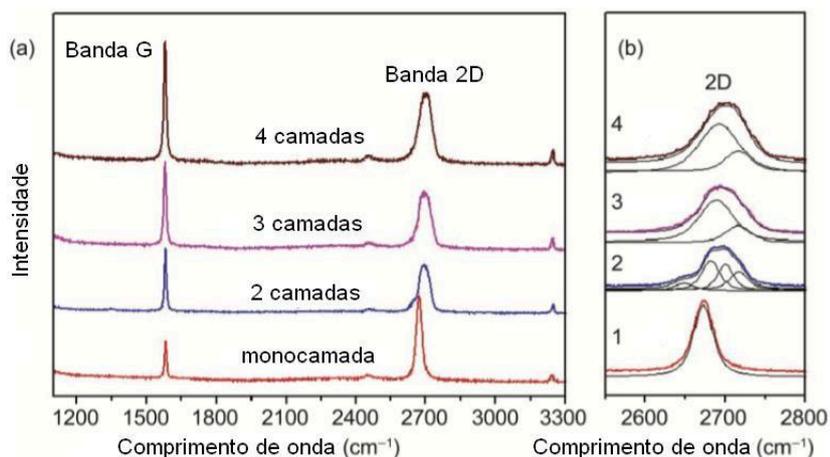


Figura 2.4 – Espectro de Raman em função do número de camadas de grafeno[62].

O comprimento do feixe era de 512 nm.

2.3.4. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica de análise destrutiva, inserida no ramo da designada análise térmica. É realizada em ambiente com atmosfera controlada, onde é avaliada a variação da massa da amostra em função da temperatura. O princípio de funcionamento é bastante simples, consiste na análise da perda ou do ganho de massa em função da temperatura.

Para o presente estudo a amostra foi aquecida até uma temperatura de 300°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min e em uma atmosfera de argônio.

Esta técnica permite antever alterações composicionais com a temperatura de aplicação que vão desde a perda de água, a desidroxilação ou mesmo perda ou ganho (p.ex. oxidação) de alguns elementos.

2.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica é uma técnica de microscopia onde um feixe de elétrons é emitido sobre uma amostra extremamente fina, de modo a que esta seja transparente à passagem dos elétrons. É assim possível obter-se uma imagem a partir da interação dos elétrons transmitidos através da amostra. A imagem é ampliada e projetada num ecrã fluorescente ou captada por uma camera CCD. Através desta é possível obter informações sobre:

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

dos materiais em análise

É uma técnica que permite a visualização de partículas, cujas dimensões podem rondar os nanómetros, sendo a imagem projetada num plano (bidimensional). As imagens apresentam um grande contraste, onde as zonas mais densas e de elementos mais pesados aparecem mais escuras, devido à espessura e dispersão dos elétrons. Contrariamente, as zonas que apresentam uma cor mais clara dizem respeito a zonas menos densas ou a elementos com menor densidade eletrônica. Para este tipo de microscopia foram usadas grelhas de cobre para retenção das amostras a analisar, O modelo de microscópio utilizado foi o Tecnai (Tecnai modelo G2, FEI), com uma tensão de aceleração de 200kV.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização da matéria-prima

3.1.1. Eletrodos

Uma análise de difração de raios X foi efetuada a quatro zonas distintas dos eletrodos de grafite, bem como a grafite(referência), para avaliar se o eletrodo estava ou não contaminado por outro tipo de material.

Como é possível constatar no gráfico da figura 3.1, todos os picos das diferentes zonas se encontram no mesmo ângulo de difração da grafite, bem como os da grafite de referência, o que demonstra que os eletrodos são constituídos por grafite de boa qualidade.

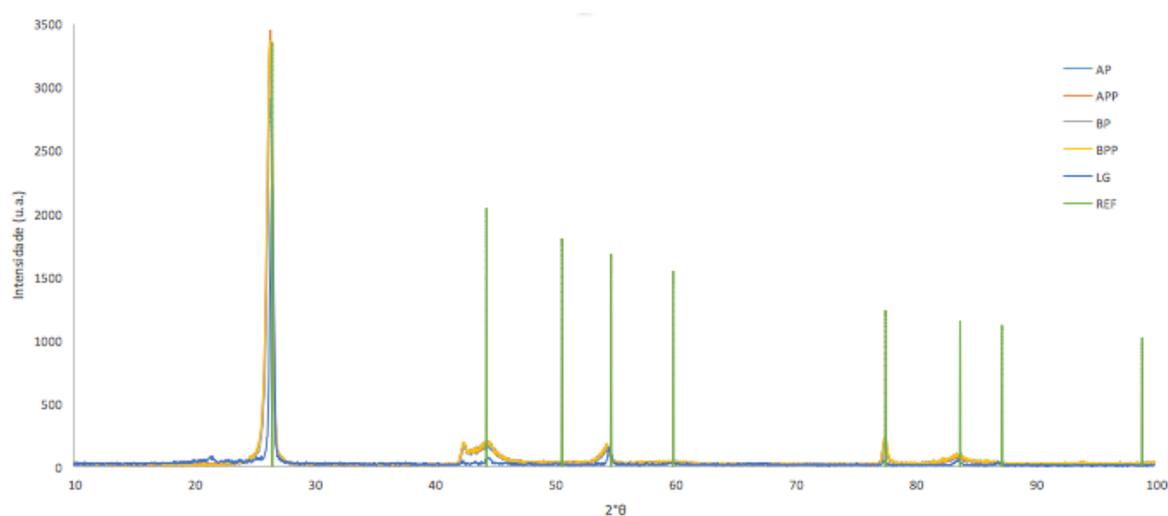


Figura 3.1 – Gráfico com vários espectros de raios X para a caracterização do eletrodo.

A densidade do eletrodo era de 2260 kg/m³, que está muito próxima da densidade teórica da grafite, 2267 kg/m³.

O elétrodo também foi submetido a espectroscopia de Raman (Figura 3.2), de modo a avaliar concordância deste com o espectro típico da grafite; este também servirá como um ponto de partida para avaliar o nível de esfoliação que o elétrodo sofreu ao aplicar as respectivas técnicas.

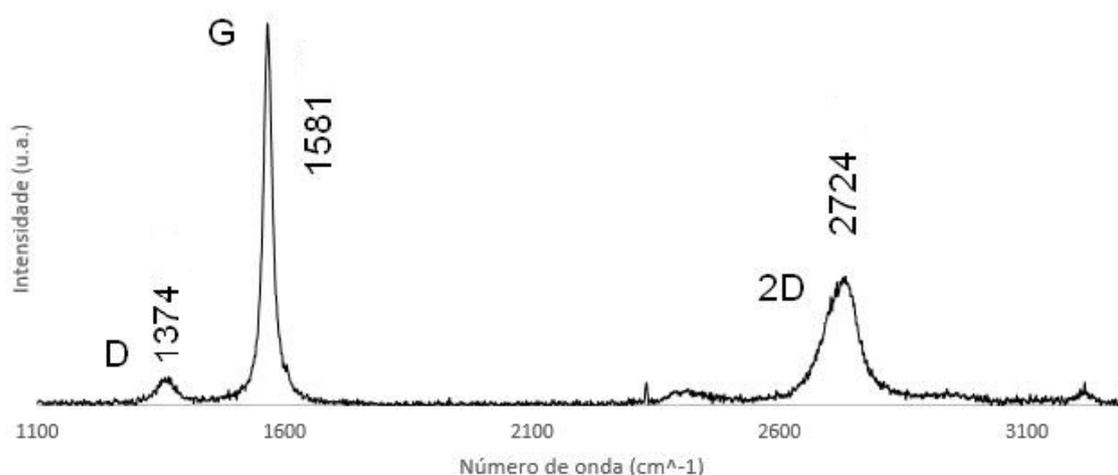


Figura 3.2 – Espectro de Raman do elétrodo de grafite.

Através da análise do espectro a que o elétrodo foi possível observar que este é similar ao da grafite (referência). A banda G (1581 cm^{-1}) é estreita e bem definida, típica da grafite. A banda 2D (2724 cm^{-1}), não apresenta a assimetria típica da grafite, contudo apresenta uma relação de intensidade com a banda G típica da grafite com o valor de I_{2D}/I_G de 0,219. A banda D (1374 cm^{-1}) com baixa intensidade, onde a relação I_D/I_{2G} tem o valor de 0,047, logo a grafite do elétrodo tem uma baixa quantidade de defeitos, e um elevado nível de organização. O espectro de Raman reforça o resultado da difração de raios X. Em conclusão, a grafite presente nos elétrodos é de qualidade elevada, capaz de substituir sem problemas a grafite convencional.

3.1.2. Eléctrodo em pó

Uma vez que o eléctrodo foi fresado a duas velocidades de descida diferentes, foram caracterizados os pós resultantes. Para uma velocidade rápida (Figura 3.3), foi possível apurar que 90% das partículas tinham dimensões inferiores a $103 \mu\text{m}$. O tamanho máximo registado foi de $271 \mu\text{m}$ e o mínimo de $0,594 \mu\text{m}$. O d_{10} é de $6,82 \mu\text{m}$, o d_{50} é de $38,2 \mu\text{m}$ e o d_{90} de $103 \mu\text{m}$. A área de superfície específica é $408,6 \text{ m}^2/\text{kg}$.

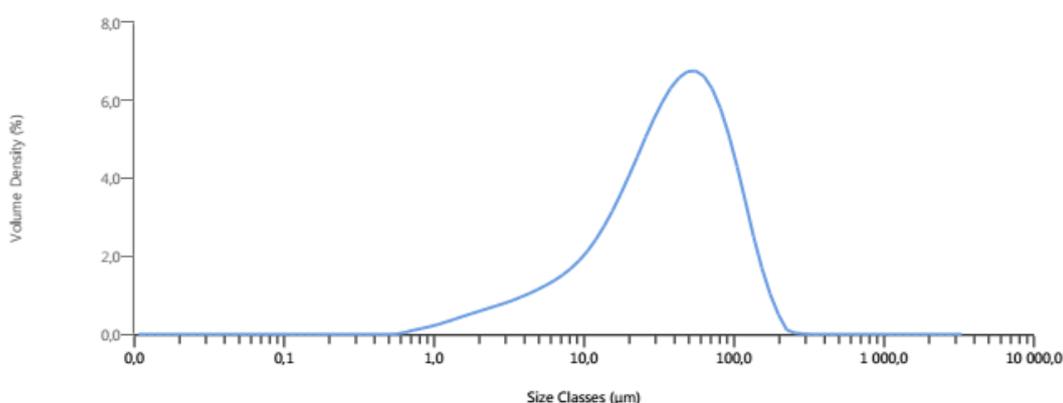


Figura 3.3 – Gráfico de distribuição do tamanho das partículas fresadas a velocidade de descida elevada.

Para uma velocidade de descida mais lenta (Figura 3.4), foi apurado que 90% das partículas tinham dimensões inferiores a $43,8 \mu\text{m}$, o que confirma a proporcionalidade entre a velocidade de fresagem e o tamanho de partículas. O tamanho máximo registado foi de $66,9 \mu\text{m}$ e o mínimo de $0,675 \mu\text{m}$. O d_{10} era de $4,42 \mu\text{m}$, o d_{50} de $20,7 \mu\text{m}$ e o d_{90} de $43,8 \mu\text{m}$. A área de superfície específica era de $598,2 \text{ m}^2/\text{kg}$.

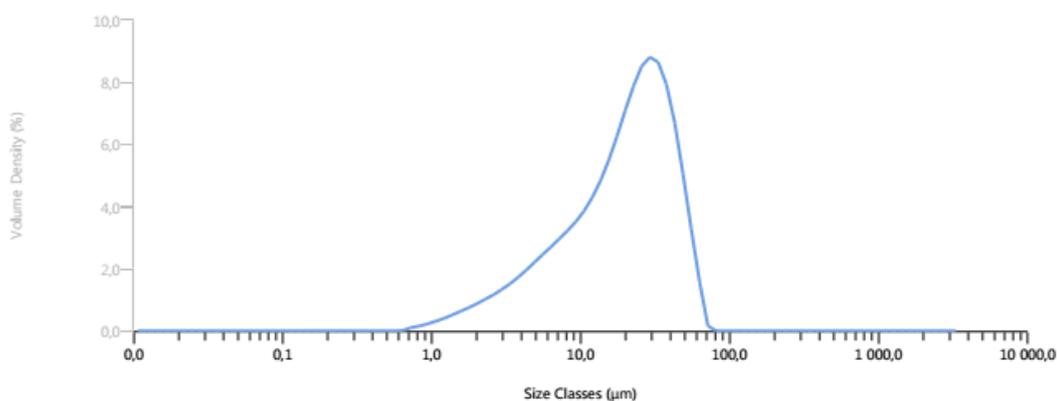


Figura 3.4 – Gráfico de distribuição do tamanho das partículas referente ao ensaio com velocidade de descida baixa.

Através da análise granulométrica é possível concluir que uma velocidade mais baixa da fresa contribuiu para a diminuição do tamanho das partículas do pó resultante.

O pó resultante do processamento do elétrodo com velocidade de descida lenta também foi sujeito a espectroscopia de Raman (Figura 3.5). Esta revelou que através do processo de redução a pó o elétrodo sofreu um ligeiro nível de exfoliação, aumentando assim a intensidade da banda 2D (2723 cm^{-1}) em relação à banda G (1566 cm^{-1}); o valor da razão I_{2D}/I_G era de 0,328. Com este ligeiro nível de exfoliação surgiu um aumento muito reduzido de defeitos, comprovado através do aumento de intensidade da banda D (1361 cm^{-1}). O valor da razão I_D/I_G foi de 0,077.

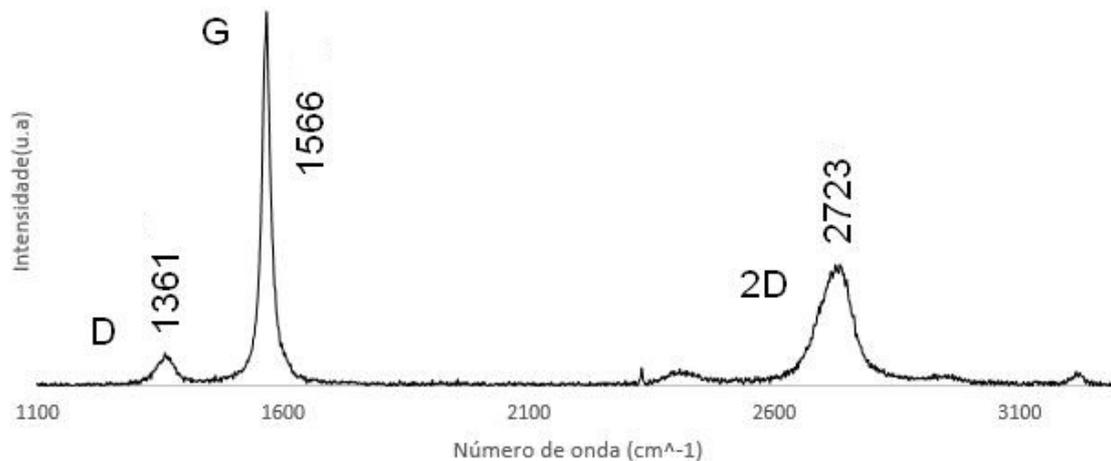


Figura 3.5 – Espectro de Raman do elétrodo reduzido a pó.

3.2. Caracterização da matéria processada

3.2.1. Elédrodo inteiro

3.2.1.1. Exfoliação por fricção de eléctrodo com eléctrodo

O processo de exfoliação por fricção de eléctrodo contra eléctrodo não produziu qualquer resultado. As superfícies do eléctrodo não sofreram exfoliação que, contrariamente ao esperado, ficaram polidas (Figura 3.6).

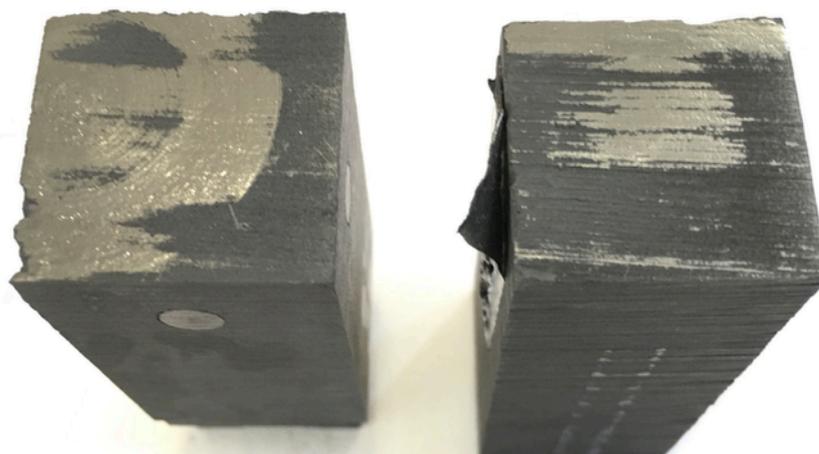


Figura 3.6 – Elédrodo depois da exfoliação por fricção

3.2.1.2. Moinho de bolas com eléctrodo fragmentado

Ao processar o eléctrodo fragmentado com recurso a moinho de bolas houve uma pequena parte que foi exfoliada, contudo houve uma grande percentagem de eléctrodo que não sofreu grandes alterações, permanecendo com dimensões muito próximas das iniciais, (Figura 3.7). Este resultado demonstra que a moagem do eléctrodo em pequenos fragmentos em moinho de bolas é bastante ineficaz.



Figura 3.7 – Resultado da exfoliação no moinho de bolas com elétrodo fragmentado

3.2.1.3. Exfoliação com recurso a polideira

O produto resultante da exfoliação foi submetido a espectroscopia de Raman, de modo a identificar o nível de exfoliação a que o elétrodo foi submetido. Foram utilizados dois tipos de granulometrias de papel de carboneto de silício (granulometria 320 e 4000) que deram origem a diferentes níveis de exfoliação. No espectro da figura 3.8, que corresponde ao papel com granulometria mais baixa, é possível observar ligeiro aumento de intensidade na banda D (1362 cm^{-1}) bem como da banda 2D (2724 cm^{-1}). A banda G (1568 cm^{-1}) mantém-se estreita e bem definida, contudo esta sofreu um deslocamento que sugere a diminuição da quantidade de camadas. O valor da razão I_{2D}/I_G é de 0,375 que comprova a diminuição da quantidade de camadas. Também houve um ligeiro aumento de defeitos comprovado pela razão I_D/I_G que assumiu valor de 0,116.

O espectro (Figura 3.9), que corresponde aos pós resultantes do papel com granulometria mais fina (4000), a banda D (1360 cm^{-1}) e 2D (2722 cm^{-1}) evidenciaram um aumento de intensidade, que refletem respetivamente um aumento no nível de defeitos e a diminuição no número de camadas. A banda G (1563 cm^{-1}) também sofreu um ligeiro deslocamento, continuando com uma intensidade alta e um pico bem definido. A razão I_{2D}/I_G é de 0,406 e a razão I_D/I_G de 0,142.

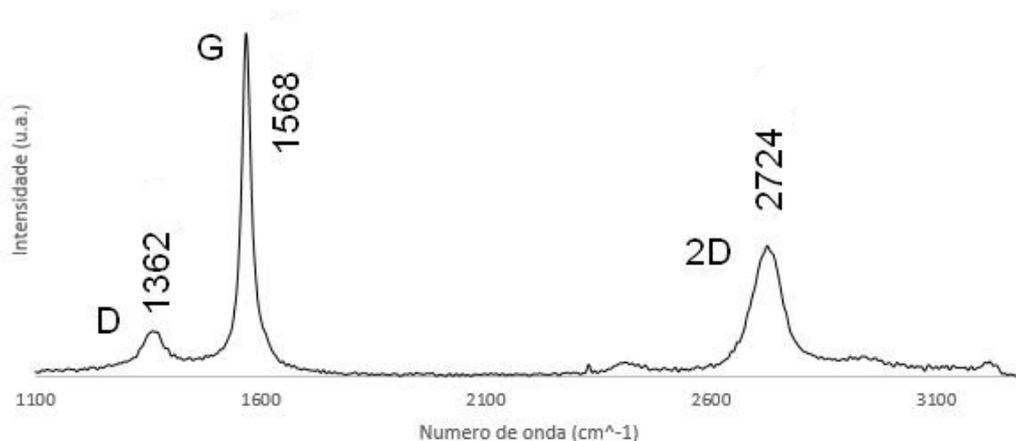


Figura 3.8 – Espectro de Raman da amostra obtida com uma lixa de carboneto de silício de 320.

A comparação dos dois espectros demonstra que o papel com granulometria mais baixa produz um maior grau de exfoliação que resulta em flocos de grafite com menos camadas ou grafeno multicamada. Como era esperado, os espectros de ambas as amostras são bastante semelhantes. A única diferença observada diz respeito às relações de intensidades das bandas, que refletem apenas os diferentes níveis de exfoliação e defeitos induzidos na matéria processada.

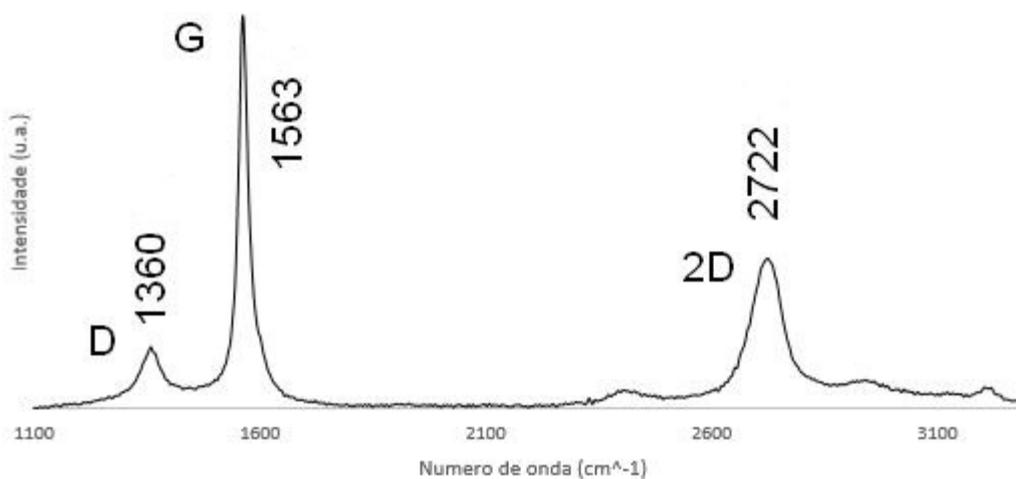


Figura 3.9 – Espectro de Raman da amostra obtida com lixa de carboneto de silício 4000.

3.2.2. Eléctrodo reduzido a pó

3.2.2.1. Exfoliado com recurso a moinho de bolas

a) Ensaio em meio seco com bolas de diferentes diâmetros

De início foram realizados ensaios de moagem em meio seco com diferentes diâmetros de bolas. O produto resultante foi caracterizado através de espectroscopia de Raman, análise granulométrica, termogravimetria e microscopia eletrónica de transmissão.

O espectro de Raman (Figura 3.10) relativo aos pós moídos com bolas de diâmetro de 10 mm, revela nível de exfoliação relativamente baixo. A banda G (1567 cm^{-1}) apresenta-se com elevada intensidade e bem definida, apesar de ter sofrido um ligeiro deslocamento. A banda 2D (2729 cm^{-1}) sofreu um ligeiro aumento na sua intensidade, o que revela um ligeiro aumento na exfoliação. A banda D (1359 cm^{-1}) foi a que apresentou um aumento de intensidade mais significativo, indicador da introdução de um nível elevado de defeitos. A razão I_{2D}/I_G tem o valor de 0,339 e a razão I_D/I_G com 0,272, o que comprava que a amostras sofreu uma baixa exfoliação e um grande aumento na quantidade de defeitos.

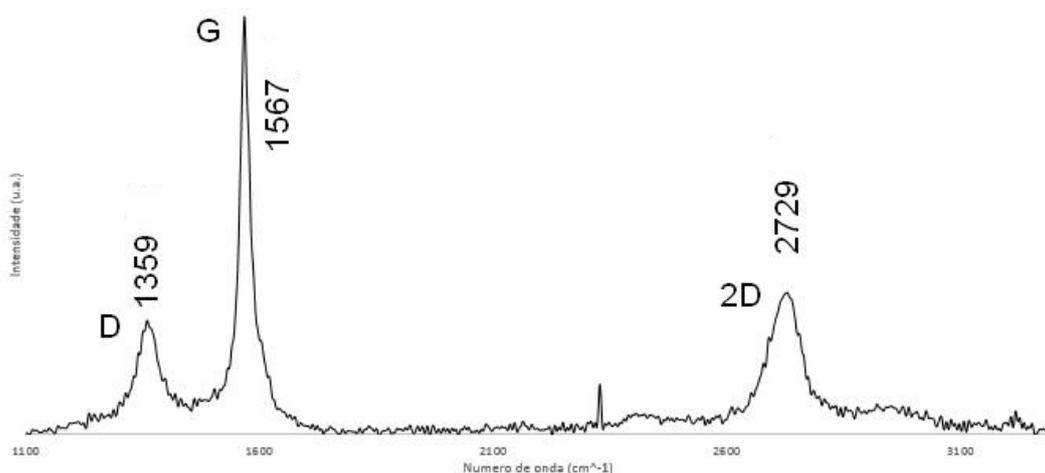


Figura 3.10 – Espectro de Raman da amostra exfoliada em moinho com bolas de 10mm

O espectro de Raman (Figura 3.11) mostra que o material resultante da moagem com bolas de 3mm sofreu um maior nível de exfoliação do que a induzida com bolas de 10 mm, contudo o nível de defeitos introduzidos na estrutura também sofreu um aumento significativamente. A banda G (1565 cm^{-1}) continua com elevada intensidade e bem

definida. A banda 2D (2729 cm^{-1}) também sofreu um aumento na sua intensidade, o que revela algum grau de exfoliação. A banda D (1356 cm^{-1}) foi a que exibiu um aumento mais significativo, mostrando a existência de um grande número de defeitos e desorganização induzidos na estrutura cristalina e. O nível de exfoliação e defeitos são suportados pelos índices de I_{2D}/I_G com valor de 0,453 e de I_D/I_G com 0,360.

Os espectros quando comparados são bastante semelhantes. A principal diferença entre estes são é a relação do índice de intensidades que apenas revela o nível de defeitos e exfoliação induzidos.

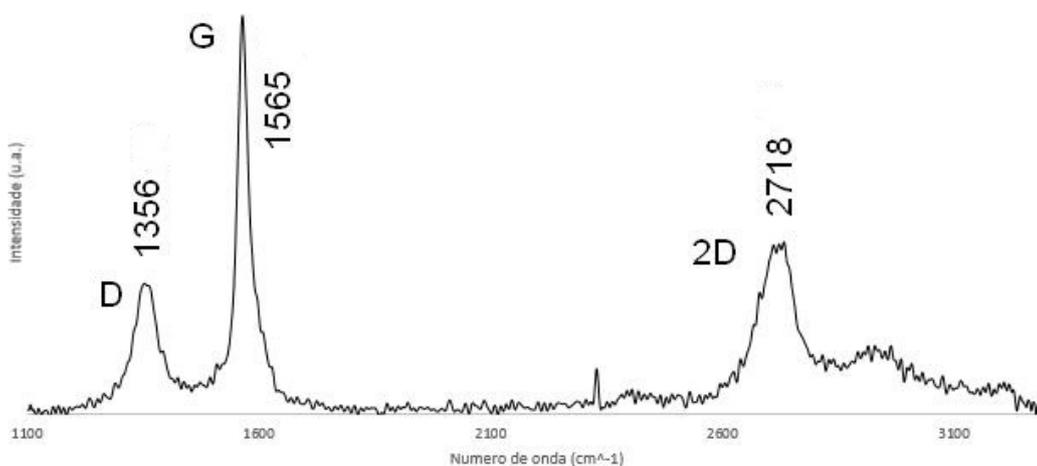


Figura 3.11 – Espectro de Raman com da amostra exfoliada com bolas de 3mm.

A análise granulométrica demonstrou que as dimensões das partículas da amostra do ensaio com bolas de 3mm eram superiores ao do ensaio com bolas de 10mm. Para a moagem de 3mm foi possível apurar que 90% das partículas tinham dimensões inferiores a $7,64\ \mu\text{m}$ (Figura 3.12). O tamanho máximo registado foi de $9,86\ \mu\text{m}$ e o mínimo de $0,243\ \mu\text{m}$. O d_{10} é de $0,838\ \mu\text{m}$, o d_{50} é de $3,63\ \mu\text{m}$ e o d_{90} de $7,19\ \mu\text{m}$. A área de superfície específica era de $3005,6\ \text{m}^2/\text{kg}$.

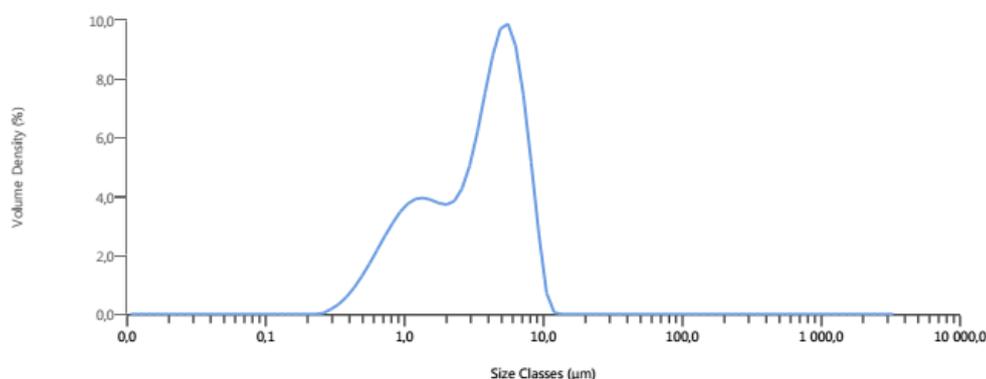


Figura 3.12 – Gráfico de distribuição do tamanho das partículas 3 mm.

Para o ensaio com bolas de 10mm foi possível apurar que 90% das partículas tinham dimensões inferiores a $6,98 \mu m$ (Figura 3.13). O tamanho máximo registado foi de $11,2 \mu m$ e o mínimo de $0,128 \mu m$. O d_{10} é de $0,711 \mu m$, o d_{50} é de $2,95 \mu m$ e o d_{90} de $6,98 \mu m$. Contatou-se também, que a área de superfície específica é de $3752,6 m^2/kg$. Logo pode ser concluído que a moagem com bolas de 3mm dá origem a partículas de maior dimensão e maior nível de exfoliação.

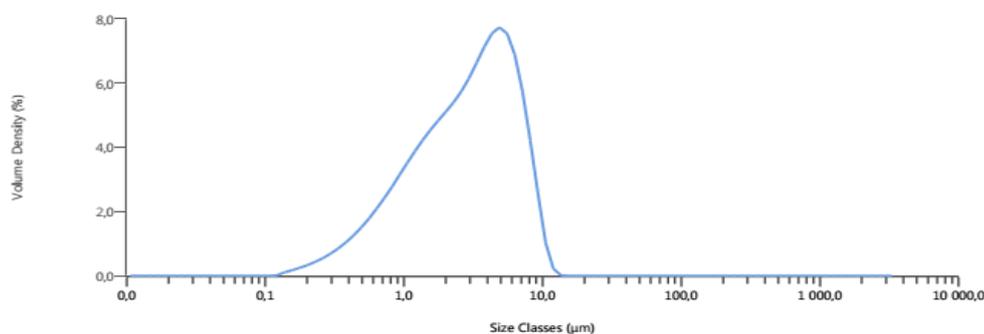


Figura 3.13 – Gráfico distribuição tamanho das partículas 10 mm.

A espectroscopia de Raman revelou melhores resultados para moagem com bolas de 3mm, por este motivo, foram somente as partículas dela resultante que foram observadas em TEM. Através da observação das imagens obtidas (Figuras 3.14) é detetada a presença de uma grande quantidade de defeitos, mostrando uma estrutura bastante desorganizada, atingindo quase amorfismo. Contudo a amostra revelou um bom nível de exfoliação, onde é possível identificar flocos com uma pequena quantidade de camadas (5 a 7). A espessura interlamelar varia de $0,38$ a $0,40 nm$. A espessura dos flocos com multicamada esta compreendida entre $1,9$ e $2,8 nm$.

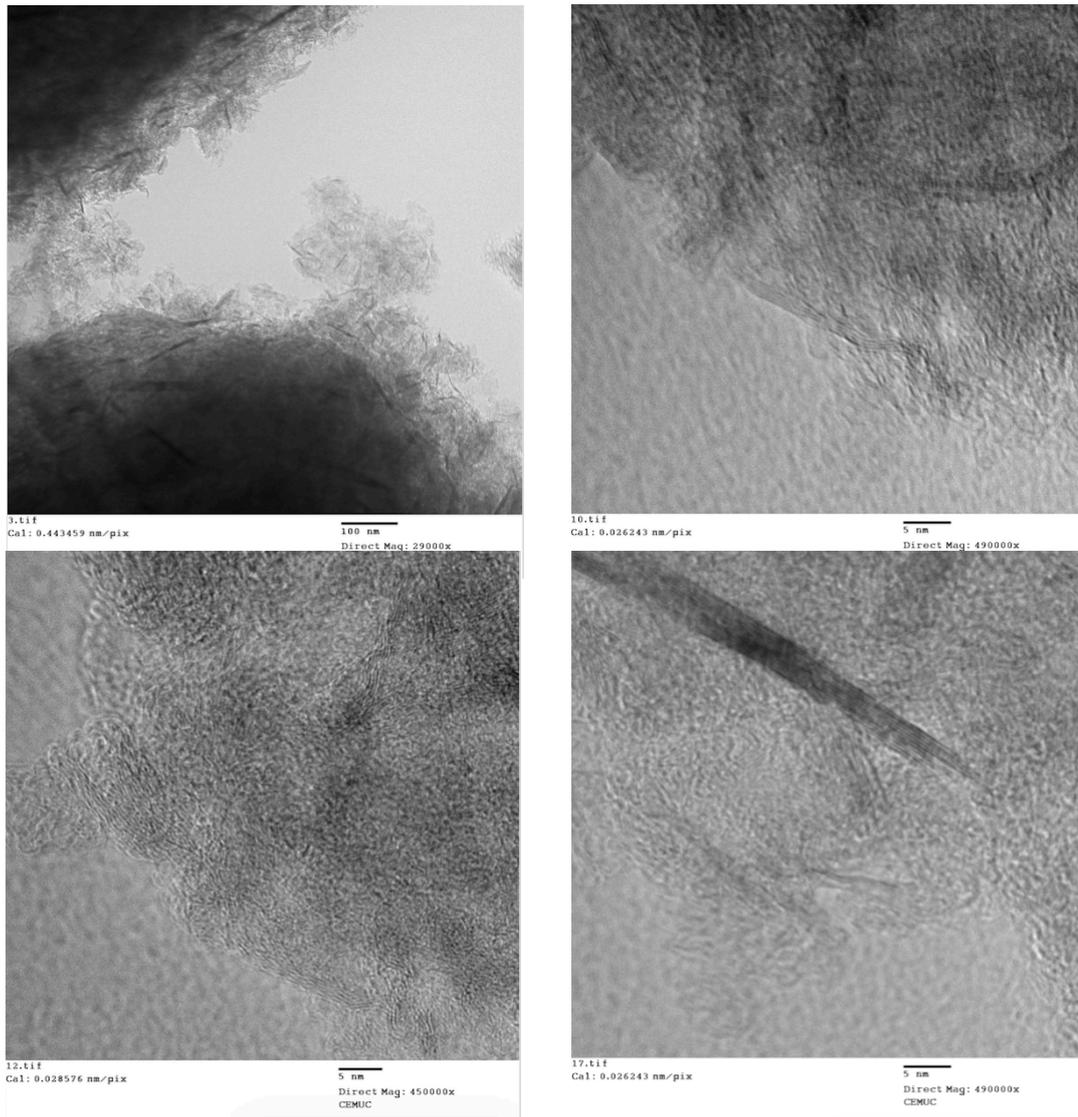


Figura 3.14– Imagens TEM da amostra exfoliada com bolas de 3mm

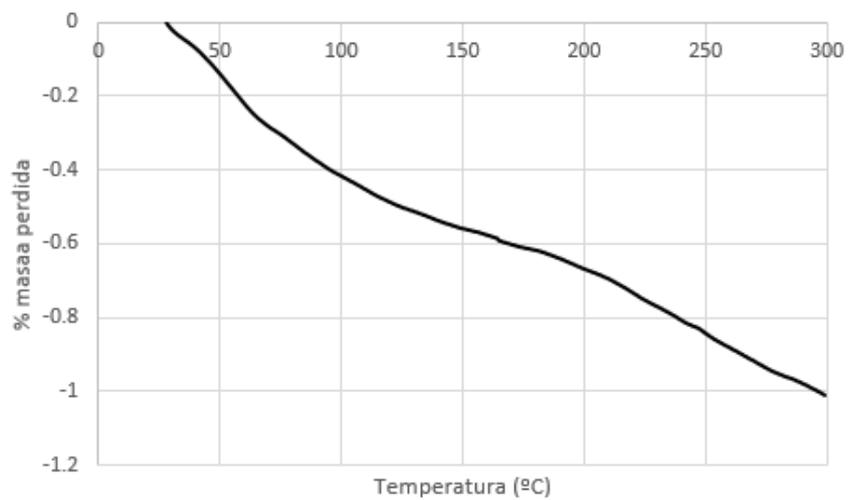


Figura 3.15 – Gráfico da análise termogravimétrica da grafite após moagem com bolas de 3mm.

A análise termogravimétrica revelou uma perda de massa de 1,0% face à massa inicial (figura 3.15).

b) Ensaio em meio líquido

A espectroscopia de Raman das partículas de grafite exfoliadas em etanol (Figura 3.16) revelou um maior grau de exfoliação e um menor nível de defeitos, quando comparada com a exfoliação em meio seco. É um resultado esperado uma vez que a exfoliação em meio líquido reduz os choques verticais entre as bolas, resultado num menor número de defeitos induzidos na estrutura cristalina da grafite.

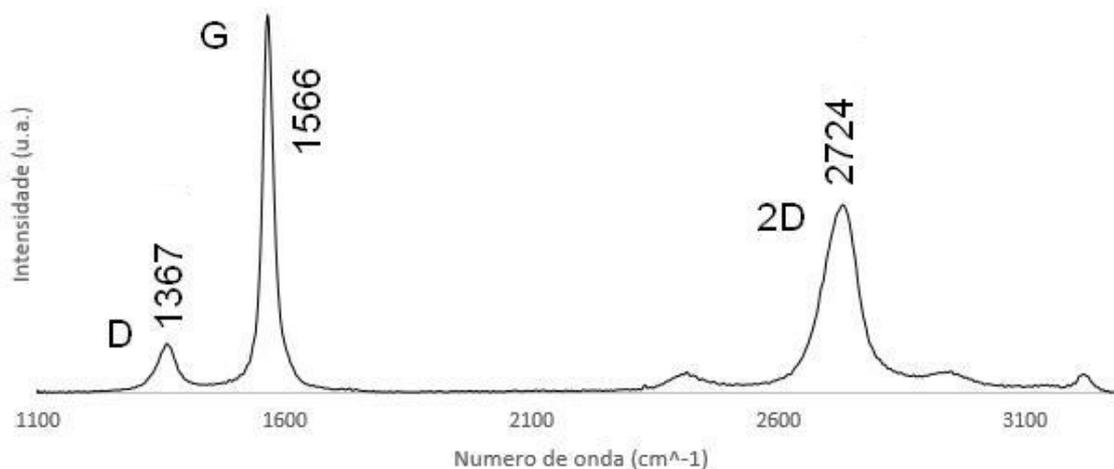


Figura 3.16 – Espectro de Raman da amostra exfoliada em etanol.

O espectro Raman tem uma banda G(1566 cm^{-1}) estreita e bem definida, que sofreu um ligeiro deslocamento em relação ao observado para a exfoliação a seco nas mesmas condições. A banda 2D(2724 cm^{-1}) apresenta um aumento na sua intensidade, dando origem a um espectro bastante semelhante ao do grafeno multicamada. A banda D(1367 cm^{-1}) indica alguns defeitos e desorganização inseridos na estrutura, contudo estes são bastante inferiores quando comparados à exfoliação em meio seco. A razão do índice I_{2D}/I_G é de 0,499 e do índice I_D/I_G é de 0,126.

Através das imagens de TEM (Figura 3.17) é possível constatar a presença de vários flocos com número de camadas reduzido, com zonas em que o número de camadas varia de 5 a 7. É de salientar que nas imagens aparecem também zonas bastantes densas que podem corresponder a grafite exfoliada, com número de camadas superior ao grafeno multicamada. O espaço interlamelar está compreendido entre 0,35 e 0,360 *nm* e a espessura varia entre 1,8 e 2,5 *nm*.

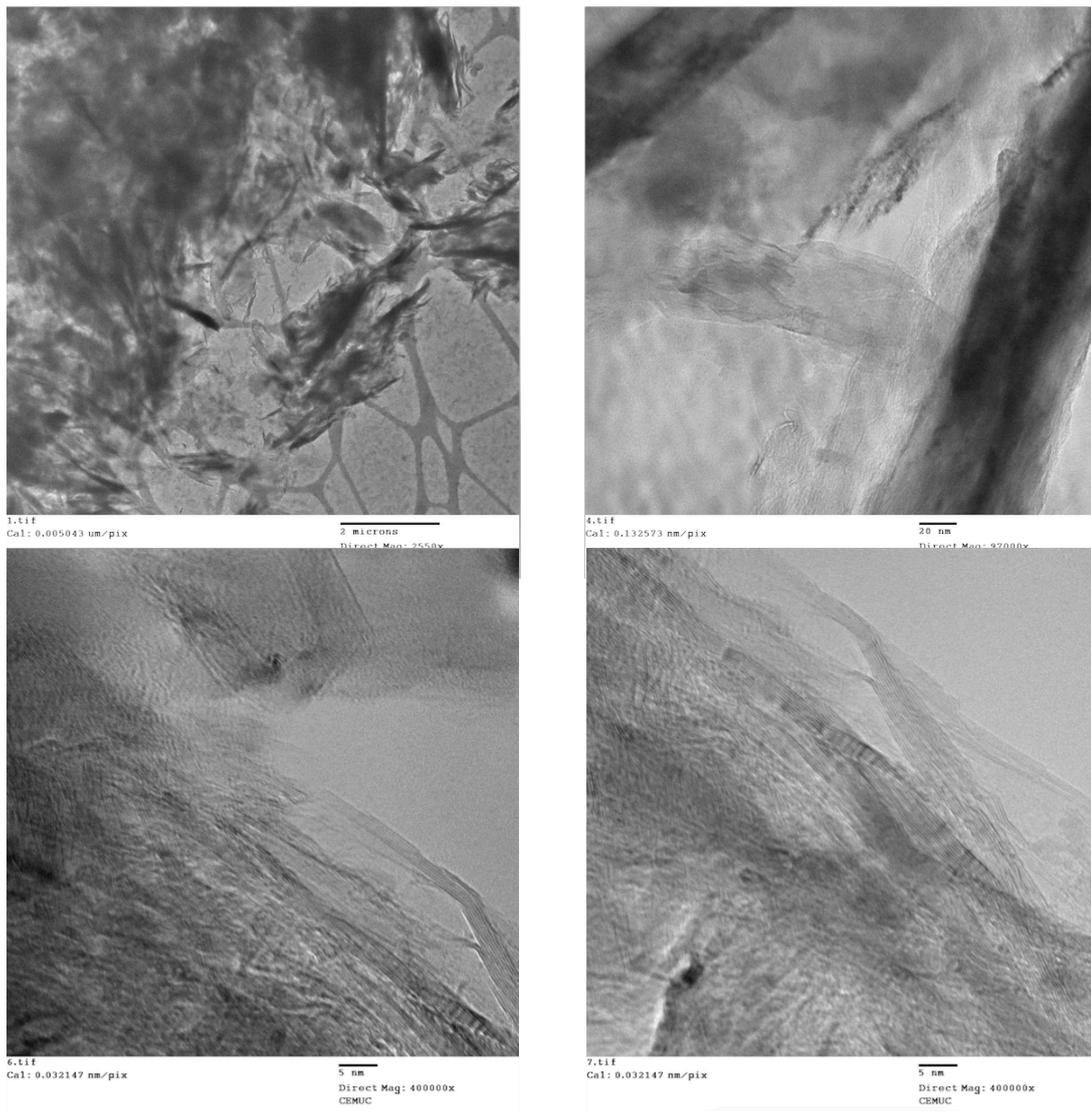


Figura 3.17 – Imagem TEM da amostra exfoliada com etanol.

A análise termogravimétrica efetuada à amostra revelou uma perda de massa relativamente baixa, com valor de 1,3% (Figura 3.18).

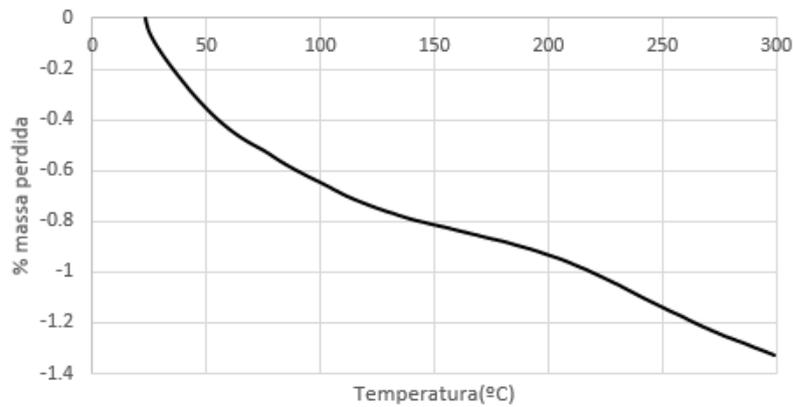


Figura 3.18 – Gráfico com resultados da análise termogravimétrica da amostra exfoliada em etanol.

c) Ensaio em meio líquido com variação de pressão.

Para verificar a influencia da pressão foram realizados dois ensaios de três ciclos em que a principal variante foi a pressão, para além da utilização de gelo seco.

O espectro de Raman com pressão atmosférica (Figura 3.19) revelou um nível de exfoliação praticamente nulo, sendo o espectro muito parecido com o do eletrodo reduzido a pó.

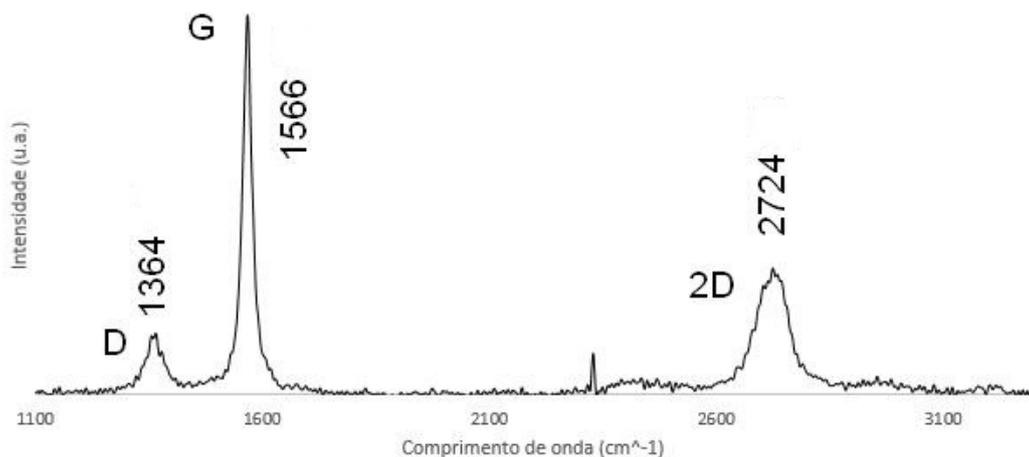


Figura 3.19 – Espectro de Raman da grafite tratada a pressão próxima da atmosférica.

A banda G(1566 cm^{-1}) tinha uma intensidade elevada, continuando estreita e bem definida. A banda 2D(2724 cm^{-1}) revelou um aumento de intensidade pouco significativo. A banda D foi a que sofreu mais alterações com o aumento sua intensidade, o que revela algum nível de defeitos. O valor da razão de I_{2D}/I_G era de 0,331 e o valor de I_D/I_G é de 0,16.

O espectro relativo ao ensaio a pressão elevada (Figura 3.20) revela um nível de exfoliação superior comprovado pelo aumento de intensidade da banda 2D(2724 cm^{-1}). A banda G(1566 cm^{-1}) não revela grandes alterações e a banda D(1363 cm^{-1}) demonstra um aumento na quantidade de defeitos. O valor da razão de I_{2D}/I_G é de 0,462 e o valor de I_D/I_G é de 0,203.

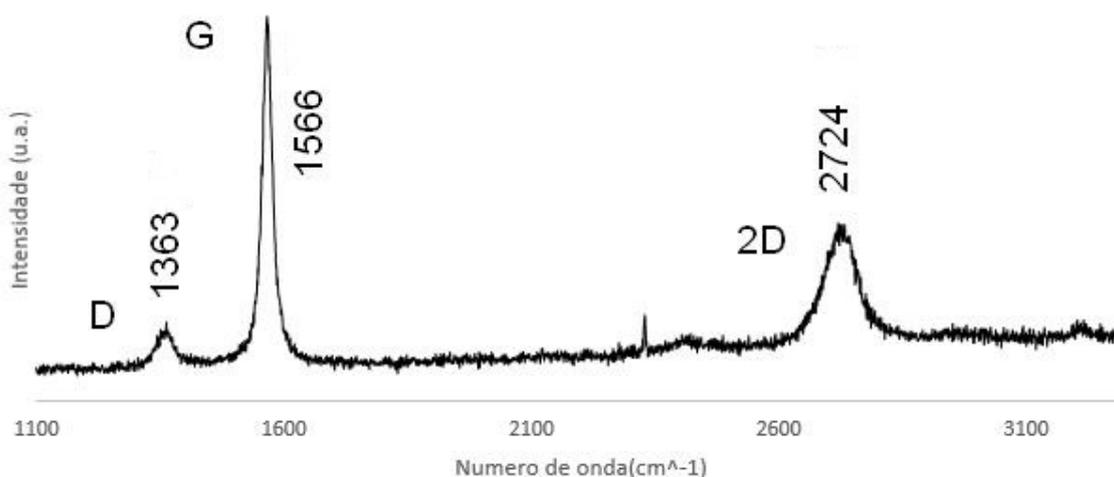


Figura 3.20 – Espectro de Raman da amostra do ensaio a pressão elevada.

A comparação dos dois espectros demonstra que possivelmente, o aumento de pressão influencia de forma positiva exfoliação da grafite. Apenas a amostra com melhores resultados, pressão elevada, foi submetida a TEM. As imagens revelam que em algumas partes houve um nível de exfoliação elevado, dando origem a flocos com baixo número de camadas, compreendido entre 6 e 11. A distância interlamelar varia entre $0,35\text{ nm}$ e $0,36\text{ nm}$, estando a dimensão dos flocos compreendida entre $2,1$ e 4 nm (Figura 3.21). A amostra

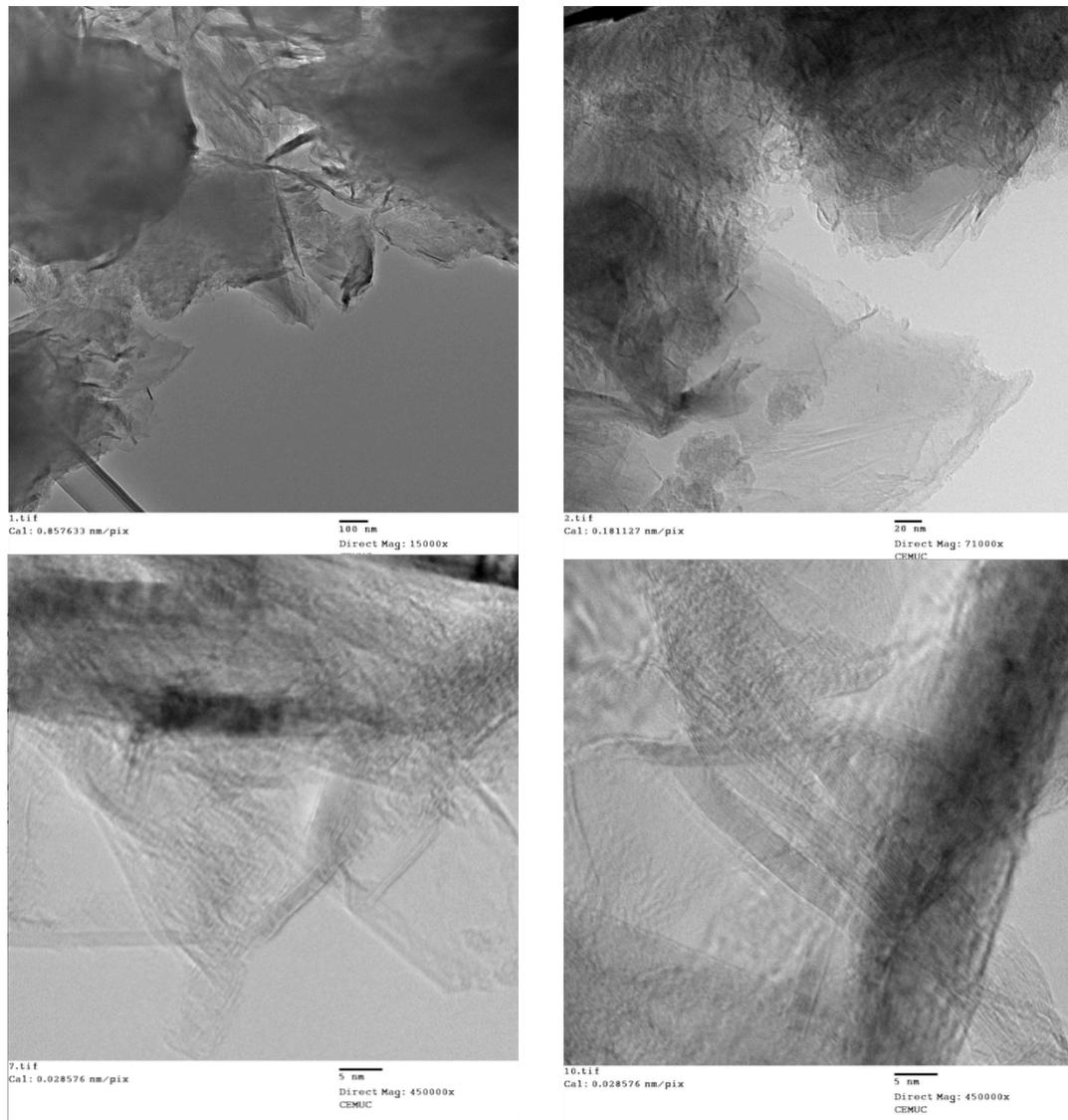


Figura 3.21 – Imagens de TEM do material após ensaio de moagem a pressão elevada.

d) Efeito da variação da temperatura com pressão atmosférica

Por fim, foi efetuado um ensaio para avaliar o efeito de temperaturas negativas. A espectroscopia de Raman (Figura 3.22) apresenta um espectro bastante semelhante ao do grafeno multicamada. A banda G(1579cm^{-1}) sofreu um ligeiro deslocamento e continua com intensidade elevada e bem definida. A banda 2D(2738cm^{-1}) aumentou de intensidade, o que resultou num maior índice de I_{2D}/I_G com valor de 0,532. A banda

D(1366 cm^{-1}) também apresentou uma intensidade mais elevada, revelando a presença de alguns defeitos induzidos na estrutura. O valor da razão I_D/I_G foi de 0,216.

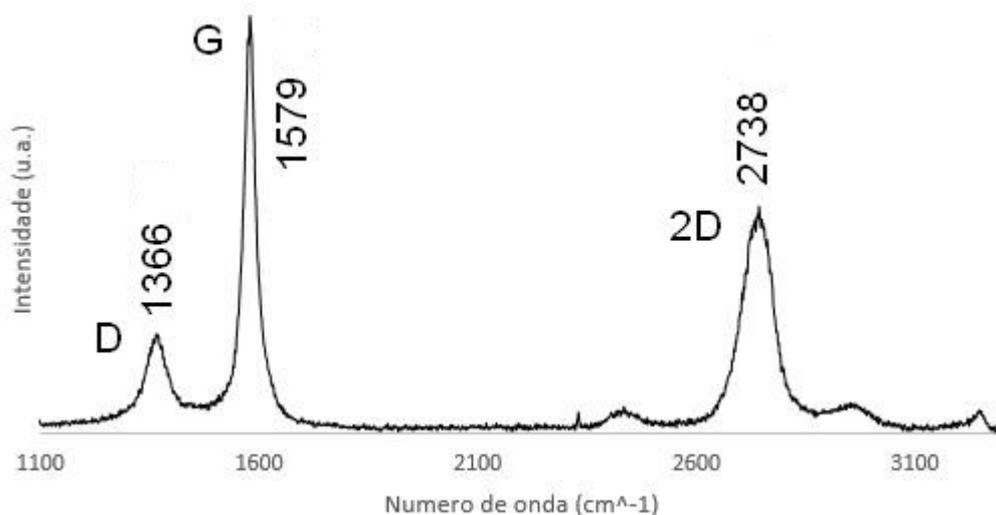


Figura 3.22 – Espectro de Raman do ensaio efetuado após ensaio de moagem a baixa temperatura.

As imagens de TEM (figura 3.23) reforçam as conclusões tiradas pela análise do espectro de Raman. É possível identificar claramente zonas da amostra com um número de camadas reduzido, havendo zonas com tricamada. O número de camadas contáveis varia entre 3 e 8; a dimensão lateral entre 1,1 e 2,8 nm ; e o espaço interlamelar de 0,38 nm .

A termogravimetria (Figura 3.24) revelou uma percentagem de perda de massa de 6,45%, valor mais alto de todas as amostras, e deve estar relacionado com a elevada percentagem de resíduos do solvente, uma vez que grande parte é perdida a temperaturas inferiores a 100°C .

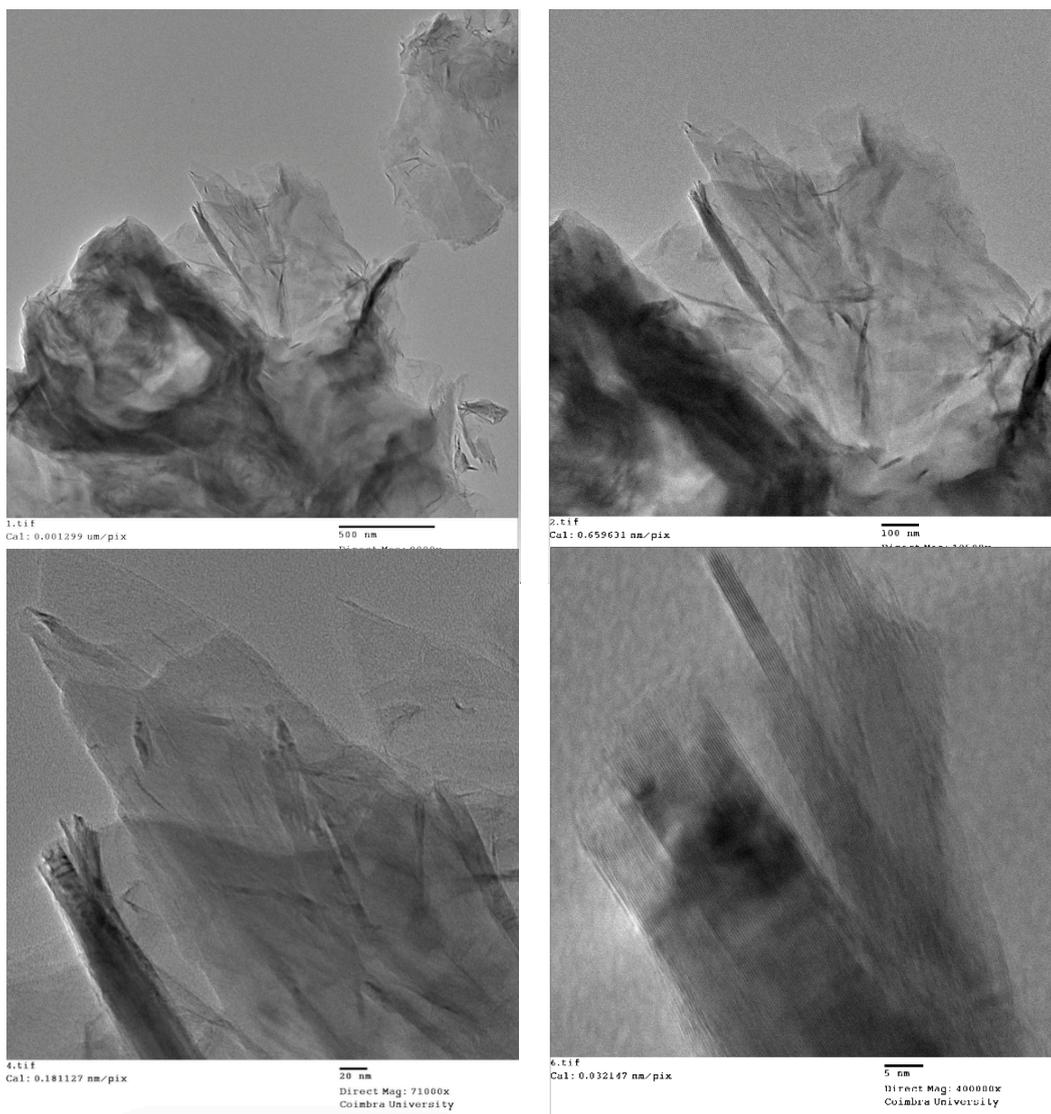


Figura 3.24 – Imagens TEM da amostra do ensaio de variação de temperatura

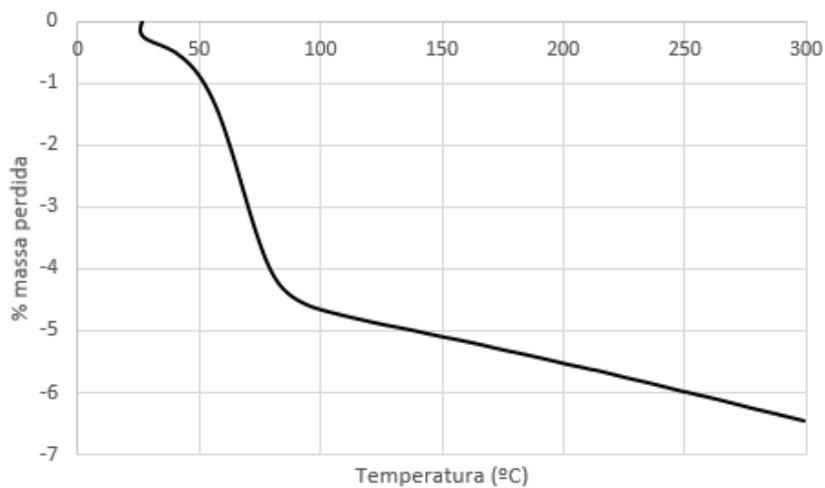


Figura 3.23 – Gráfico da análise termogravimétrica da amostra com variação de temperatura

Tabela 3.1 – Resumo dos dados da espectroscopia de Raman.

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda 2D(cm^{-1})	I_{2D}/I_G	I_D/I_G
Eléttrodo	1374	1581	2724	0,219	0,047
Eléttrodo Pó	1361	1566	2723	0,328	0,077
Polideira320	1362	1568	2724	0,375	0,116
Polideira 4000	1360	1563	2722	0,406	0,142
Seco 10mm	1359	1567	2729	0,339	0,272
Seco 3mm	1556	1565	2718	0,453	0,360
Líquido	1361	1566	2724	0,499	0,126
Temperatura/Pressão(ref.)	1364	1566	2724	0,331	0,160
Pressão/ Baixa Temperatura	1363	1566	2724	0,462	0,203
Temperatura	1366	1579	2738	0,532	0,216

Tabela 3.2 – Resumo dos dados de TEM.

Amostra	Espessura de flocos (nm)	Número de camadas	Distância interlamelar (nm)
Seco 3mm	1,9 – 2,8	5 – 7	0,38 – 0,40
Líquido	1,8 – 2,5	5 – 7	0,35 – 0,36
Temperatura/Pressão	2,1– 4,0	6 – 11	0,35 – 0,46
Temperatura	1,1– 2,8	3 – 8	0,38

CONCLUSÕES

No que à matéria-prima diz respeito, é possível concluir que esta tem uma boa qualidade. As análises feitas demonstraram que os elétrodos são constituídos por grafite de boa qualidade, com número reduzido de defeitos estruturais, exibindo uma estrutura bem organizada segundo a ficha 41-1487.

Com o processamento do eletrodo inteiro é possível concluir:

- A exfoliação por fricção de eletrodo com eletrodo revelou ser uma técnica ineficiente na exfoliação, acabando a superfície dos elétrodos por serem polidas.
- A exfoliação com eletrodo fragmentado em moinho de bolas também demonstrou ser uma técnica com baixo grau de exfoliação. Foi possível observar que existiam algumas porções de eletrodo fragmentado que apenas sofreram erosão.
- A exfoliação com eletrodo inteiro em polideira demonstrou resultados médios, onde ficou provado que o papel de carboneto de silício com maior granulometria é possível obter um maior grau de exfoliação.

A redução dos elétrodos a pó com a utilização de fresadora revelou ser um método extremamente interessante para a transformação do eletrodo em pó, concluindo-se que a velocidade da fresa, influencia de forma direta a distribuição granulométrica do pó. Com este método de redução do eletrodo a pó é possível obter um ligeiro grau de exfoliação da grafite com um aumento quase insignificante do número de defeitos, resultando assim um pó de grafite com elevada qualidade.

Com o processamento do eletrodo reduzido a pó processado em moinho de bolas é possível concluir o seguinte:

- O diâmetro das bolas influencia diretamente o nível de exfoliação. Com diâmetros inferiores é possível diminuir os efeitos de fragmentação que resulta em flocos de maiores dimensões e com menor número de camadas.
- Com a exfoliação em meio líquido (etanol) é possível obter níveis de exfoliação superiores com um menor número de defeitos.
- O aumento de pressão pode influenciar de forma positiva a exfoliação, possibilitando a diminuição do tempo de moagem.
- Com o ensaio efetuado à temperatura mais baixa foi possível observar uma melhoria no rendimento da exfoliação

Sugestões de trabalhos futuros

A exfoliação na polideira revelou ser um método interessante e bastante simples para a exfoliação da grafite. É necessária a realização de mais estudos que avaliem a pressão exercida no eletrodo bem como a velocidade de rotação do disco e a utilização de outros agentes surfatantes.

De modo a que seja possível controlar de uma forma precisa a temperatura e a pressão dentro da taça durante o processo de moagem, é necessária a aquisição de equipamento apropriado, como um vaso com sensor microeletrónico com membrana de silício e radiotransmissão. A realização de um ensaio de longa duração com pressão elevada é também necessário para apurar sobre a verdadeira influência de parâmetro na exfoliação. A utilização de bolas com diâmetro menores que 3 mm pode conduzir a um aumento da exfoliação, sendo necessário testar qual será o diâmetro apropriado para otimizar o processo. Também deverá ser analisada a influência da granulometria da matéria-prima no resultado final.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nanomat Inc., *Graphene Synthesis and Applications*. 2015.
- [2] Deloitte Global, “Reap Next Decade,” pp. 1–4, 2016.
- [3] R. and Markets, “World Graphene Market - Opportunities and Forecasts, 2014 - 2021.”
- [4] T. H. E. Royal, S. Academy, and O. F. Sciences, “Graphene: Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010,” *R. Swedish Acad. Sci.*, vol. 50005, no. October, pp. 0–10, 2010.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [6] S. Mikhailov, *PHYSICS AND APPLICATIONS OF GRAPHENE THEORY Edited by Sergey Mikhailov*. 2011.
- [7] A. K. G. A. K. S. NOVOSELOV, “The rise of graphene,” *Nature*, pp. 183–191, 2007.
- [8] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, “A decade of graphene research: Production, applications and outlook,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 9, pp. 426–432, 2014.
- [9] A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon, and J. Zhang, “All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 1–6, 2013.
- [10] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, “From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 49, pp. 9336–9344, 2010.
- [11] H. P. Boehm, R. Setton, and E. Stumpp, “Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds,” *Carbon N. Y.*, vol. 24, no. 2, pp. 241–245, 1986.
- [12] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [13] P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, “Graphene: Synthesis and applications,” *Mater. Today*, vol. 15, no. 3, pp. 86–97, 2012.
- [14] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [15] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falco, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. a. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, C. W. J. Beenakker, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J. H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. a. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 11, pp. 4598–4810, 2014.
- [16] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: A review of graphene,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2010.
- [17] F. Ebrahimi and E. Heidari, “A Review on Modeling , Synthesis and Properties of Graphene,” pp. 1–38.
- [18] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, and =, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 321, no. 18 July 2008, pp. 385–388, 2008.
- [19] Y. Miyamoto, H. Zhang, and D. Tom??nek, “Photoexfoliation of graphene from graphite: An Ab initio study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 20, pp. 19–22, 2010.
- [20] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–46, 2013.
- [21] M. S. Dresselhaus and M. Terrones, “Carbon-based nanomaterials from a historical perspective,” *Proc. IEEE*, vol. 101, no. 7, pp. 1522–1535, 2013.

- [22] C. Zhou, S. H. Chen, J. Z. Lou, Z. C. Chen, G. Xu, and C. Y. Yang, "Recent Advances in Graphene Preparation Methods," *Mater. Sci. Forum*, vol. 814, pp. 3–12, 2015.
- [23] F. Group, *Graphene* © 2015. 2015.
- [24] H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, C. W. Lai, C.-S. Khe, C. H. Voon, U. Hashim, and N. M. S. Hidayah, "Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 916–921, 2016.
- [25] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kan, "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010.
- [26] C. N. R. Rao, U. Maitra, and H. S. S. R. Matte, "Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene," *Graphene*, pp. 1–47, 2012.
- [27] G. Sun, X. Li, Y. Qu, X. Wang, H. Yan, and Y. Zhang, "Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 4–5, pp. 703–706, 2008.
- [28] V. León, M. Quintana, M. A. Herrero, J. L. G. Fierro, A. D. La Hoz, M. Prato, and E. Vázquez, "Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 39, p. 10936, 2011.
- [29] W. Zhao, F. Wu, H. Wu, and G. Chen, "Preparation of colloidal dispersions of graphene sheets in organic solvents by using ball milling," *J. Nanomater.*, vol. 2010, 2010.
- [30] P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, and K. B. Lee, "Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 7, pp. 2483–2531, 2015.
- [31] O. Mondal, S. Mitra, M. Pal, A. Datta, S. Dhara, and D. Chakravorty, "Reduced graphene oxide synthesis by high energy ball milling," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 161, pp. 123–129, 2015.
- [32] L. Liu, Z. Xiong, D. Hu, G. Wu, and P. Chen, "Production of high quality single- or few-layered graphene by solid exfoliation of graphite in the presence of ammonia borane," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 49, no. 72, pp. 7890–2, 2013.
- [33] V. León, A. M. Rodriguez, P. Prieto, M. Prato, and E. Vázquez, "Exfoliation of graphite with triazine derivatives under ball-milling conditions: Preparation of few-layer graphene via selective noncovalent interactions," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 563–571, 2014.
- [34] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, and G. Chen, "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, p. 5817, 2010.
- [35] F. Rozploch, J. Patyk, and J. Stankowski, "Graphenes bonding forces in graphite," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 112, no. 3, pp. 557–562, 2007.
- [36] M. Yi and Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015.
- [37] J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of defect-free graphene," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, 2013.
- [38] A. Ciesielski and P. Samorì, "Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 381–398, 2014.
- [39] J. N. Coleman, "Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 3680–3695, 2009.
- [40] B. Aïssa, N. K. Memon, A. Ali, and M. K. Khraisheh, "Recent Progress in the Growth and Applications of Graphene as a Smart Material: A Review," *Front. Mater.*, vol. 2, no. September, pp. 1–19, 2015.
- [41] I.-Y. Jeon, Y.-R. Shin, G.-J. Sohn, H.-J. Choi, S.-Y. Bae, J. Mahmood, S.-M. Jung, J.-M. Seo, M.-J. Kim, D. Wook Chang, L. Dai, and J.-B. Baek, "Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 15, pp. 5588–93, 2012.
- [42] I.-Y. Jeon, H.-J. Choi, S.-M. Jung, J.-M. Seo, M.-J. Kim, L. Dai, and J.-B. Baek, "Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball-Milling and Their Use as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1386–1393, 2012.
- [43] I. Jeon, Y. Shin, G. Sohn, H. Choi, S. Bae, J. Mahmood, and S. Jung, "Via Ball Milling," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 15, pp. 1–6, 2012.
- [44] T. Moldt, A. Eckmann, P. Klar, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, "High-yield production and transfer of graphene flakes obtained by anodic bonding," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7700–7706, 2011.
- [45] D. R. Tobergte and S. Curtis, *No Title No Title*, vol. 53, no. 9. 2013.
-

- [46] M. Qian, Y. S. Zhou, Y. Gao, J. B. Park, T. Feng, M. Qian, Y. S. Zhou, Y. Gao, J. B. Park, T. Feng, and S. M. Huang, "Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite," vol. 173108, no. 2011, pp. 2011–2014, 2013.
- [47] X. Chen, J. F. Dobson, and C. L. Raston, "Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 31, p. 3703, 2012.
- [48] S. Liang, M. Yi, Z. Shen, L. Liu, X. Zhang, and S. Ma, "One-step green synthesis of graphene nanomesh by fluid-based method," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 31, p. 16127, 2014.
- [49] M. Yi and Z. Shen, "Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 78, no. November 2014, pp. 622–626, 2014.
- [50] H. Yin, P. Chen, C. Xu, X. Gao, Q. Zhou, Y. Zhao, and L. Qu, "Shock-wave synthesis of multilayer graphene and nitrogen-doped graphene materials from carbonate," *Carbon N. Y.*, vol. 94, pp. 928–935, 2015.
- [51] C. Wang, L. Zhan, W. M. Qiao, and L. C. Ling, "Preparation of graphene nanosheets through detonation," *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 21–25, 2011.
- [52] S. Jiang, Y. Zeng, W. Zhou, X. Miao, and Y. Yu, "One-Minute Room-Temperature Transfer-Free Production of Mono- and Few-Layer Polycrystalline Graphene on Various Substrates," *Nat. Publ. Gr.*, no. November 2015, pp. 1–14, 2016.
- [53] Y. Yu, S. Jiang, W. Zhou, X. Miao, Y. Zeng, G. Zhang, and S. Liu, "Room temperature rubbing for few-layer two-dimensional thin flakes directly on flexible polymer substrates.," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 2, p. 2697, 2013.
- [54] T. K. Das and S. Prusty, "Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 4, p. 130227104444003, 2013.
- [55] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011.
- [56] P. May, U. Khan, A. O'Neill, and J. N. Coleman, "Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, p. 1278, 2012.
- [57] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi, and V. V. Tsukruk, "Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 1934–1972, 2014.
- [58] M. Zhang, Y. Li, Z. Su, and G. Wei, "Recent advances in the synthesis and applications of graphene-polymer nanocomposites," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 34, pp. 6107–6124, 2015.
- [59] W. Lee, J. U. Lee, B. M. Jung, J. H. Byun, J. W. Yi, S. B. Lee, and B. S. Kim, "Simultaneous enhancement of mechanical, electrical and thermal properties of graphene oxide paper by embedding dopamine," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 296–304, 2013.
- [60] M. Wall, "The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness," *Thermo Sci.*, p. 5, 2011.
- [61] J. Correia, "De resíduo a matéria-prima? A detonação como mecanismo de exfoliação da grafite para produção de grafeno," 2015.
- [62] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008.

