

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CAMPUS CAXIAS
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

MARCOS VINICIUS MACIEL SAMPAIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO
E ATIVAÇÃO DA BIOMASSA DE COCO BABAÇU EM FORNO MICRO-ONDAS
ADAPTADO.**

CAXIAS-MA
2024

MARCOS VINICIUS MACIEL SAMPAIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO
E ATIVAÇÃO DA BIOMASSA DE COCO BABAÇU EM FORNO MICRO-ONDAS
ADAPTADO.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a direção do curso de Licenciatura em Física da UEMA Campus Caxias, como um dos requisitos para obtenção do título de licenciada em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra

CAXIAS-MA
2024

S192s Sampaio, Marcos Vinicius Maciel

Síntese e caracterização de grafeno através da carbonização e ativação da biomassa de coco babaçu em forno micro-ondas adaptado / Marcos Vinicius Maciel Sampaio. __Caxias: Campus Caxias, 2024.

47f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra.

1. Grafeno. 2. Carbonização. 3. Ativação física. 4. Ativação química. I. Título.

CDU 543.51

MARCOS VINICIUS MACIEL SAMPAIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO
E ATIVAÇÃO DA BIOMASSA DO COCO BABAÇU EM FORNO MICRO-ONDAS
ADAPTADO.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a direção do curso de Licenciatura em Física da UEMA Campus Caxias, como um dos requisitos para obtenção do título de licenciada em Física.

Aprovado em: 06/09/2024

BANCA EXAMINADORA

Ediomar Costa Serra

Prof. Dr. Ediomar Costa Serra (Orientador)

Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais -
Universidade Estadual do Maranhão

Juliermes Carvalho Pereira

Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira

Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA

Jailson dos Santos Silva

Me. Jailson dos Santos Silva

Mestre em Física da Matéria Condensada
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Dedico esse trabalho a meus pais, irmãos e amigos. Toda a minha família e colegas envolvidos na concepção deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, Valdelice Maciel Sampaio e Francisco das Chagas Sampaio. Apesar das inúmeras dificuldades e desafios ao longo do caminho, sempre priorizaram nossa educação e nunca deixaram faltar o essencial, zelando pelo nosso bem-estar com amor e dedicação. Aos meus irmãos, que sempre foram meus melhores amigos, minha gratidão eterna por todo o apoio e companheirismo.

Agradeço também aos meus amigos, com uma menção especial à Maria Fernanda Fernandes Lima, que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis, incentivando-me a seguir em frente quando parecia que tudo desabaria. Sua amizade e apoio foram fundamentais para que eu pudesse continuar.

Aos colegas de projeto, Nádia, Kariny, Fandson e Jailson, minha sincera gratidão por cada passo que demos juntos. O sucesso deste trabalho é resultado de nossa colaboração e esforço conjunto.

Agradeço às instituições, laboratórios e indivíduos que ajudaram no desenvolvimento do trabalho: O laboratório de energias renováveis, encabeçado pelo Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira, ao Prof. Cleanio da UFPI e ao IFPI.

Finalmente, agradeço ao curso de Física, à Universidade Estadual do Maranhão (UEMA) e professores, e ao meu orientador, Prof. Dr. Ediomar Serra, pela oportunidade de participar desta jornada, que não só me proporcionou crescimento profissional, mas também pessoal. Esta experiência foi verdadeiramente uma aventura enriquecedora.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de materiais à base de grafeno utilizando a biomassa do coco babaçu como matéria-prima, através de um processo de carbonização e ativação em um forno de micro-ondas adaptado. O processo envolveu a carbonização da biomassa a temperaturas controladas, seguida de uma ativação física preliminar e uma ativação química subsequente, para obter um material carbonáceo com estrutura adequada. A caracterização dos materiais foi feita por espectroscopia Raman e UV-Vis, confirmando a presença de estruturas baseadas em grafeno. Os resultados indicam que a biomassa do coco babaçu é uma fonte viável para a produção de materiais à base de grafeno, como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, com potencial futuro de obtenção de grafeno puro.

Palavras-chave: Grafeno; Carbonização; Ativação física; Ativação química; Coco babaçu; Espectroscopia Raman; UV-Vis.

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis and characterization of graphene-based materials using babassu coconut biomass as the raw material, through a carbonization and activation process in an adapted microwave oven. The process involved carbonizing the biomass at controlled temperatures, followed by a preliminary physical activation and subsequent chemical activation to obtain a carbonaceous material with the desired structure. The materials were characterized using Raman spectroscopy and UV-Vis, confirming the presence of graphene-based structures. The results indicate that babassu coconut biomass is a viable source for producing graphene-based materials, such as graphene oxide and reduced graphene oxide, with potential for future production of pure graphene.

Keywords: Graphene; Carbonization; Physical activation; Chemical activation; Babassu coconut; Raman spectroscopy; UV-Vis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Geral	14
2.2	Específicos	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	Biomassa de Coco Babaçu	15
3.1.2	Caracterização físico-química da Biomassa de Coco Babaçu.....	16
3.2	Produção do Carvão Vegetal	16
3.3	Carvão Ativado	17
3.3.1	Ativação Física	19
3.3.2	Ativação Química	21
3.4	Carbonização em Forno de Micro-ondas	23
3.4.1	Parâmetros e Variáveis do Processo de Carbonização	24
3.5	Grafeno	25
3.5.1	Aplicações Tecnológicas e Industriais do Grafeno	27
3.5.2	Estrutura Atômica do Grafeno.....	28
3.5.3	Métodos de Produção de Grafeno	30
3.6	Métodos de Caracterização	33
3.6.1	Espectroscopia Raman.....	33
3.6.2	Espectroscopia UV-Vis	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Material resultante	38
5.2	Espectroscopia UV-Vis	40
6	CONCLUSÃO	42

REFERÊNCIA.....	43
------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande demanda por materiais avançados, como por exemplo, o grafeno, o qual pesquisadores vem desenvolvendo materiais derivados do mesmo em diferentes áreas, devido as suas características únicas [4]. Como consequência, se gerou uma necessidade maior por sua pesquisa e por métodos de produção sustentáveis e economicamente viáveis [3]. O grafeno, cobiçado pela sua excepcional condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, flexibilidade e extensiva área superficial, possui aplicações que vão desde a eletrônica até a purificação de água, tornando-o um dos materiais mais promissores e desejados da atualidade [37]. No entanto, a produção de grafeno em larga escala, ainda enfrenta desafios significativos, como o alto custo dos precursores e a complexidade dos processos envolvidos [7].

Neste contexto, a biomassa do coco babaçu (*Attalea speciosa*), uma palmeira nativa do Brasil, encontrada em múltiplos estados do norte e nordeste do país, mas especialmente no estado do Maranhão, emerge como uma alternativa promissora para a produção de grafeno [1]. Nos últimos anos, o babaçu tem sido redescoberto como uma valiosa fonte de matérias-primas sustentáveis. Em 2022, a produção de babaçu no Brasil chegou a alcançar a marca de 95.146 toneladas de acordo com os dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), com o Maranhão sendo o maior produtor, respondendo por aproximadamente 89,8% da produção nacional, cerca de 85.400 toneladas. O endocarpo do coco babaçu, rico em carbono e amplamente disponível como resíduo agroindustrial, apresenta características que o tornam um candidato ideal para a síntese de nanomateriais [2]. Aproveitar esse resíduo não apenas agrega valor ao babaçu, mas também contribui para a sustentabilidade ambiental, ao transformar um subproduto de baixo valor em um material de alta tecnologia [1].

O objetivo deste trabalho é investigar a viabilidade de obter grafeno a partir da biomassa do coco babaçu, utilizando um processo inovador de ativação física e química em forno micro-ondas. O uso de micro-ondas como método de ativação tem se mostrado eficiente na modificação estrutural de materiais carbonáceos, promovendo uma ativação rápida e controlada, que pode facilitar a posterior funcionalização química necessária para a formação de grafeno [5]. Este estudo busca explorar essa metodologia para produzir grafeno de forma mais econômica e sustentável, utilizando o endocarpo do coco babaçu como precursor.

Nesta pesquisa, foi realizado inicialmente, a produção do carvão vegetal derivado diretamente da queima da biomassa do coco babaçu em um forno micro-ondas modificado e posteriormente ativado fisicamente em diferentes tempos e temperaturas. Em seguida as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, e a amostra julgada como a melhor foi escolhida para a ativação química subsequente, utilizando-se do KOH (Hidróxido de potássio) como agente ativador para induzir a formação de grafeno e derivados através de uma segunda queima. Após isso, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman e espectroscopia UV-Vis.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Investigar o processo de produção de grafeno a partir do endocarpo do coco babaçu, transformada em carvão vegetal e ativando-o fisicamente e quimicamente, utilizando um forno micro-ondas modificado.

2.2 Específicos

- Analisar a viabilidade do coco babaçu como um precursor para a obtenção do grafeno.
- Avaliar a viabilidade e desempenho do forno micro-ondas como meio carbonizador para a ativação do produto proposto.
- Examinar a influência das temperaturas (300 °C, 500 °C e 700 °C) na ativação do carvão vegetal.
- Caracterizar o produto resultante usando as técnicas de: Espectroscopia Raman e Espectroscopia UV-Vis.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa de Coco Babaçu

O coco babaçu é um produto das palmeiras nativas das regiões norte e nordeste do Brasil, destacando-se principalmente nos territórios do Maranhão, Piauí e Tocantins, onde o babaçu é predominantemente encontrado [1]. Esse fruto particularmente interessante pela sua composição, possui ótimas propriedades do ponto de vista físico-químico. Dentre as quais destacam-se o seu alto teor de lignina e celulose, componentes essenciais na produção de carbono e, conseqüentemente, de grafeno. O coco babaçu é composto por uma camada fibrosa de epicarpo referente a 12,6% do fruto, uma camada de mesocarpo rica em amido responsável por 20,4% da matéria-prima, o endocarpo, a parte interna lenhosa que constitui 58,4% do material do fruto e as amêndoas referentes a 8,7%, conforme observado na Figura 1 [2].

Figura 1 – Componentes do coco babaçu



Fonte: Josany, 2019

A lignina, presente no coco babaçu, é um material carbonoso que pode ser transformado em grafeno por meio de processos de carbonização e síntese. Conforme o artigo [3], a maioria das biomassas possui longas cadeias de compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio, com teor de carbono que pode chegar a até 55%. No caso do coco babaçu, a composição é semelhante, apresentando 47,28% de carbono, 5,81% de hidrogênio e 43,87% de oxigênio [4].

3.1.2 Caracterização físico-química da Biomassa de Coco Babaçu

Devido a sua natureza amilácea, ou seja, rico em amido (60% em média), o babaçu possui uma abundância de glicose em sua composição que pode criar, através do processo de nucleação, pontos quânticos de carbono com grupos funcionais oxigenados [6]. Em sua composição contém também fibra alimentar, proteína e uma fração mínima de éter presente [7]. Suas características mais interessantes, no entanto, são os presentes na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização química do coco babaçu

Componente	Percentual (%)
Celulose	37,97
Hemicelulose	32,34
Lignina	28,53
Extrativos	1,27

Fonte: Moura Furtado 2020

A elevada proporção de lignina, é especialmente interessante, por conferir à biomassa uma alta resistência térmica, essencial para a produção de carvão ativado de alta qualidade. Ela atua como um precursor para a formação de uma estrutura porosa durante o processo de carbonização, crucial para as propriedades adsorventes do carvão ativado [8].

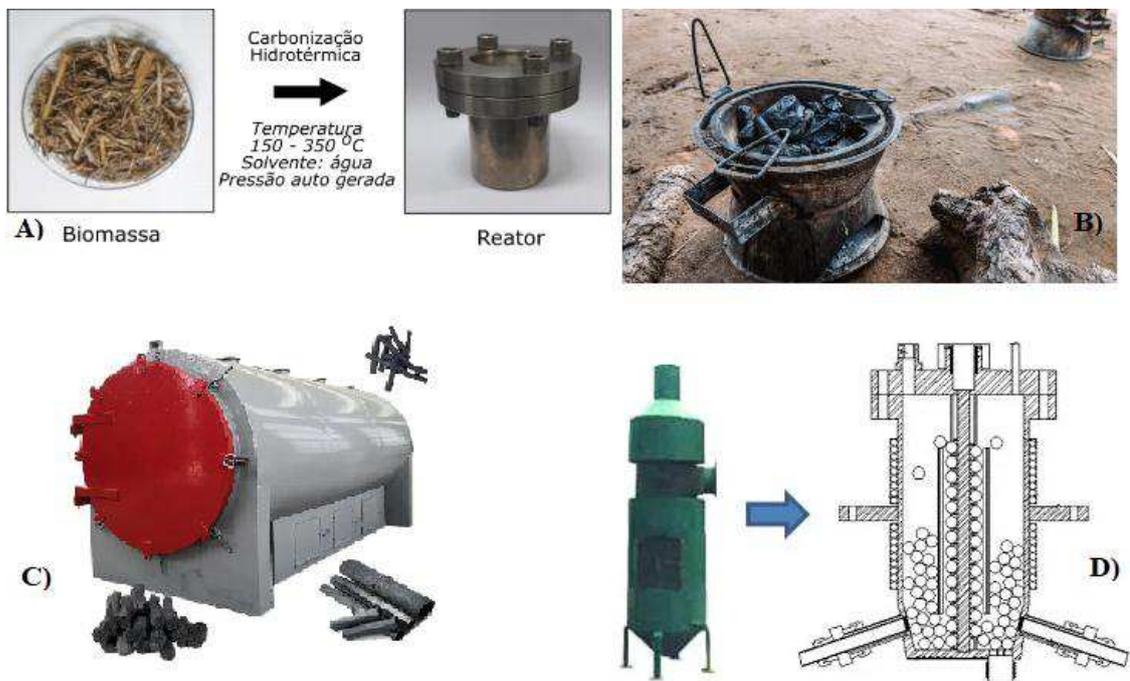
Além disso, a casca (epicarpo) e o endocarpo do babaçu são particularmente interessantes devidos as suas propriedades. O epicarpo possui uma densidade energética elevada, tornando-a adequada para processos de pirólise e ativação térmica. Estudos recentes indicam que o carvão do babaçu possui um poder calorífico superior comparável a outras biomassas utilizadas na produção de carvão ativado, como madeira de eucalipto [1, 2]. Já o endocarpo é interessante devido ao seu alto teor de carbono fixo e baixa quantidade de cinzas. Estudos indicam que o endocarpo contém aproximadamente 80% de carbono, o que é um indicativo positivo para a síntese de grafeno via pirólise e outros métodos termoquímicos [9].

3.2 Produção do Carvão Vegetal

A produção de carvão vegetal é uma prática antiga presente na sociedade desde o homem primitivo, quando notou que ao utilizar a madeira queimada, a mesma produzia mais calor do que sua contraparte “crua” [10]. Os métodos de fazê-lo, no entanto, atualmente

principalmente, divergem (Figura 2). Existe a pirólise, que consiste na decomposição térmica da biomassa na presença controlada de oxigênio e altas temperaturas (geralmente entre 400 °C e 800 °C) onde a biomassa é decomposta em carvão, alcatrão e gases voláteis. Temperaturas mais altas tendem a produzir carvão de melhor qualidade [11]. A carbonização hidrotérmica (HTC), onde a biomassa é tratada em meio aquosos em altas temperaturas (180 °C a 250 °C) e pressão autógena, é vantajosa por sua capacidade de processar biomassa úmida diretamente, eliminando a necessidade de pré-secagem [12]. Por fim, existe o método de carbonização por fogo de barril, utilizado em áreas rurais [13] e o forno de retorta [14].

Figura 2 – Métodos de carbonização tradicionais
 Legenda: A) HTC, B) Barril, C) Forno de retorta, D) Equipamento de pirólise



Fonte: Adaptado (Portal UFC, Lenkiewicz, Made-In-China, Lidiane), 2024

3.3 Carvão Ativado

O carvão ativado (Figura 3) é um material sólido e com uma porosidade bastante desenvolvida que possui uma estrutura complexa feita de átomos de carbono com uma área superficial interna de 300-3500 m²/gm. Essa área superficial é a responsável pela sua capacidade de coletar impurezas com seus poros, sejam elas gases ou líquidos, servindo como um purificador na maioria das suas aplicações [15, 17]. No entanto, sua produção ainda

demanda um alto custo monetário, havendo assim a necessidade de se realizar pesquisas de novos métodos de produção, especialmente usando materiais naturais como as biomassas [16].

Figura 3 - Carvão ativado



Fonte: Mercado natura, 2024

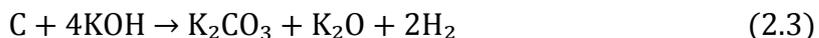
O processo de produção envolve a carbonização de uma biomassa precursora seguida pela ativação física ou química do material, responsável pelo aumento dos poros presentes e a criação de novos. A carbonização é o primeiro passo nesse processo, onde a biomassa é aquecida por um processo de carbonização adequado para as características do carvão desejado [11, 12, 13, 14]. Este processo converte o material orgânico em carbono sólido (biochar), liberando gases voláteis e deixando um resíduo rico em carbono [18].

Após a carbonização, o biochar é ativado para aumentar a sua área superficial e obter a estrutura porosa desejada. Existem dois tipos principais de ativação, sendo eles físico e químico. A ativação física consiste na exposição do biochar a gases oxidantes, como vapor de água ou dióxido de carbono, em temperaturas elevadas (800 °C a 1000 °C), como descrito pela Eq. 2.1 e 2.2, resultando em poros no material ao oxidar parcialmente o carbono [19] As reações químicas básicas que ocorrem durante a ativação física são:



Por outro lado, a ativação química envolve a impregnação do biochar com agentes químicos, como hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (NaCO_3), cloreto de alumínio (AlCl_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e alguns ácidos antes de ser aquecido a temperaturas entre 400 °C e

600 °C (Eq. 2.3) [20]. Os agentes químicos promovem a formação de poros mediante reações que removem partes do carbono.



Em seguida se dá início a caracterização do carvão ativado necessário para entender suas propriedades e aplicações. Técnicas como a área superficial específica (BET), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) são utilizadas para avaliar a área superficial, morfologia, grupos funcionais e estabilidade térmica do material, respectivamente [21]. É possível ver suas principais diferenças apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Diferença entre os métodos de ativação física e química

Característica	Ativação Física	Ativação Química
Temperatura (°C)	800-1000	400-600
Agente ativante	Vapor d'água, CO ₂	KOH, H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂
Tempo de ativação	Longo	Curto
Estrutura porosa	Micro e mesoporos	Microporos
Área superficial (m ² /g)	Alta (500-1500)	Muito alta (1000-3000)

Fonte: Islam, 2019

Estudos recentes têm focado na otimização dos processos de ativação e na melhoria das propriedades do carvão ativado de babaçu para aplicações específicas [2].

3.3.1 Ativação Física

A ativação física é um processo termoquímico utilizado para a produção de carvão ativado. Este método é valorizado por sua simplicidade operacional e ausência de agentes químicos, ao contrário da ativação química que pode contaminar o carvão com impurezas químicas, tornando-o ambientalmente amigável [22].

Nessa ativação o biochar é exposto a gases oxidantes, como vapor d'água ou dióxido de carbono, a temperaturas entre 800 °C e 1000 °C. Esta etapa promove a oxidação parcial do carbono, aumentando a área superficial e a porosidade do material. As reações envolvidas

produzem monóxido de carbono e hidrogênio, criando uma rede de poros. Importante notar, no entanto, que apesar de o vapor d'água ser preferível ao lidar com algumas biomassas, dióxido de carbono é a opção que produz maior área específica [23].

A descrição e otimização do processo de ativação física podem ser realizadas através de modelagem matemática baseada na teoria de difusão e cinética química. A Eq. (2.4), por exemplo, é utilizada para descrever a dependência da taxa de reação com a temperatura:

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

onde k é a constante de taxa de reação, A é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta [24].

A equação de difusão de Fick (Eq. 2.5) também pode ser aplicada para modelar a transferência de massa durante a ativação, especialmente a difusão dos gases reativos através da estrutura porosa do biochar:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.5)$$

sendo c a concentração do gás, t o tempo, D é o coeficiente de difusão e ∇^2 é o operador laplaciano [25].

Já a caracterização do carvão ativado envolve a medição de suas propriedades físicas e químicas. A área superficial específica é um dos parâmetros principais, sendo determinada pela adsorção de nitrogênio utilizando a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Eq. 2.6:

$$\frac{1}{\left[v \left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} = \frac{1}{V_m c} \quad (2.6)$$

onde v é o volume de gás adsorvido, P é a pressão do gás, P_0 é a pressão de saturação, V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada e c é a constante BET [26].

Outras técnicas de caracterização incluem microscopia eletrônica de varredura (SEM) para análise morfológica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

para identificação de grupos funcionais na superfície, e análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a estabilidade térmica do carvão ativado.

A otimização dos parâmetros de ativação, como temperatura, tempo e concentração dos gases oxidantes, é crucial para maximizar a área superficial e a porosidade do carvão ativado. A combinação de técnicas de modelagem matemática e experimentação prática permite ajustar esses parâmetros para alcançar as propriedades desejadas [27].

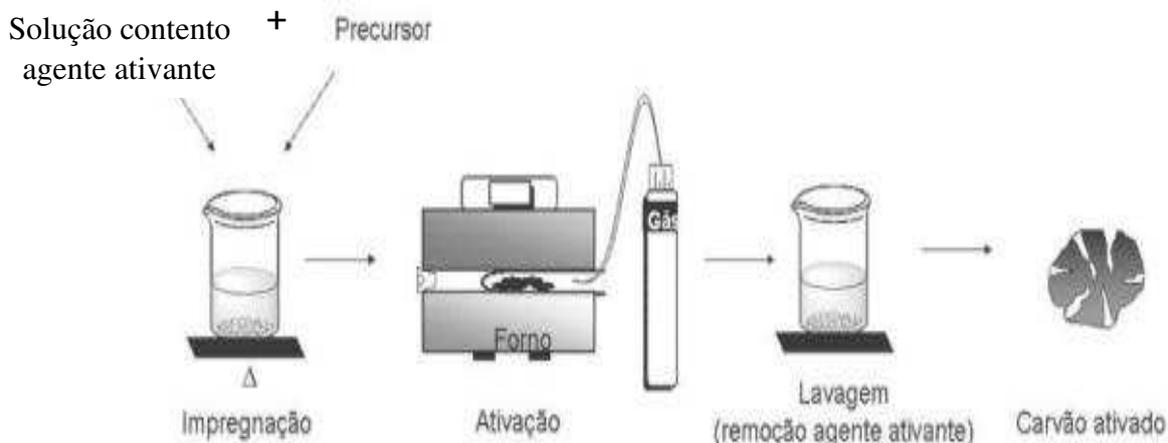
3.3.2 Ativação Química

Ativação química, ao contrário da física, não necessita de dois passos em sua ativação. A carbonização e ativação são feitas em um único passo, como demonstrado na Figura 4. A biomassa é encharcada com um agente químico como hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H₃PO₄) ou cloreto de zinco (ZnCl₂) e colocada para carbonizar a temperaturas entre 400–600 °C, com algumas podendo chegar a 800 °C em certos casos. Estes reagentes são selecionados devido à sua capacidade de interagir com a matriz carbonosa, de forma que promovem a formação de poros e a remoção de impurezas [28]. Por exemplo, durante a impregnação com KOH, ocorre uma reação que pode ser representada pela Eq. 2.7:



As principais vantagens desse tipo de ativação é sua área superficial extensa, tendo melhor desempenho do que a ativação física. Além disso, esse processo requer temperaturas mais baixas e um tempo de carbonização reduzido, o que representa uma vantagem significativa. Outra vantagem é a sua eficácia na remoção de metais pesados de soluções aquosas. No entanto, suas desvantagens incluem corrosão do material e a perda das suas propriedades ao longo do tempo [28].

Figura 4 - Ativação química de um carvão



Fonte: Rosa, 2019

A ativação com ácido fosfórico (H_3PO_4) por sua vez, envolve um mecanismo diferente, onde o ácido atua como desidratante e catalisador de reações de fosforilação que auxiliam na formação de poros e na introdução de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão ativado. Estes grupos funcionais são desejados pela adsorção, pois aumentam a afinidade do carvão ativado por poluentes específicos [30].

Ao mesmo tempo, técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) são empregadas para analisar a morfologia do material, enquanto a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para identificar grupos funcionais na superfície do carvão ativado.

Fatores como a concentração do agente químico, a temperatura de ativação e o tempo de impregnação devem ser cuidadosamente controlados. A equação de Arrhenius (Eq. 2.8) é frequentemente utilizada para modelar a cinética das reações de ativação, expressa como:

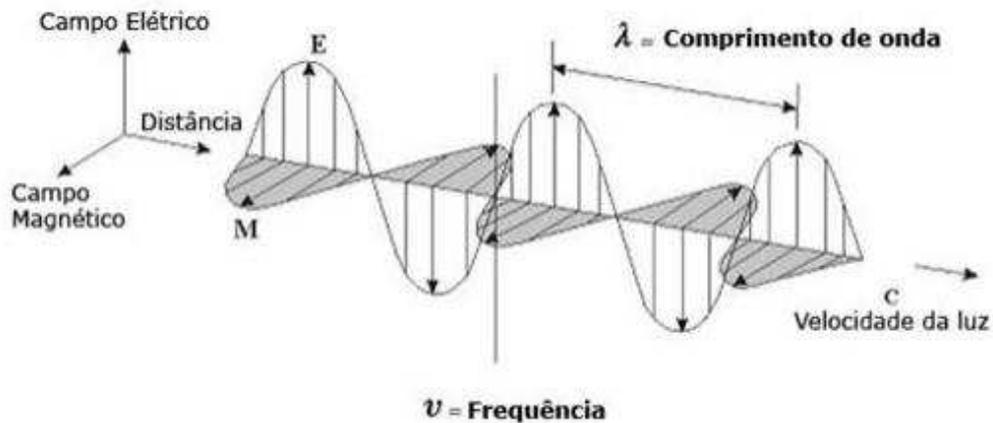
$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (2.8)$$

Além disso, técnicas de otimização como o design de experimentos (DoE) e a análise de superfície de resposta (RSM) são empregadas para identificar as condições ideais de ativação [20].

3.4 Carbonização em Forno de Micro-ondas

Carbonização por forno micro-ondas é uma nova forma de produzir carvão utilizando as vantagens inerentes do equipamento, suas ondas eletromagnéticas (Figura 5), originadas dos seus campos elétricos e magnéticos perpendiculares que produzem um comprimento de onda de 300 MHz a 300 GHz [31]. Esse método possui várias vantagens se comparado com os métodos tradicionais, como o tempo de pirólise mais rápido, aquecimento uniforme e maior eficiência de energia, pois a energia é concentrada diretamente no material, reduzindo a dissipação para o ambiente [32].

Figura 5 – Onda eletromagnética



Fonte: Foong 2020

Diferente do aquecimento convencional, o aquecimento por ondas eletromagnéticas acontece devido à absorção volumétrica das ondas pelo material aquecido. Que pode ser representado pela energia dissipada no material como parte da equação de difusão térmica (Eq. 2.9) [32].

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{q}{k} = 0 \quad (2.9)$$

A energia dissipada é dada pela Eq. 2.10 [32]:

$$q = \frac{\omega \epsilon_0 \tau^2 E_0^2}{2} e^{-2\beta x} \quad (2.10)$$

onde ω é a frequência angular do campo (rad s^{-1}), ϵ_0 é a permeabilidade magnética, k'' é a perda dielétrica do material, τ é o coeficiente de reflexão do material, E_0 é a força

eletromagnética na superfície do material (Vm^{-1}), e β é o fator de atenuação do campo, dado pela Eq. 2.11 [32]:

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{k'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{k''}{k'}\right)^2} - 1 \right]} \quad (2.11)$$

E a temperatura do material no micro-ondas é dado pela Eq. 2.12 [32]:

$$T = \frac{\omega \varepsilon_0 k'' \tau^2 E_0^2}{8 k_s \beta^2} (e^{4\alpha\beta^2 t} - 1) \left[e^{-2\beta x} + \left(\frac{h}{k_s} + 2\beta\right) x \cdot e^{\frac{-x^w}{4\alpha s t}} \right] + T_i \quad (2.12)$$

Somando a isso, a tecnologia de micro-ondas permite um controle preciso da temperatura e do tempo de residência, resultando em um carvão com propriedades ajustáveis conforme a aplicação desejada [33].

A carbonização por micro-ondas também se destaca pela redução de emissões de poluentes. Este método gera menos poluentes em comparação com os métodos tradicionais, contribuindo para um processo mais limpo e sustentável. Pesquisas indicam uma redução de até 70% nas emissões de CO em processos de carbonização por micro-ondas [34]. Considerado de baixo custo e de rápida produção. Portanto, o uso do micro-ondas se tornou uma escolha popular para a produção de carvão ativado.

A versatilidade deste método é especialmente interessante pelo fato de que ele é adequado para uma ampla variedade de materiais lignocelulósicos, incluindo resíduos agrícolas e florestais, permitindo a valorização de diferentes tipos de biomassa com capacidade de processar diferentes matérias-primas sem a necessidade de ajustes significativos no equipamento, o que aumenta a flexibilidade do processo [34].

3.4.1 Parâmetros e Variáveis do Processo de Carbonização

A qualidade do carvão produzido está diretamente ligada aos parâmetros e variáveis do processo de carbonização. Entre esses fatores, destaca-se a temperatura de carbonização, o tempo de residência, a taxa de aquecimento e a atmosfera de carbonização [31].

A temperatura de carbonização é um dos fatores mais críticos, influenciando diretamente a estrutura e as propriedades do carvão. Temperaturas mais altas geralmente resultam em um carvão com maior porosidade e capacidade adsorvente. A relação entre a

temperatura de carbonização e a área superficial do carvão ativado pode ser expressa pela seguinte equação empírica (Eq. 2.13) [32]:

$$S_A = k \cdot T^n \quad (2.13)$$

onde S_A é a área superficial (m^2/g), T é a temperatura de carbonização ($^\circ\text{C}$), e k e n são constantes específicas do material.

Outro fator importante é o tempo de residência, ou seja, o período durante o qual a biomassa permanece exposta à temperatura de carbonização. Um tempo de residência adequado é necessário para garantir a completa desvolatilização da biomassa e a formação de uma estrutura porosa apropriada. Estudos mostram que um tempo de residência de 1 a 3 horas é geralmente ideal para a maioria das biomassas[31][33].

A taxa de aquecimento, por sua parte, desempenha o papel de afetar a cinética das reações de carbonização. Uma taxa de aquecimento rápida pode resultar em uma desvolatilização inadequada, enquanto uma taxa lenta permite a remoção completa dos voláteis, resultando em um carvão com qualidade superior. A taxa de aquecimento pode ser otimizada para maximizar a produção de carvão e minimizar a formação de alcatrão [16, 35].

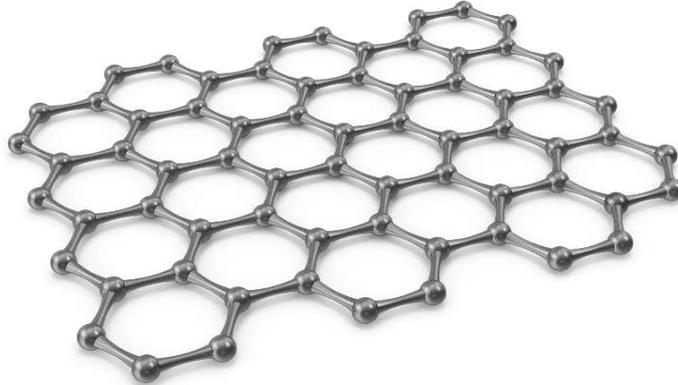
Por fim, a atmosfera de carbonização com a presença de gases inertes, durante a carbonização influenciam o processo. A ausência de oxigênio, por exemplo, evita a combustão completa da biomassa. A utilização de uma atmosfera controlada pode também reduzir a formação de compostos voláteis indesejados [23].

3.5 Grafeno

O grafeno é um nanomaterial constituído por uma camada única de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal (Figura 6). Possui uma estrutura cristalina e uma estrutura bidimensional (2D) única que confere a este material uma série de propriedades extraordinárias. A estrutura bidimensional do grafeno resulta em características que são significativamente diferentes das de outros alótropos de carbono, como o grafite, o diamante e os fulerenos. O grafeno é composto por átomos de carbono conectados por ligações covalentes sp^2 , formando uma malha hexagonal plana. Esta rede hexagonal é responsável pela alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e enorme área superficial específica ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$). A estrutura bidimensional do grafeno torna-o extremamente

fino, com uma espessura de apenas um átomo, o que o qualifica como o material mais fino conhecido até hoje [36].

Figura 6 – Estrutura do grafeno



Fonte: Avanzare materials, 2014

Uma das propriedades mais notáveis e mais desejáveis do grafeno é sua alta condutividade eletrônica ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Isso ocorre devido à sua estrutura de bandas eletrônicas, onde os elétrons se comportam como partículas sem massa, onde o grafeno exibe uma mobilidade eletrônica extremamente alta, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente 10^6 m/s , mesmo à temperatura ambiente [37]. Também conhecido por sua incrível resistência mecânica, o material é tido como o mais forte já medido no universo [46], por apresentar um módulo de Young extremamente elevado (1 TPa) e a maior resistência intrínseca (aproximadamente 130 GPa) já medida. Cerca de 100 vezes mais forte que o aço de melhor qualidade em termos de resistência por unidade de massa. Além disso, o grafeno possui uma alta condutividade térmica, 5000 W/m.K (em comparação a do cobre que mede 400 W/m.K). E apesar de ser extremamente fino, o grafeno absorve aproximadamente 2,3% da luz branca que incide sobre ele, tornando-o quase transparente [38].

A absorvância (A) do grafeno pode ser determinada pela Eq. 2.14 da Lei de Beer-Lambert:

$$A = \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.14)$$

onde I_0 sendo a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida, ε é o coeficiente de absorvância molar, c é a concentração molar da solução, e d é o caminho óptico.

Esta combinação de transparência e condutividade elétrica torna o grafeno adequado para aplicações em eletrônicos transparentes, como telas sensíveis ao toque e painéis solares.

Além das propriedades mencionadas, o grafeno é altamente flexível e pode ser dobrado sem perder suas propriedades elétricas e mecânicas. Esta flexibilidade, combinada com suas outras características, abre caminho para sua utilização como supercapacitores, semicondutores e outros [37].

3.5.1 Aplicações Tecnológicas e Industriais do Grafeno

As propriedades extraordinárias do grafeno têm impulsionado uma vasta gama de aplicações tecnológicas e industriais. Na eletrônica, o grafeno é utilizado em transistores de efeito de campo (FETs), que prometem superar e substituir as limitações dos transistores de silício devido à sua alta mobilidade eletrônica, devido à falta de matéria-prima (silício) para a demanda dos transistores e também pelo fato do silício perder estabilidade em escala nanométrica [46]. No entanto, o grafeno também vem sendo pesquisado para o uso focado em baterias. Sejam elas baterias de íons de lítio, lítio-enxofre, lítio-ar, células de energia e células solares [39].

Nos últimos anos, a proteção ambiental emergiu como uma questão crucial, exigindo maior atenção para manter a sustentabilidade do planeta Terra [39]. Pesquisas apontam que o grafeno se destaca como um material promissor devido à sua capacidade de adsorver líquidos e ser reciclável. O grafeno pode adsorver líquidos até 600 vezes mais pesados que seu próprio peso e é eficaz na remoção de substâncias como gasolina, etanol e nitrobenzeno. Sua alta área de superfície torna-o ideal para tecnologias de dessalinização [40].

No campo biomédico, o grafeno tem mostrado propriedades notáveis, incluindo alta opacidade, reatividade química e condutividade térmica, que o tornam adequado para diagnósticos, entrega de medicamentos e terapias. Os grupos funcionais do grafeno, como o óxido de grafeno, são preferidos para aplicações biomédicas devido à sua eficácia e baixa toxicidade. Pesquisas adicionais são necessárias para confirmar sua segurança em aplicações in vivo, especialmente na administração de medicamentos [42].

Desde sua descoberta em 2004, o grafeno tem sido amplamente utilizado na engenharia de materiais, sendo um componente essencial em anodos de baterias de íon-lítio e eletrodos de capacitores de dupla camada eletroquímica, graças à sua alta capacidade de armazenamento de íons de lítio e capacitância. Recentemente, foi desenvolvido um compósito

polimérico com arquitetura de grafeno vertical, promissor para materiais de interface térmica devido à sua alta condutividade térmica [39, 41].

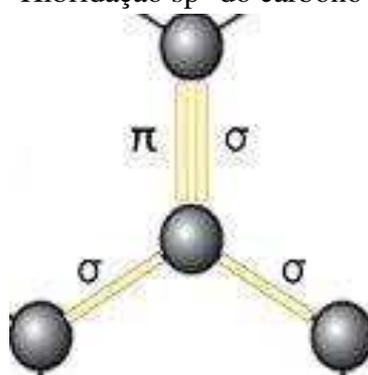
O grafeno também é utilizado em sensores e biossensores, como na detecção de ácido úrico e do vírus Zika, demonstrando uma boa resposta em concentrações reduzidas. O sensor tem sido amplamente relatado, permitindo a detecção de uma grande variedade de analitos, incluindo moléculas biológicas, gases e diversos compostos orgânicos e inorgânicos para aplicações eletroquímicas. Por exemplo, biossensores para a detecção de glicose, maltose, frutose, dopamina, ácido úrico, ácido ascórbico, aminoácidos e DNA [46]. Além disso, grafeno revestido em papel de celulose tem mostrado potencial para dispositivos eletrônicos vestíveis e de baixo custo. Por fim, o grafeno é um material flexível e transparente, fácil de transformar em tinta condutora, ampliando suas aplicações em dispositivos eletrônicos e impressão [43].

3.5.2 Estrutura Atômica do Grafeno

O grafeno, por ser uma camada monoatômica de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal, significa que cada átomo de carbono no grafeno está ligado covalentemente a três átomos de carbono vizinhos via ligações sp^2 , resultando em um ângulo de ligação de 120° (Figura 7). Esta configuração de hibridação sp^2 é a responsável pelas propriedades eletrônicas e mecânicas do grafeno [36].

Cada átomo de carbono possui três elétrons ($2s$, $2p_x$ e $2p_y$) em orbitais sp^2 formando ligações σ (sigma) fortes com três átomos de carbono adjacentes. O quarto elétron de valência de cada átomo de carbono reside em um orbital p_z que é perpendicular ao plano da folha de grafeno. Estas orbitais p_z se sobrepõem para formar uma rede de ligações π (pi) deslocalizadas sobre toda a estrutura, conferindo ao grafeno suas propriedades eletrônicas únicas [36, 37].

Figura 7 - Hibridação sp^2 do carbono no grafeno



Fonte: Carolina, 2020

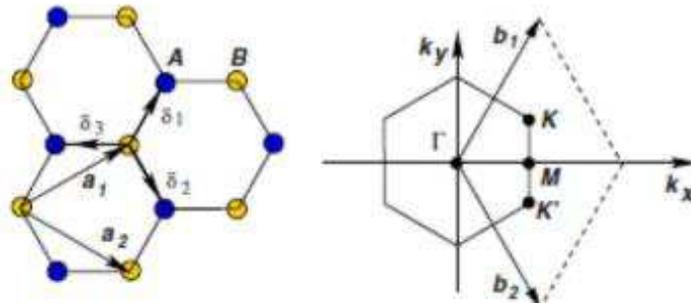
As ligações σ são responsáveis pela alta resistência mecânica do grafeno. A energia de ligação destas ligações é da ordem de 348 kJ/mol, explicando a estabilidade e a robustez do material [44].

Outra característica do grafeno é sua rede cristalina que pode ser descrita por um arranjo periódico de hexágonos com um parâmetro de rede a 2.46 Å (angstroms). Cada célula unitária hexagonal contém dois átomos de carbono, que podem ser representados por vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 exibidos na Eq. 2.15 [48]:

$$\vec{a}_1 = a/2 (3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = a/2 (3, -\sqrt{3}) \quad (2.15)$$

onde a é o comprimento da ligação C-C, aproximadamente 1.42 Å. Esta configuração geométrica resulta em uma estrutura simetricamente perfeita [16, 35]. Essa mesma configuração que revela a natureza da estrutura cristalina do grafeno. Uma estrutura cristalina bidimensional (2D) composta por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede de Bravais hexagonal visto na Figura 8 [45].

Figura 8 – Rede de Bravais



Fonte: Mallick, 2021

A rede de Bravais é caracterizada por uma repetição periódica de hexágonos onde a base da célula unitária consiste em dois átomos de carbono, designados como sub-redes A e B. As posições dos átomos podem ser descritas pelos vetores de base $\vec{\tau}_A$ e $\vec{\tau}_B$ na Eq. 2.16 e Eq. 2.17.

$$\vec{\tau}_A = (0,0) \quad (2.16)$$

$$\vec{\tau}_B = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right) a \quad (2.17)$$

A estrutura de bandas eletrônicas do grafeno pode ser compreendida através da análise de sua zona de Brillouin hexagonal. Os pontos de alta simetria na zona de Brillouin, conhecidos como pontos K e K' são determinados pela Eq. 2.18 e são denominados pontos de Dirac [48]:

$$k = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \bar{k}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.18)$$

Os pontos de Dirac são os pontos de ligação entre as bandas de valência (π) e condução (π^*). A interseção está presente na energia de Fermi e é a causa das propriedades semimetálicas do grafeno. A função de onda dos elétrons em grafeno pode ser descrita pela equação (Eq. 2.19) de Dirac para partículas relativísticas de massa nula [48]:

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (2.19)$$

em que $E(k^{\vec{r}})$ é a energia dos elétrons, \hbar é a constante de Planck reduzida, v_F é a velocidade de Fermi, e $k^{\vec{r}}$ é o vetor de onda. Esta relação de dispersão linear é responsável pela alta mobilidade eletrônica do grafeno. E embora o grafeno ideal possua uma rede cristalina perfeita, na prática, defeitos como vacâncias, bordas de grão, e adátomos podem estar presentes. Estes defeitos influenciam significativamente as propriedades inerentes do material. Estudos mostram que defeitos de vacância podem introduzir estados de defeito na banda proibida, enquanto as bordas de grão podem afetar a mobilidade dos portadores de carga [38].

3.5.3 Métodos de Produção de Grafeno

Existem vários métodos de produção, cada um com suas vantagens, desvantagens e áreas de aplicações específicas. Entre os métodos mais comuns estão a esfoliação mecânica, a deposição química de vapor (CVD), a redução de óxidos de grafeno e a esfoliação química e eletroquímica.

A esfoliação mecânica (Figura 9), também conhecida como método Scotch Tape, foi o primeiro método utilizado para isolar grafeno por Geim e Novoselov em 2004 [48]. Esse método envolve a utilização de fita adesiva para separar camadas individuais de grafeno a partir do grafite. Embora este método produza grafeno de alta qualidade com poucas impurezas e ser um processo simples, ele é inadequado para produção em larga escala industrial devido à sua baixa produtividade e controle limitado sobre o tamanho e espessura das folhas de grafeno [49].

Figura 9 – Esfoliação mecânica



Fonte: Oliveira, 2017

A deposição química de vapor (CVD) é um dos métodos mais promissores para a produção em larga escala de grafeno de alta qualidade e o mais usado atualmente [50]. Neste processo, um substrato metálico, geralmente cobre ou níquel, é exposto a um gás precursor de carbono, como, por exemplo, o metano em altas temperaturas. O gás se decompõe e os átomos de carbono se depositam na superfície do substrato, formando uma camada de grafeno. Esse método consegue sintetizar grandes áreas de grafeno monocamada ou multicamada, se tornando especialmente interessante para a produção das áreas da óptica e optoeletrônica [51].

A redução de óxidos de grafeno envolve a oxidação do grafite para produzir óxido de grafeno, que por si só é superior ao grafeno em alguns aspectos, como o maior grau solubilidade e sítios reativos que podem ser posteriormente funcionalizados graças aos grupos hidroxilas, epóxi, carbonilas e carboxilas presentes em sua superfície [52]. No entanto, esses mesmos grupos geram defeitos estruturais (Figura 10) que afetam a condutividade elétrica, limitando a utilização de óxido de grafeno na área eletrônica. Para se obter grafeno a partir desse material é necessário realizar a redução que remove grupos funcionais oxidados, restaurando a estrutura e propriedade eletrônica do grafeno. Porém, se reduzido parcialmente se obtém óxido de grafeno reduzido, dando ao material vantagens intermediárias de ambos os materiais, como condutividade elétrica e hidrofobicidade [53].

Figura 10 – Estrutura molecular da produção e redução do óxido de grafeno



Fonte: Sakata, 2022

Embora a redução de óxidos de grafeno seja adequada para produção em larga escala e seja relativamente barata, o grafeno resultante geralmente possui defeitos estruturais e funcionalizações residuais que podem afetar suas propriedades [52].

A esfoliação química e eletroquímica é uma técnica que utiliza solventes ou soluções eletrolíticas para intercalar íons ou moléculas entre as camadas de grafite, facilitando sua separação em folhas de grafeno, método comumente usado em óxido de grafite e óxido de grafeno. A esfoliação química pode ser realizada utilizando solventes orgânicos, como N,N-dimetilformamida (DMF) ou surfactantes. Envolve a aplicação de uma corrente elétrica para promover a intercalação de íons e a subsequente separação das camadas de grafeno [54, 55].

Novos métodos de produção de grafeno desenvolveram-se para melhorar a qualidade e a eficiência do processo. Entre esses métodos, destaca-se a síntese por plasma [56], a produção por laser [57] e a síntese por micro-ondas [2]. A síntese por plasma utiliza plasmas de alta energia para decompor precursores de carbono e formar grafeno [58]. A produção por laser envolve a ablação de grafite ou precursores de carbono com um laser de alta intensidade, tornando-o um método mais rápido e menos custoso, gerando grafeno de alta porosidade, área superficial e qualidade estrutural [59]. Por último, a síntese por micro-ondas utiliza radiação micro-ondas para aquecer e decompor os materiais precursores. Esse método surgiu como uma forma ecologicamente correta, divergindo de outros métodos que liberam abundância de carbono em seus processos [60].

Cada um desses métodos apresenta vantagens específicas que os tornam adequados para diferentes aplicações e níveis de produção. A escolha do método de produção de grafeno depende dos requisitos específicos da aplicação desejada, como qualidade do grafeno, escalabilidade do processo, custo e complexidade técnica.

3.6 Métodos de Caracterização

3.6.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas fundamentais na caracterização de materiais carbonáceos, incluindo o grafeno. A técnica é capaz de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura e o grau de desordem do material devido à análise das ligações carbono-carbono. Nela, a amostra é irradiada com um laser, e a luz espalhada é analisada para identificar modos vibracionais característicos [26].

Em análises de materiais carbonáceos, e especificamente materiais a base de grafite e grafeno, a principal característica analisada é o aparecimento e leitura das bandas de primeira e segunda ordem; D, G e 2D. A banda G, localizada em torno de 1580 cm^{-1} , está associada à vibração das ligações C-C em um plano de rede hexagonal e é característica de todos os materiais que possuem uma estrutura de carbono sp^2 . A banda D encontra-se na região de 1350 cm^{-1} e está associada as desordens na estrutura cristalina encontradas via interação com fônons [47].

Em relação à banda 2D, também conhecida como banda G', é a característica mais importante relacionada ao uso da técnica na síntese e caracterização do grafeno [49]. A banda 2D localizada na região em torno de 2700 cm^{-1} indica a presença de grafeno e o número de camadas. Em grafeno de camada única, a banda 2D aparece como um pico único e simétrico, e à medida que o número de camadas aumenta, essa banda se torna mais complexa e de menor intensidade [50].

3.6.2 Espectroscopia UV-Vis

UV-Vis é outra técnica de caracterização para a análise de materiais a base de grafeno, utilizado para investigar as propriedades ópticas do grafeno e de seus derivados, como o óxido de grafeno. Esta técnica mede a absorção de luz na região do ultravioleta e do visível (200-800 nm) pela amostra, fornecendo informações sobre a transição eletrônica e a presença de estruturas conjugadas [52].

Um espectrofotômetro UV-Vis é composto por; uma fonte de luz, geralmente uma lâmpada de deutério usada para gerar luz UV, enquanto uma lâmpada de tungstênio ou xenônio é usada para a região visível, um monocromador, que se trata de um sistema de dispersão, como um prisma ou grade de difração que separa a luz emitida pela fonte em seus diferentes comprimentos de onda, uma cubeta

que conterá a amostra, usualmente feita de quartzo, um detector que detectara a luz que não foi absorvida após passar pela amostra e converte a intensidade da luz transmitida em um sinal elétrico e um processador de dados que lê o sinal do detector e os transforma em dados [55, 57].

O equipamento funciona de acordo com a lei de Lambert-Beer (eq. 2.14) que é uma importante relação na química e física que descreve como a intensidade da luz diminui à medida que ela passa através de um material absorvente. Ela é usada principalmente na espectroscopia para determinar a concentração de uma substância em solução.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para esta pesquisa, inicialmente, foi utilizado o endocarpo do coco babaçu que já se encontrava carbonizado disponibilizado pelo Laboratório de Física de Materiais (FISMAT) da UEMA da cidade Caxias-MA. As amostras foram disponibilizadas e separadas em diferentes frascos com tempos, temperaturas e quantidade da massa bem definidas.

Foram separadas três amostras de 40 gramas do carvão vegetal. As medidas foram feitas em uma balança analítica Shimadzu AUY220. As temperaturas utilizadas na queima foram de 111 °C, 246 °C e 277 °C em três tempos distintos de 51, 63 e 97 min. Essas amostras foram preparadas para o processo de ativação física em temperaturas de 300 °C a 700 °C.

Para ativar o material fisicamente, foi utilizado os gases, nitrogênio (N₂) para o pré-tratamento térmico do carvão vegetal, e o gás carbônico (CO₂) para ativação. Para tal, foi necessário a moagem do carvão vegetal empregando-se um pilão de madeira para a quebra do material, seguido da peneiração do mesmo por uma peneira de aço inox 0,6 mm de malha 30. Em seguida foi usado um forno micro-ondas doméstico adaptado com dimensões de 27,5 cm x 48,9 cm x 34,3 cm (altura x comprimento x largura), da Samsung, modelo ME711K/XTC, com frequência de onda 2,45 GHz e potência máxima 800 W. Foram feitas duas aberturas superior e inferior de tamanho circular para colocar o reator de pirólise composto de vidro (tubo de ACTQUARTZO industrial, 99,99% de pureza em SiO₂) com diâmetro interno de 32 mm e externo de 35 mm, medindo 240 mm. Este tudo foi conectado as mangueiras de silicone em tubo, permitindo o fluxo contínuo de gás (entrada e saída). Por fim, na tampa superior onde tem uma saída de escape foi colocado um termopar (par termoelétricos que registra até 1200 °C). Foi conectado ao forno, o hardware datalog para controle de temperatura. Para tanto, foi instalado o software Picolog Recorder, num computador, para registrar e controlar a rampa de temperatura versus tempo, até a estabilização da mesma. Para evitar emissão de grande quantidade de radiação, foram colocadas placas de chumbo e revestimento de alumínio na abertura superior. Para controle de radiação foi utilizado um equipamento de detecção de radiação de micro-ondas portátil (mW/cm²).

A ativação das 40 gramas fora realizada em três temperaturas diferentes, sendo essas: 300 °C, 500 °C e 700 °C. A queima foi feita ao longo de 40 minutos sob um fluxo de gás carbônico de 1 L/min. Após a queima as amostras foram entregues para serem caracterizadas via espectroscopia Raman por meio de um espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution

(HORIBA) abrangendo a faixa de 0 a 4000 cm^{-1} para a análise das bandas correspondentes desejadas vistas em torno de 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} .

Escolhida a melhor amostra após a caracterização, foi separado 1 grama do material para a ativação química, na qual foi misturado 4 gramas de KOH (hidróxido de potássio) triturado em forma de pó em um saco plástico segundos antes da adição ao material produzido devido às propriedades higroscópicas do KOH.

Logo depois a mistura foi colocada em um cadinho de cerâmica envolvido por lã cerâmica para evitar o contato do oxigênio no sistema durante o processo feito no micro-ondas. Para esse passo de ativação química, o micro-ondas foi configurado para $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para um período de 60 min, fazendo o uso de carvão ativado comercial por cima da lã para manter a temperatura na área desejada.

Após a ativação química, o processo resultou na liberação de íons potássio (K^+) e hidrogênio (3 H_2), o que leva à formação de carbonato de potássio ($2\text{ K}_2\text{CO}_3$). Em uma etapa subsequente, o carbonato de potássio reage com óxido de silício (SiO_2), produzindo silicato de potássio (K_2SiO_3), além de liberar oxigênio (O_2) e carbono (C). Na fase final, ao adicionar água destilada à mistura contendo o silicato de potássio e carbono, o silicato é removido através de filtração, restando apenas o carbono ativado.

Passado o tempo da ativação, a amostra é deixada descansando em temperatura ambiente por 24h antes de retirá-la do micro-ondas e dissolvê-la em 100 ml de água destilada e colocá-la em um agitador magnético por 5 horas em temperatura ambiente.

Após as 5 horas de agitação, é realizado a medição do pH da solução (13, uma solução básica devido à presença do KOH) e se segue um processo de filtração a vácuo realizado 6 vezes com o intuito de descer o pH da solução para 7. Seguindo para o próximo passo, a amostra foi seca a uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24h em uma estufa para a obtenção do pó seco.

A seguir, a amostra foi submetida para outra caracterização via espectroscopia Raman da UFPI e posteriormente, junto ao carvão vegetal e carvão ativado fisicamente, a espectrofotometria UV-Vis para obtenção da absorvância. As medidas foram realizadas em amplo espectro de 200 a 800 nm com um passo de 2 nm/s, por meio da reflectância difusa, a qual foi convertida em absorvância. O equipamento UV-VIS utilizado foi da marca SHIMADZU de modelo UV-1800 do IFPI. Inicialmente, 0,01 g de azul de metileno foi diluído em 1 L de água destilada para servir como solução a ser adsorvida. Com a solução preparada, 0,1 g do produto fora dissolvido em 50 ml da solução de azul de metileno e posteriormente

colocado em uma mesa agitadora (TE-100-Tecnal) por 10 minutos. Mediante aos resultados da análise do produto após a ativação química, foi realizado uma nova análise, com a adição de mais 100ml de azul de metileno, para um total de 150ml, por um período adicional de 15 minutos.

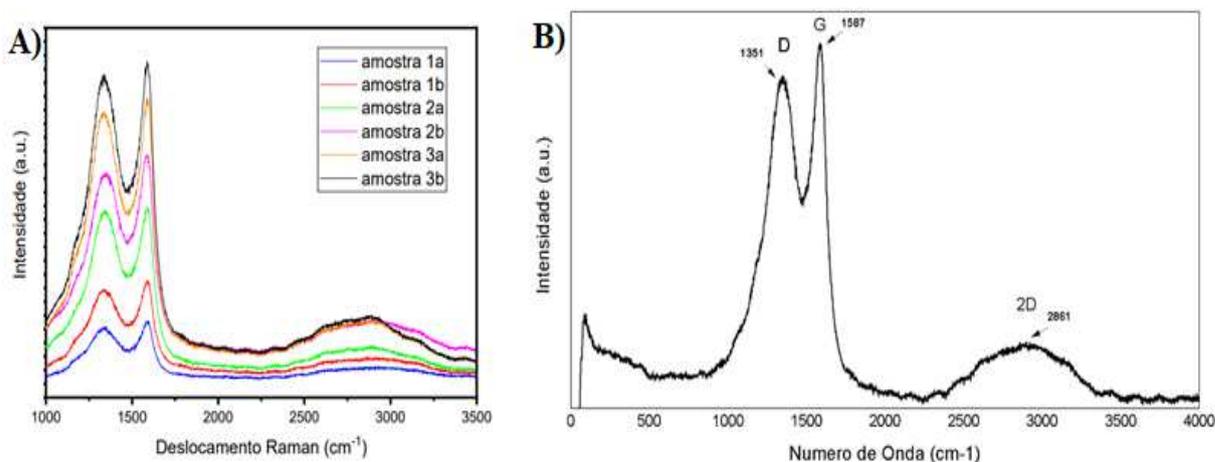
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Material resultante

Como descrito anteriormente, uma porção desse carvão foi separada para a ativação física, realizada ao longo de 40 minutos em um forno de micro-ondas, sob um fluxo de gás carbônico de 1 L/min. Embora o forno tenha sido configurado para atingir temperaturas específicas, foi observado pelos gráficos que a temperatura máxima alcançada em todas as temperaturas variou em um intervalo de 100 °C acima do desejado. Isso se deve ao fato de que o forno utilizado se trata de um forno experimental, e que pode haver diferença entre a temperatura configurada e a máxima atingida.

Após a remoção da amostra, constatou-se que a perda de massa durante esse processo não foi tão significativa quanto o esperado, uma vez que a temperatura aumentou mais do que a temperatura configurada. Apenas 20,8% da massa total foi perdida durante a ativação física. Durante a etapa de moagem, a perda foi aproximadamente similar. No entanto, foi possível obter apenas 4,2220 g de pó de carvão com a espessura adequada para a ativação química devido ao processo manual. Os gráficos na Figura 11 são os resultados da caracterização Raman após a ativação física. Comparando com os resultados das literaturas [61, 62] foi possível concluir que após a ativação física observaram-se indícios de modos de vibração do óxido de grafeno.

Figura 11 - Espectroscopia Raman das amostras de carvão ativado fisicamente
Legenda: A) Espectroscopia de todas as amostras. B) Espectroscopia da amostra 3



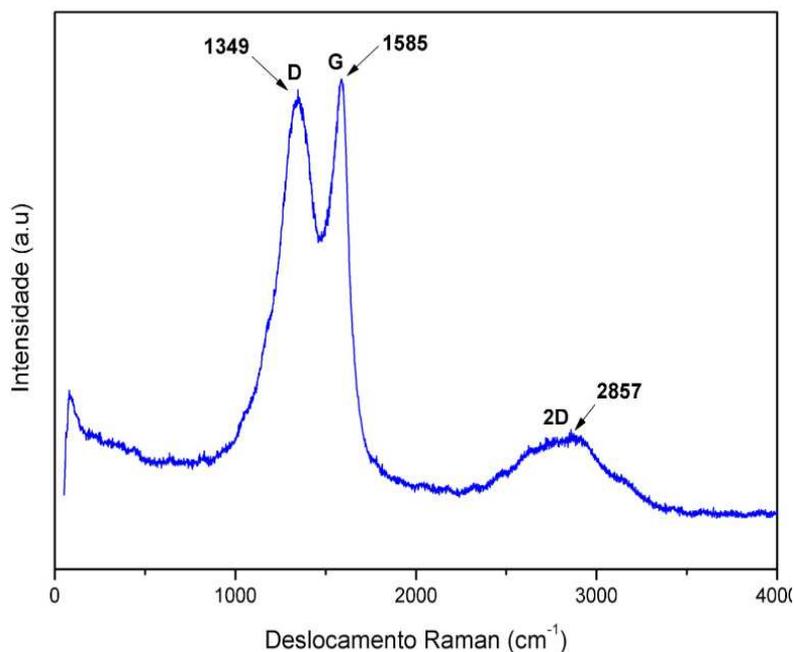
Fonte: Próprio autor, 2024

Depois do processo de ativação química, a amostra, que inicialmente estava em pó, transformou-se em um sólido esponjoso, aumentando seu volume em quase 50% do volume inicial e adquirindo uma coloração mais escura. O aumento de volume e a mudança na textura indicando um aumento na porosidade.

Após 5 horas de agitação magnética da amostra diluída em água, seguidas por 12 filtragens a vácuo, a amostra foi submetida à medição de pH. Com base na literatura, esperava-se que o pH diminuísse para 7, porém, o pHmetro utilizado se encontrava desregulado, indicando o pH 8.2 como neutro. Após as 6 filtragens a amostra foi capaz de chegar a esse valor, variando entre 8 e 9.

Já o gráfico da Figura 12 é resultado de uma caracterização Raman após a ativação química, caracterizando a amostra como óxido de grafeno reduzido, segunda a literatura [61].

Figura 12 - Espectroscopia Raman da ativação química



Fonte: Próprio autor, 2024

A leitura foi realizada 2 vezes para cada amostra de ativação física (Figura 11 A) utilizando um laser de comprimento de onda de 532 nm, abrangendo a faixa espectral de 0 a 4000 cm^{-1} . Nessa análise foi possível observar a presença das bandas D, G e 2D presentes em materiais a base de grafeno, localizados na faixa de 1350 cm^{-1} (D), 1580 cm^{-1} (G) e 2700 cm^{-1} (2D). A presença dessas bandas fora mais evidente nas amostras ativadas nas temperaturas mais altas (700 $^{\circ}\text{C}$), como pode ser visto no Raman das amostras 3a e 3b na Figura 11 (A).

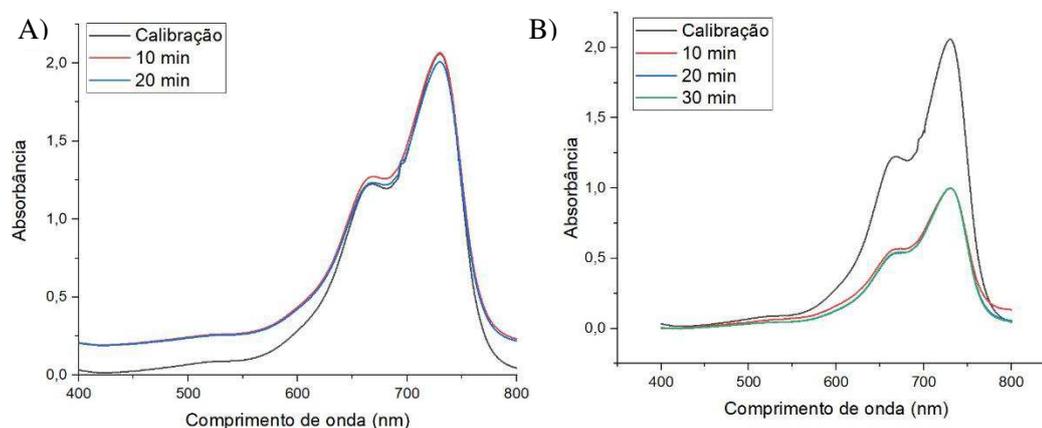
O espectro da Figura 11 (B) mostra a presença de grafeno através do pico 2D, banda 2861, porém, seu tamanho diminuto expressa a oxidação do material e das suas múltiplas camadas, contraria a estrutura cristalina do grafeno formada apenas por ligações C-C e uma única camada. Resultado semelhante foi encontrado por G Surekha *et al.* [62] fazendo uso de lâminas de grafite oxidadas e esfoliadas para a produção de óxido de grafeno (GO). A segunda leitura (Figura 12) realizada após a ativação química, expressa uma transformação semelhante do óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido, resultado da redução dos grupos funcionais oxidados, gerando um material com características de ambos; grafeno e oxido de grafeno. Isso pode ser justificado pela evidência da relação da intensidade das bandas D e G estarem próximas de 1 e uma banda 2D mais expressiva, características observáveis do oxido de grafeno reduzido na espectroscopia Raman [37, 44, 50].

5.2 Espectroscopia UV-Vis

As análises por UV-Vis do carvão vegetal e ativado fisicamente em 10 e 20 min são mostrados na Figura 13 (A). É possível perceber uma redução da concentração do corante azul de metileno no comprimento de onda de 700 nanômetro.

Figura 13 - Espectroscopia UV-Vis

Legenda: A) UV-Vis do carvão vegetal. B) UV-Vis do carvão ativado fisicamente



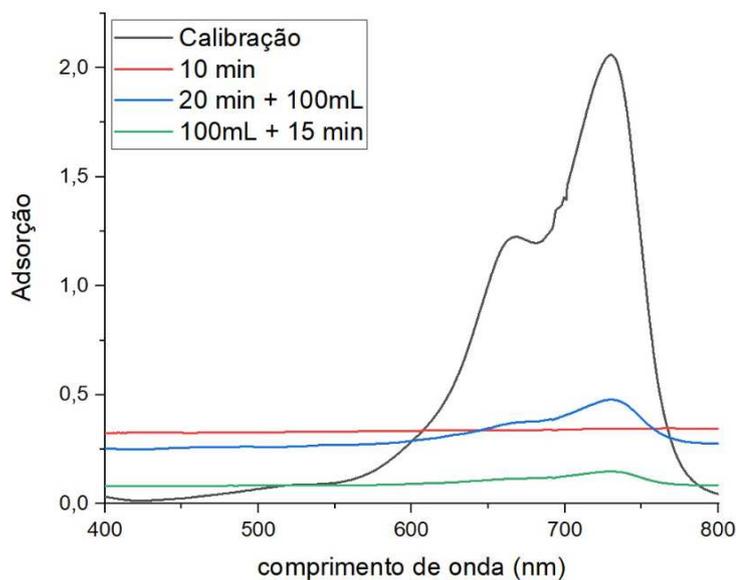
Fonte: Próprio autor, 2024

Na Figura 13 (B) é possível observar com maior clareza a calibração do azul de metileno (0,01g diluído em 1L de água destilada) em cor preta e logo abaixo, nas cores azul, vermelho e verde, o índice de absorbância do carvão vegetal e ativado fisicamente (0,1g do produto) em 10 minutos, indicando uma diminuição de 2,0623 (valor do pico da calibração) para 2,0067 no carvão vegetal e 0,9965 para o carvão ativado fisicamente. Isso corresponde,

respectivamente, a uma adsorção de aproximadamente 2,70% e 51,68% do azul de metileno. Em 20 minutos as amostras não sofreram alterações significativas.

Já na Figura 14, é possível observar que nas amostras ativadas quimicamente é possível observar que quase todo o azul de metileno (linha vermelha, 10 minutos) foi adsorvido. Mesmo o teste sendo refeito com a adição da primeira solução de azul de metileno, mais concentrado que a primeira (adição de 100ml de solução), em 15 minutos quase todo o azul de metileno fora removido novamente, reduzindo o pico a 0,148 para uma redução total de 92,82% da solução concentrada, conforme o resultado obtido pelo Raman. Isso indica a produção de um material a base de grafeno oxidado, semelhante aos resultados alcançados por F Arias Arias *et al.* [30].

Figura 14 - Espectroscopia UV-Vis do carvão ativado quimicamente



Fonte: Próprio autor, 2024

6 CONCLUSÃO

Com esse estudo da preparação e ativação do carvão vegetal obtido a partir do endocarpo do coco babaçu, a eficácia dos métodos aplicados, podem ser mensurados. Isso resultou na obtenção de materiais com propriedades adequadas para aplicações na obtenção de grafeno e materiais à sua base. O uso do micro-ondas modificado, demonstrou ser um caminho viável para a síntese de grafeno. A ativação física do carvão vegetal, realizada em forno de micro-ondas sob diferentes condições de temperatura, apresentou que queimas em temperaturas altas geram materiais com maior concentração de carbono, e diferente de outros métodos não gera tanta perda em forma de cinzas.

Durante a ativação química a caracterização por espectroscopia Raman confirmou, com base nas literaturas investigadas, a conversão do material em óxido de grafeno reduzido, devido à presença de bandas características do grafeno e a oxidação parcial do material, tornando-o adequado para aplicações que exigem materiais com alta área superficial e reatividade química.

Além disso, a análise por espectroscopia UV-Vis revelou uma notável capacidade do material ativado quimicamente em remover substâncias (solução de azul de metileno) do meio aquoso. As amostras foram capazes de absorver completamente o corante, mesmo em soluções mais concentradas, corroborando os resultados obtidos na caracterização Raman e confirmando a formação de um material com características adsorventes superiores. Comparando com o trabalho de Jailson *et al.* [2], que conseguiu uma remoção de 68% da solução com carvão a partir da casca de arroz ativado fisicamente, percebe-se que o material adquirido por essa linha provou ser superior em questão da sua adsorção após a ativação química, com potencial de alcançar adsorção total em condições ideais.

Esses resultados indicam que o carvão ativado obtido a partir do coco babaçu, especialmente após a ativação química, possui um potencial significativo para aplicações em processos de purificação de água, tratamento de efluentes e outras áreas que demandam materiais com alta capacidade de adsorção e como precursor viável para a síntese de grafeno através do óxido de grafeno. A eficiência dos métodos empregados e a qualidade do material produzido abrem caminho para futuras pesquisas voltadas à otimização dos parâmetros de ativação e à exploração de novas aplicações industriais para esse tipo de material.

REFERÊNCIA

- [1] SILVA, Jailson dos Santos et al. Produção de carvão ativado da casca do babaçu e sua eficiência no tratamento de água para o consumo humano. *In: ENGENHARIA FLORESTAL: DESAFIOS, LIMITES E POTENCIALIDADE*. Editora Científica Digital, 2020. p. 654-685.
- [2] SILVA, Jailson dos Santos. **Preparação de carvão ativado usando casca de arroz em um forno micro-ondas modificado**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.
- [3] SAFIAN, Muhammad Taqi-uddeen; HARON, Umirah Syafiqah; IBRAHIM, MN Mohamad. A review on bio-based graphene derived from biomass wastes. *BioResources*, v. 15, n. 4, p. 9756, 2020.
- [4] ELS, Pedro Paulo Dunice Van. **REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E O USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE**. 2020. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, 2020.
- [5] FURTADO, J.B.M. et al. Caracterização química da fibra do caule da palmeira de babaçu natural e após tratamento. *Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada*, v. 5, n. 3, p. 56-64, 2020.
- [6] COSTA, Rubens S. et al. Carbon-dots from babassu coconut (*Orbignya speciosa*) biomass: synthesis, characterization, and toxicity to *Daphnia magna*. *Carbon Trends*, v. 5, p. 100133, 2021.
- [7] LOPES, Ilmar Alves et al. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. *Carbohydrate polymers*, v. 234, p. 115747, 2020.
- [8] RIBEIRO, Juliano Souza et al. CARVÃO ATIVADO A BASE LIGNINA EXTRAÍDA DE RESÍDUOS CERVEJEIROS. *Revista Ifes Ciência*, v. 7, n. 1, p. 01-07, 2021.
- [9] SILVA, Wanderson S. et al. **Production of an Efficient Magnetic Adsorbent From Babassu Coconut Endocarp and Ni Particles for Easy Dye Removal From Mimetic Contaminated Effluents**. 2021.
- [10] VIDAL, Enaile Sininger Fulgencio; MANGUEIRA, Eduarda Cristina. **Carvão-AÇU: Bioenergia a partir da moinha do endocarpo do coco babaçu (ATTALEA SPECIOSA) junto a reserva extrativista do Ciriaco/MA - ICMBIO**. 2022.
- [11] FANSLAU, Pedro Henrique. **Pirólise como rota tecnológica para aproveitamento energético de biomassas: preparo, produção e caracterização de bioóleo de babaçu (*Orbignya phalerata* Martius)**. 2021.
- [12] NOGUEIRA, Geraldo Daniel Ribeiro et al. **Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* DC): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação**. 2020.

- [13] OSTAPIV, Fabiano; OSTAPIV, Gabriel; OSTAPIV, Lucas de Krishna. **INOVAÇÃO FRUGAL NO DESENVOLVIMENTO DE FORNOS DE BAIXA CAPACIDADE PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO DE BAMBU**. 2021.
- [14] SANTOS, Paulo Henrique Melo et al. **Análise técnico-econômica do aproveitamento dos gases residuais da carbonização contínua de madeira para a geração de eletricidade**. 2023.
- [15] PATEL, Himanshu. Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 16895, 2020.
- [16] GUO, Jian et al. Preparation and characterization of nanoporous activated carbon derived from prawn shell and its application for removal of heavy metal ions. **Materials**, v. 12, n. 2, p. 241, 2019.
- [17] BARI, Md Niamul et al. Production of Activated Carbon From Rice Husk and Its Proximate Analysis. **Journal of Engineering Science**, v. 13, n. 1, p. 105-112, 2022.
- [18] ASHTAPUTREY, P. D.; ASHTAPUTREY, S. D. Preparation and characterization of activated charcoal derived from wood apple fruit shell. **J. Sci. Res**, v. 64, n. 01, p. 236-240, 2020.
- [19] YI, Hyeonseok et al. Pressurized physical activation: A simple production method for activated carbon with a highly developed pore structure. **Carbon**, v. 183, p. 735-742, 2021.
- [20] SUJIONO, Eko Hadi et al. Fabrication and characterization of coconut shell activated carbon using variation chemical activation for wastewater treatment application. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100291, 2022.
- [21] ISLAM, M. Nurul et al. Synthesis and characterization of activated carbon prepared from jute stick charcoal for industrial uses. **Scholars International Journal of Chemistry and Material Sciences**, v. 5, n. 3, p. 33-39, 2022.
- [22] COLOMBA, Anastasia; BERRUTI, Franco; BRIENS, Cedric. Model for the physical activation of biochar to activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, p. 105769, 2022.
- [23] COLOMBA, Anastasia; BERRUTI, Franco; BRIENS, Cedric. Model for the physical activation of biochar to activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, p. 105769, 2022.
- [24] NOGUEIRA, Jocielle Cristine Alves et al. **Obtenção da energia de ativação, a partir da Equação de Arrhenius, envolvida na degradação térmica e catalítica da biomassa *Passiflora edulis***. 2024.

- [25] JUNIOR, Jader Lugon et al. Análise do Problema de Advecção e Difusão Bimodal Unidimensional. **TEMA (São Carlos)**, v. 21, p. 287-298, 2020.
- [26] MOHAN, Velram Balaji; JAYARAMAN, Krishnan; BHATTACHARYYA, Debes. Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene materials: a comparison to their structural regularity and electrical properties. **Solid State Communications**, v. 320, p. 114004, 2020.
- [27] ZHANG, Li et al. Synthesis and characterization of different activated biochar catalysts for removal of biomass pyrolysis tar. **Energy**, v. 232, p. 120927, 2021.
- [28] GAO, Yuan et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. **Science of the Total Environment**, v. 746, p. 141094, 2020.
- [29] HAN, Qiaoning et al. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. **Powder Technology**, v. 366, p. 239-248, 2020.
- [30] ARIAS, Fabian Arias et al. The adsorption of methylene blue on eco-friendly reduced graphene oxide. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 681, 2020.
- [31] FOONG, Shin Ying et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124401, 2020.
- [32] AKHIL, Dilipkumar et al. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 2261-2297, 2021.
- [33] SAKHIYA, Anil Kumar; ANAND, Abhijeet; KAUSHAL, Priyanka. Production, activation, and applications of biochar in recent times. **Biochar**, v. 2, p. 253-285, 2020.
- [34] AHMAD, Abdulbari A.; AL-RAGGAD, Marwan; SHAREEF, Noama. Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: a review. **Carbon Letters**, v. 31, n. 5, p. 957-971, 2021.
- [35] IDRIS, Siti Shawalliah et al. Sustainable Green Charcoal Briquette from Food Waste via Microwave Pyrolysis Technique: Influence of Type and Concentration of Binders on Chemical and Physical Characteristics. **International Journal of Renewable Energy Development**, v. 10, n. 3, 2021.
- [36] YU, Wang et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC advances**, v. 10, n. 26, p. 15328-15345, 2020.
- [37] MBAYACHI, Vestince B. et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100163, 2021.

- [38] LI, Chen et al. The development trend of graphene derivatives. **Journal of Electronic Materials**, v. 51, n. 8, p. 4107-4114, 2022.
- [39] MADURANI, Kartika A. et al. Progress in graphene synthesis and its application: history, challenge and the future outlook for research and industry. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 9, n. 9, p. 093013, 2020.
- [40] HASSANI, S. Sadegh; DARAEI, M.; RASHIDI, A. Application of graphene-(polymer and ceramic) nano-composite in oil and gas industry. **Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology**, p. 1095-1122, 2021.
- [41] IKRAM, Rabia; JAN, Badrul Mohamed; AHMAD, Waqas. Advances in synthesis of graphene derivatives using industrial wastes precursors; prospects and challenges. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 15924-15951, 2020.
- [42] ZARE, Pariya et al. Graphene oxide: opportunities and challenges in biomedicine. **Nanomaterials**, v. 11, n. 5, p. 1083, 2021.
- [43] BURDANOVA, Maria G. et al. Applications of pristine and functionalized carbon nanotubes, graphene, and graphene nanoribbons in biomedicine. **Nanomaterials**, v. 11, n. 11, p. 3020, 2021.
- [44] RAZAQ, Aamir et al. Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 1012, 2022.
- [45] MALLICK, Arindam et al. Wannier-Stark flatbands in Bravais lattices. **Physical Review Research**, v. 3, n. 1, p. 013174, 2021.
- [46] SEGUNDO, JEDV; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e aplicações potenciais em sistemas energéticos. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 11, não. 2 P. 54-57, 2016.
- [47] DE JESUS, Karla Acemano; FREIRE, Estevão; GUIMARÃES, Maria José OC. Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas. **Departamento de Processo Orgânicos**, v. 737, pág. 14-19, 2012.
- [48] DE OLIVEIRA PARREIRAS, Sofia. **Estudo da estrutura de nanoilhas de grafeno por microscopia de varredura por tunelamento**. 2017.
- [49] DE MELO RAMOS, Rayff. Produção do grafeno a partir da grafita natural. **Holos**, v. 2, p. 1-12, 2021.
- [50] GONZÁLEZ, Juan Pablo Aguilar; AGUILAR, Ramón Gómez; CERVANTEZ, Gerardo Ortega. **Síntesis, caracterización y comparación de Óxido de grafeno reducido mediante láser pulsado de CO₂ y CVD**.

- [51] MAXIMIANO, Kauan Eduardo Fiola. **Caracterização de grafeno CVD por imageamento em ângulo de Brewster**. 2020.
- [52] BONANDO, Matheus Guitti. **Estudo da redução do óxido de grafeno assistido por laser para aplicações em eletrônica flexível**. 2020.
- [53] SAKATA, SOLANGE K.; JACOVONE, RAYNARA. **Redução do óxido de grafeno via radiação ionizante**. 2022.
- [54] SILVA, D. V. et al. **Síntese de nanoestruturas de grafeno por esfoliação química de grafite para aplicação em eletrodos de supercapacitores**. [s.l.], 2023.
- [55] MARTINS, Caio Lucas Gueiros Pedrosa. **Síntese de grafeno e sua redução pelo método de esfoliação química**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2020
- [56] SILVA, Daniel Vieira da. **Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2023
- [57] SILVA, Pedro de Almeida et al. Síntese e caracterização de grafeno induzido por um Laser de CO₂ utilizando materiais poliméricos comerciais. **Resumos**, 2021.
- [58] LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci et al. **Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores**. [s.l.], 2022.
- [59] RODRIGUES, Lucas da Silva et al. **Avaliação eletroquímica de eletrodos modificados de grafeno induzido à laser para produção de oxigênio**. [s.l.], 2021.
- [60] DE ALMEIDA CARDOSO, Isadora; SUMAIR, Gouveia de Araújo; LANDINI, Liliane. **Apoio no processamento de cargas de agro-resíduos com micro-ondas, para a síntese de óxido de grafeno reduzido**. [s.l.], 2023
- [61] SCARDACI, Vittorio; COMPAGNINI, Giuseppe. **Raman spectroscopy investigation of graphene oxide reduction by laser scribing**. *C*, v. 7, n. 2, p. 48, 2021.
- [62] SUREKHA, G. et al. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2020. p. 012012.