



FLÁVIA DUARTE FARIA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO
GRAFÍTICO A PARTIR DO RESÍDUO TORTA DE CAFÉ**

**LAVRAS – MG
2023**

FLÁVIA DUARTE FARIA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO GRAFÍTICO A PARTIR DO
RESÍDUO TORTA DE CAFÉ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, com área de concentração em Química para obtenção do título de Mestre.

Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Dra. Evanise Penido
Dra. Pricila Maria Batista Chagas
Coorientadoras

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Faria, Flávia Duarte.

Obtenção e caracterização de carbono grafítico a partir do
resíduo torta de café. / Flávia Duarte Faria. - 2023.

60 p. : il.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Coorientador(a): Evanise Penido, Pricila Maria Batista Chagas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Biomassa. 2. Grafitização. 3. Resíduo. I. Magalhães,
Fabiano. II. Penido, Evanise. III. Batista Chagas, Pricila Maria. IV.
Título.

FLÁVIA DUARTE FARIA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO GRAFÍTICO A PARTIR DO
RESÍDUO TORTA DE CAFÉ**

**OBTAINING AND CHARACTERIZING GRAPHIC CARBON FROM COFFEE PIE
WASTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, com área de concentração em Química para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de agosto de 2023.

Dr. Fabiano Magalhães UFLA
Dra. Jenaína Ribeiro Soares UFLA
Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG

Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Dra. Evanise Penido
Dra. Pricila Maria Batista Chagas
Coorientadoras

**LAVRAS – MG
2023**

Dedico aos meus pais, Eliane e Jaime, pelo apoio e incentivo em todas as minhas escolhas. Por sempre acreditarem e me encorajarem a ir em frente. A conquista desta etapa dedico toda a vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ser o meu sustento em todos os momentos e as minhas santinhas de devoção Nossa Senhora Aparecida e Santa Rita de Cássia, por sempre intercederem junto a Deus por mim. Por nunca me deixarem desanimar durante os obstáculos e adversidades durante toda essa trajetória, por fortalecerem a cada dia a minha fé e me manter firme em busca dos meus objetivos.

Agradeço aos meus pais Eliane e Jaime por todo amor, carinho e compreensão. Por serem o meu porto seguro e estarem ao meu lado em todos os momentos. Por sempre me incentivarem a ir em busca dos meus sonhos, abrindo mão muitas vezes dos seus próprios sonhos. A minha vó Nilza, por todo o cuidado e carinho e zelo comigo, por sempre rezar por mim. Minha eterna gratidão a vocês.

Ao meu namorado Luiz Gustavo, por todo amor, paciência e parceria. Por sempre ouvir os meus desabafos nos momentos de tristeza e insegurança durante esse processo de mestrado. Por ser além de namorado, o meu grande amigo e incentivador.

Ao meu orientador professor Fabiano, e também as minhas coorientadoras Pricila e Evanise por todos os ensinamentos, contribuições e apoio no desenvolvimento deste projeto, o meu muito obrigada. Aos colegas do laboratório de inorgânica, pelo apoio e parceria nos experimentos e por todos os momentos vivenciados.

A Universidade Federal de Lavras que me proporcionou muitos conhecimentos, que além de me formar como profissional colaborou muito para o meu crescimento pessoal.

As instituições de fomento, em especial a CAPES, pela bolsa investida e também as universidades parceiras que tiveram um papel importantíssimo no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Uma grande quantidade de resíduos vem sendo gerada anualmente, contribuindo dessa forma para a poluição e a degradação do meio ambiente. Com isso, os resíduos agroindustriais como a casca de café e o café defeituoso vêm sendo estudados como precursores para a produção de produtos de valor agregado, como o carvão ativado, etanol, biogás, dentre outros. Estes também podem ser utilizados como matéria prima na produção de grafite, um material de alto valor agregado. Diante do exposto, nesse trabalho o resíduo denominado torta de café (TC) foi utilizado como precursor para a obtenção de carbono grafite por meio da sua carbonização e tratamento térmico, utilizando como catalisadores o nitrato de ferro (III) e nitrato de níquel (II). O carbono grafite preparado com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ foram tratados termicamente à 800 e 1000 °C, respectivamente por 30 minutos. A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia Raman, Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica (TG/DTG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Por meio da técnica de Raman, foi possível identificar bandas características do carbono grafite para as amostras contendo níquel e ferro, bandas D e G. A razão entre as áreas dos sinais das bandas D/G diminuíram quando a torta de café foi tratada termicamente na presença dos catalisadores, o que indicou a formação de carbono grafite. Porém, a formação de carbono grafite foi mais eficiente, quando o nitrato de níquel foi utilizado como catalisador. Este maior teor (29%) pode estar relacionado não somente ao tipo de catalisador utilizado, mas também com a maior temperatura do tratamento térmico. Nas análises de DRX foi observada linhas de difração bem definidas, atribuídas ao carbono grafítico, principalmente para a amostra contendo níquel. Também foi observada linhas de difração referentes a ferro metálico, carbeto de ferro e níquel metálico, indicando que parte desses metais permaneceram nas amostras após lavagem ácida. Os resultados de DRX também permitiram calcular o grau de grafitização (29%) e número de camadas de grafite formadas (15,78) para a amostra obtida com nitrato de níquel (II). Os resultados das Análises Térmicas verificaram-se as perdas de massa das amostras bem como a maior estabilidade térmica do carbono grafite. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva permitiram observar que não houve alterações significativas na morfologia do material preparado em relação à torta de café carbonizada e também foi observada a presença de partículas de ferro e níquel presentes na superfície das amostras preparadas com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Portanto, os resultados mostraram que foi possível obter carbono grafítico a partir de matérias primas oriundas de resíduos agroindustriais, o que é uma forma de contribuir para a econômica circular e para reduzir a contaminação ambiental.

Palavras-chave: Grafitização catalítica. Biomassa. Caracterização.

ABSTRACT

Large amounts of industrial waste have been generated annually, negatively contributing to the pollution and degradation of the environment. As a result, agro-industrial residues such as coffee husks and defective coffee have been studied as precursors for the production of value-added products, such as activated carbon, ethanol, biogas, among others. These residues can also be used as raw materials for the production of graphite, which shows high added value and applicability. Therefore, in this study, a residue named “coffee pie” (TC) was used as a precursor to obtain graphitic carbon through its carbonization and thermal treatment, using iron nitrate (III) and nickel nitrate (II) as catalysts. The graphitic carbons prepared with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ were thermally treated at 800 and 1000°C, respectively, for 30 minutes in the absence of oxygen, by using N_2 flow. The characterization of the materials was performed by Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The Raman spectra showed bands that are characteristic of graphitic carbon for the samples containing nickel and iron. The ratio between the areas of the signals of the D/G bands decreased when coffee pie was thermally treated in the presence of the catalysts, indicating the formation of graphitic carbon. However, the formation of graphitic carbon was more efficient when nickel nitrate was used as catalyst. This higher content (29%) may be related not only to the type of catalyst used, but also to the higher heat treatment temperature. In the XRD analysis, well-defined diffraction lines were attributed to graphitic carbon, mainly for the sample containing nickel. Diffraction lines related to metallic iron, iron carbide and metallic nickel were also observed. It indicates that part of these metals remained in the samples after acid washing. The XRD results also allowed the calculation of the degree of graphitization (29%) and the number of graphite layers formed (15.78) for the sample obtained with nickel (II) nitrate. Thermal analysis showed the loss of mass of the samples as well as the greater thermal stability of the graphite carbon. SEM-EDS images showed that there were no significant changes in the morphology of the material prepared in relation to the carbonized coffee pie and the presence of iron and nickel particles present on the surface of the samples prepared with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, respectively. Therefore, the results showed that it was possible to obtain graphitic carbon from raw materials derived from agro-industrial waste, which is a way to contribute to circular economy and to reduce environmental contamination.

Keywords: Catalytic graphitization. Biomass. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Evolução da produção de café nacional no período de 2003 a 2021.....	15
Figura 2 - Estrutura do grafite.	18
Figura 3 - Grafeno como base dos alótropos de carbono.	20
Figura 4 - Número de publicações e citações nos últimos dez anos (2013 a 2023) relacionadas ao Grafeno.	22
Figura 5 - Estruturas do Grafite, Grafeno e Óxido de grafeno.	23
Figura 6 - Ligações sigma e ligações pi do grafeno.	23
Figura 7 - Obtenção do grafeno por crescimento epitaxial sobre o substrato de SiC.....	25
Figura 8 - Etapas da esfoliação mecânica do grafeno.	26
Figura 9 - Espectros RAMAN obtidos para as amostras: a) TCC800; b) TCFE800; c) TCC1000 e d) TCNi1000.	37
Figura 10 - Difratogramas de Raios-X das amostras: a) TCC800; b) TCFE800; c) TCC1000 e d) TCNi1000.....	39
Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo para formação do carbono grafite a partir de biomassa e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	41
Figura 12 - Curva TG e DTG para amostra de Café PVA torrado e moído obtido em atmosfera oxidante	43
Figura 13 - Curvas de TG e DTA obtidas para as amostras: a) TCC800; b) TCFE800; c) TCC1000; d) TCNi1000, em atmosfera oxidante	44
Figura 14 - Imagens de MEV das amostras TCC800 e TCFE800 obtidas com diferentes ampliações.	47
Figura 15 - Imagens de EDS/mapeamento obtidas para as amostras TCC800 e TCFE800....	49
Figura 16 - Imagens de MEV para as amostras TCC1000 e TCNi1000, obtidas com diferentes ampliações.	50
Figura 17 - Imagens de EDS e mapeamento das amostras TCC1000 e TCNi1000.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos obtidos para as amostras preparadas.	36
Tabela 2 - Valores de ID/IG calculados pelas áreas dos sinais.	38
Tabela 3 - Valores de 2θ , tamanho de cristalito, parâmetro de rede, graus de grafitação e número de planos de carbono obtidos para a amostra TCNi1000 e grafite comercial.	42
Tabela 4 - Perda de massa das amostras	46
Tabela 5 - Composição química semi-quantitativa obtida por EDS para as amostras TCC800, TCC1000, TCFE800 e TCNi1000.	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo de artigos para síntese e obtenção de carbono grafite a partir de resíduos agroindustriais.	28
--	----

LISTA DE SIGLAS

CVD	Deposição química da fase vapor
DRX	Difração de Raio-X
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ODS	Objetivo Desenvolvimento Sustentável
PVA	Preto Verde Ardido
TC	Torta de café
TCC800	Torta de café carbonizada a 800°C
TCC1000	Torta de café carbonizada a 1000°C
TCFe800	Torta de café com Ferro carbonizada a 800°C
TCNi1000	Torta de café com Níquel carbonizada a 1000°C
OG	Óxido de grafeno
VPB	Valor bruto da produção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVO	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Café e seus subprodutos.....	15
3.2 Carbono Grafite	16
3.3 Grafeno	19
3.4 Rotas para obtenção de Grafeno	24
3.4.1 Deposição Química da Fase Vapor (CVD).....	24
3.4.2 Crescimento de Grafeno Epitaxial em SiC	25
3.4.3 Esfoliação Química	25
3.4.4 Esfoliação Mecânica	26
3.5 Resíduos agroindustriais e Biomassa como precursores do carbono grafite.	27
4 METODOLOGIA.....	31
4.1 Sínteses dos Materiais.....	31
4.1.1 Obtenção do Carbono Grafite	31
4.1.3 Caracterização das amostras	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Espectroscopia Raman	36
5.2 Difração de raios-X (DRX).....	39
5.3 Análise Térmogravimétrica	43
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	46
6 CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

O café é um dos alimentos produzidos em maior quantidade no Brasil, sendo um dos responsáveis por movimentar a economia do país. A produção de café em nível nacional, no ano de 2021 foi de aproximadamente 47,7 milhões de sacas, e de acordo com o Ministério da Agricultura, o Valor Bruto da Produção (VPB), movimentou cerca de 36,9 bilhões de reais. Os estados de Minas Gerais e Espírito Santo são considerados os maiores produtores do Brasil, sendo os responsáveis por produzir 75% de todo café nacional (CONAB, 2021).

Dessa forma, uma grande quantidade de resíduos é gerada após a colheita e o beneficiamento do produto pelo setor cafeeiro. Sendo assim, alguns produtos podem ser obtidos a partir desses resíduos, e serem utilizados com diferentes finalidades como, ração para animais, combustível, biodiesel, adubo orgânico, carvão entre outros (DURÁN *et al.*, 2017).

A busca por formas de tratamento e reaproveitamento dos resíduos vem ganhando destaque. (FERREIRA, 2019). Com isso, o desenvolvimento de metodologias que utilizam recursos e fontes renováveis tem se tornado um desafio para os pesquisadores. Os resíduos agroindustriais como cascas de castanha, de arroz, de café, bambu, bagaço de cana de açúcar, café defeituoso, entre outros, tem sido estudado como precursores para produção de diferentes produtos de valor agregado, tais como carvão ativado, biocarvão, etanol, biogás, fornecimento de energia, dentre outros (AKHAVAN *et al.*, 2014; LERMEN *et al.*, 2021).

Uma possível aplicação para resíduos agroindustriais é utilizá-los como matéria prima para produção de grafite, importante precursor do grafeno. Este último possui propriedades específicas tais como: alta resistência e condutividade elétrica, flexibilidade e leveza, o que o torna um material promissor para ser utilizado no setor das indústrias tecnológicas, construção civil, eletrônica, medicina, entre outras aplicações (NASCIMENTO, 2020).

A obtenção de grafeno a partir do grafite de alta pureza possui alto custo devido ao elevado preço deste último. Com isso, diferentes metodologias vêm sendo estudadas a fim de utilizar diferentes tipos de resíduos para obter materiais carbonáceos, de forma mais viável Econômica e Ambientalmente (AKHAVAN *et al.*, 2014). Desta forma, obter grafite a partir de biomassa residual é de extrema importância, pois contribui para a economia circular, reduz custos e converge com alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, como: Consumo e Produção Responsáveis e Energia Limpa e Acessível (ONU, 2018).

Diante do exposto, neste trabalho o resíduo, torta de café, gerado no processo de extração de xarope de grãos defeituosos de café, pelo grupo de pesquisa da Professora Maria

das Graças Cardoso (DQI/UFLA), será utilizado como precursor para obtenção de carbono grafite por meio da sua carbonização e tratamento térmico na presença de catalisador. Os materiais obtidos serão caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia Raman, análise térmica (TG/DTG, DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é obter carbono grafítico utilizando dois catalisadores a partir do resíduo da torta de café, gerado em processo de extração do xarope de grãos defeituosos de café e posterior caracterização.

2.2 Objetivos Específicos

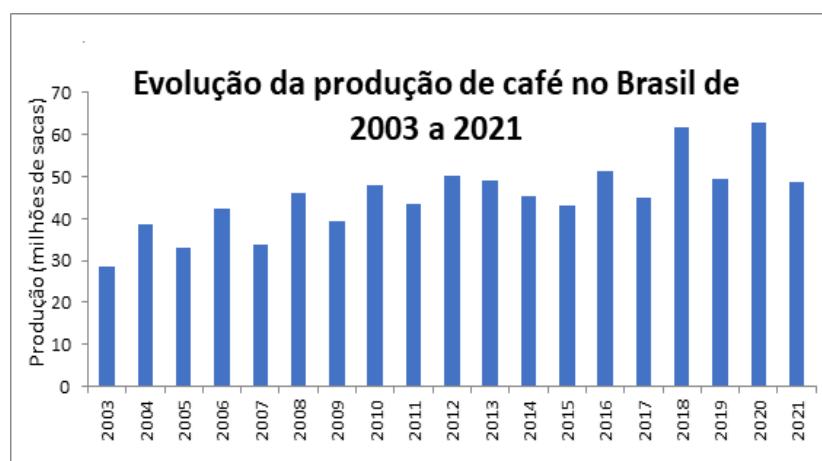
- Pirolisar o resíduo torta de café;
- Testar os reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ como catalisadores para grafitizar o carvão obtido pela pirólise da torta de café;
- Estudar o efeito da temperatura (800 e 1000°C), obter a amostra óxido de grafeno;
- Caracterizar os materiais por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectroscopia Raman e análise térmica (TG, DTG).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Café e seus subprodutos

O café é considerado uma das commodities agrícolas mais importantes do mundo e a sua produção, vem aumentando anualmente (BLINOVÁ *et al.*, 2017). No Brasil a produção de café no ano de 2021, foi de aproximadamente 47,7 milhões de sacas, movimentando cerca de 36,9 bilhões de reais. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o estado de Minas Gerais é um dos estados que produz a maior quantidade de café por ano, sendo que em 2021 a produção foi de 21,45 milhões de sacas. Ou seja, o estado foi o responsável por fornecer 46% da safra de todo o país, sendo a maior parte café do tipo arábica (CONAB, 2021). A Figura 1 apresenta a evolução da produção de café nacional no período de 2003 a 2021.

Figura 1- Evolução da produção de café nacional no período de 2003 a 2021.



Fonte: CONAB (2021).

É possível notar certo avanço na produção de café, durante os últimos dezoito anos. Apesar de o café ser um produto com bienalidade, onde a safra pode se alterar anualmente, se a safra apresenta maior produtividade em um ano, conseqüentemente essa terá menor produtividade no ano seguinte (CONAB, 2021).

Com isso, após a colheita e o beneficiamento do café, são gerados alguns tipos de resíduos, podendo esses serem obtidos por meio dos processamentos de via úmida ou seca. No processamento por via úmida, é feita a lavagem e a despolpa dos frutos de café, sendo assim realizada uma separação dos grãos de acordo com o seu grau de maturação. Já o

processamento por via seca, consiste na secagem dos grãos logo após a colheita em locais como terreiros abertos ou até mesmo em secador mecânico (DURÁN *et al.*, 2017).

Dessa forma alguns resíduos como, a polpa ou mucilagem (mesocarpo), a casca (epicarpo), o pergaminho (endocarpo) e a película prateada (espermoderma), são exemplos de resíduos sólidos produzidos após o beneficiamento do café. Sendo a casca e a polpa consideradas de grande importância (BRUM, 2007).

Segundo Miranda *et al.* (2018), a quantidade de resíduos gerados a cada safra, após as etapas iniciais de beneficiamento do café, é proporcional a produção de grãos. No entanto, esses resíduos podem causar sérios danos ao meio ambiente, principalmente os resíduos de via úmida que podem apresentar em sua composição compostos como cafeína, tanino e polifenóis, podendo afetar principalmente a vida aquática. Assim, a busca por metodologias de tratamento e reaproveitamento desses resíduos tem se tornado objeto de vários estudos (DURÁN *et al.*, 2017).

Atualmente, os subprodutos do café são reaproveitados e utilizados com diferentes finalidades, como por exemplo, a casca e a polpa são transformadas em fertilizantes, ração animal, combustíveis, adsorventes, entre outros (ESQUIVEL, JIMÉNEZ, 2012).

Além dos subprodutos já citados, outro derivado do café que vem sendo estudado são os grãos defeituosos, preto, verde, ardido (PVA). Esses correspondem a aproximadamente 20% da produção total de café e podem ser decorrentes do tipo de colheita e processamento dos grãos. Uma alternativa para minimizar as perdas causadas pelos defeitos é utilizar esses grãos, como matéria prima para o desenvolvimento de produtos de valor agregado, como o carvão ativado (RAMOS *et al.*, 2009).

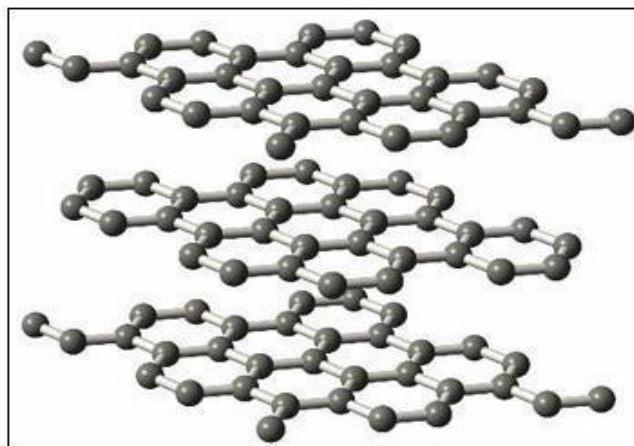
Com isso, uma possibilidade de reaproveitar os grãos (PVA), é utilizá-los como matéria prima para a obtenção de carvão ativado, grafite ou até mesmo para extração de óleos essenciais e xarope, conforme o grupo de pesquisa da Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso tem realizado. Sendo assim, neste trabalho o resíduo gerado após a extração do xarope dos grãos de café PVA, serão utilizados como matéria prima para obtenção de carbono grafite.

3.2 Carbono Grafite

O grafite é um composto que contém na sua estrutura muitas camadas de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Nessas camadas denominadas de grafeno, ocorre a ligação de um átomo de carbono a outros três átomos, gerando assim um arranjo planar de hexágonos.

Esses átomos são ligados através das forças de interações de van der Waals (GEIM, 2009). A Figura 2 apresenta a estrutura do grafite e o empilhamento dos planos.

Figura 2 - Estrutura do grafite.



Fonte: LQES (2016).

O grafite pode ter origem natural e sintética, contendo uma estrutura cristalina semelhante, portanto apresenta diferentes tamanhos de cristalito com alternadas propriedades físicas e químicas que devem estar relacionadas às impurezas presentes (SOUZA, 2014).

O mineral grafite de alta pureza é raramente encontrado na natureza, pois normalmente possui impurezas (10 a 20%) na sua composição (SAMPAIO *et al.*, 2005). Outra atribuição para o grafite natural é que ele pode ser classificado em três classes sendo elas: grafite amorfo, grafite em flocos cristalinos (flake) e grafite em veios cristalinos (lump). O grafite amorfo contém em sua composição aproximadamente 60 a 85% de carbono é o mais abundante na natureza, e pode ser obtido pelo metamorfismo termal do carvão, apresenta textura maciça, com cristalinidade que somente pode ser vista por meio de um microscópio. Já o grafite em flocos cristalinos ou (flake) é composto de 85 a 90% de carbono, ocorre nos leitos de rochas metamórficas, apresenta alta condutividade.

O grafite em veios cristalinos (lump) é composto de (90 a 96%) de carbono, é a forma mais rara, considerado altamente cristalino (LOBATO, 2009). Já o grafite sintético pode ser produzido em laboratórios em condições de elevadas temperaturas e pressão, é caracterizado por sua alta pureza e por apresentar baixa cristalinidade quando comparada a grafite natural (SATURNINO, 2019). Trabalhos da literatura relatam a obtenção de grafite a partir de diferentes materiais, tais como resíduos agroindustriais (bagaço, folhas, cascas, madeira, restos de frutas, fibra de coco, esterco, osso, etc) e industriais (fuligens, alcatrão, aglomerados de madeira - MDF) entre outros (MARTIN *et al.*, 2019; AKHAVAN *et al.*, 2014).

O processo muito estudado para sua obtenção se baseia no tratamento térmico da biomassa impregnada com diferentes catalizadores como nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de níquel II ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), e cloreto de ferro (FeCl_3), a altas temperaturas (900 a 1300 °C) em atmosfera inerte (XIA *et al.*, 2021; MARTIN *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018).

Muitos trabalhos investigam a eficiência do processo variando as seguintes condições experimentais: tipo e quantidade de catalisador, tipo de biomassa, temperatura, tempo de reação e rampa de aquecimento. Esses trabalhos mostram que altas temperaturas favorecem a formação do carbono grafite e a rampa de aquecimento também é fator importante (KAMAL, 2020; DESTYORINI *et al.*, 2021a).

O grafite sintético é característico por apresentar um elevado nível de pureza e baixa cristalinidade, se comparado ao grafite natural. O grafite sintético pode ser classificado em primário, secundário e fibroso, sendo o primário constituído basicamente de carbono puro, podendo ser obtido por meio da grafitação do coque de petróleo, que é composto de 95% de carbono. O secundário pode ser obtido por meio do tratamento térmico do coque de petróleo, esse tipo apresenta característica similar ao grafite natural, como a grau de pureza. Enquanto a fibrosa é produzida através da pirólise de piche, fibra ou até mesmo alguma matéria prima que contenha carbono fibroso. Algumas das características que o grafite sintético apresenta são, maior porosidade, maior resistência elétrica e menor densidade (CARVALHO, 2020).

O grafite vem sendo empregado para diversos fins como na síntese e preparação de grafeno, óxido de grafeno e também vem sendo utilizado como suporte de catalisadores (Ni-Cu, Fe_3O_4) para diferentes reações, tais como a produção de hidrogênio e degradação de compostos orgânicos por reação foto-Fenton (FAROLDI *et al.*, 2022; GRASSI *et al.*, 2019).

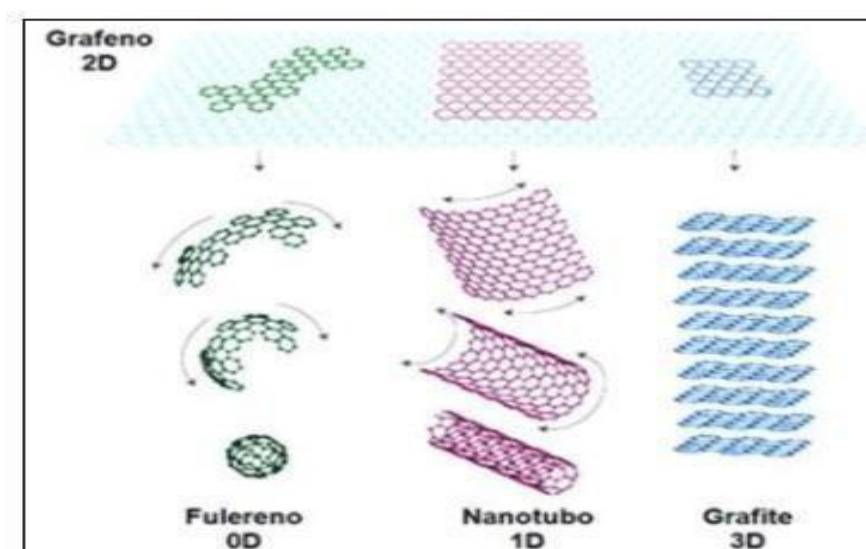
3.3 Grafeno

Os estudos e pesquisas sobre o grafeno tiveram início por volta de 1947, porém foi a partir de 2004 na Universidade de Manchester, que Andre Geim e Konstantin Novoselov, descobriram de forma prática o grafeno. Pelo processo de esfoliação química, eles promoveram o desgaste da folha de grafite utilizando fita adesiva, as camadas de átomos foram então isoladas e posteriormente observadas (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Fato esse que levou os autores a conquistarem o prêmio Nobel de física em 2010. Apesar desse processo ser visto como um método de fácil execução, não é considerado uma forma viável para a produção em grande escala, o que levou pesquisadores a buscar outras formas de obtenção (SOUZA, 2019; SANTOS, 2019).

O grafeno é constituído por uma folha plana com átomos de carbono, que apresentam ligações sp^2 e espessura de um átomo apenas, unidos por uma estrutura cristalina hexagonal. Sua composição, estrutura cristalina, estabilidade, condutividade elétrica e espessura extremamente fina ($\sim 0,334\text{nm}$), conferem ao grafeno propriedades interessantes que lhes permitem várias aplicações (GEIM, 2009; REN *et al.*, 2018).

Sabe-se que o grafeno é considerado composto base de praticamente todos os outros alótropos do carbono, sendo ele a unidade essencial na formação das estruturas de compostos como o grafite, os nanotubos de carbono e também fulereno. A Figura 3 apresenta o grafeno como base dos alótropos de carbono (NOGUEIRA, 2019).

Figura 3 - Grafeno como base dos alótropos de carbono.



Fonte: LQES (2016).

As características da configuração estrutural como ligações σ no plano e orbital perpendicular concedem ao grafeno, propriedades exclusivas como, pequena espessura, além de alta condutividade elétrica e térmica, propriedade ótica e resistência (BOEHM, 2010).

Em relação à condutividade elétrica, o grafeno tende a se comportar como fluido dos elétrons, de maneira que a resistência do material diminua de forma progressiva, de acordo com o aumento de calor, se conservada em temperaturas abaixo de $-123\text{ }^\circ\text{C}$ (KUMAR *et al.*, 2017).

O grafeno é considerado um excelente condutor térmico, e a sua condutividade térmica é de aproximadamente 5000 W/m.K , sendo considerada dez vezes maior que a do cobre. Quanto às propriedades óticas, o grafeno apresenta transparência de aproximadamente 97 a

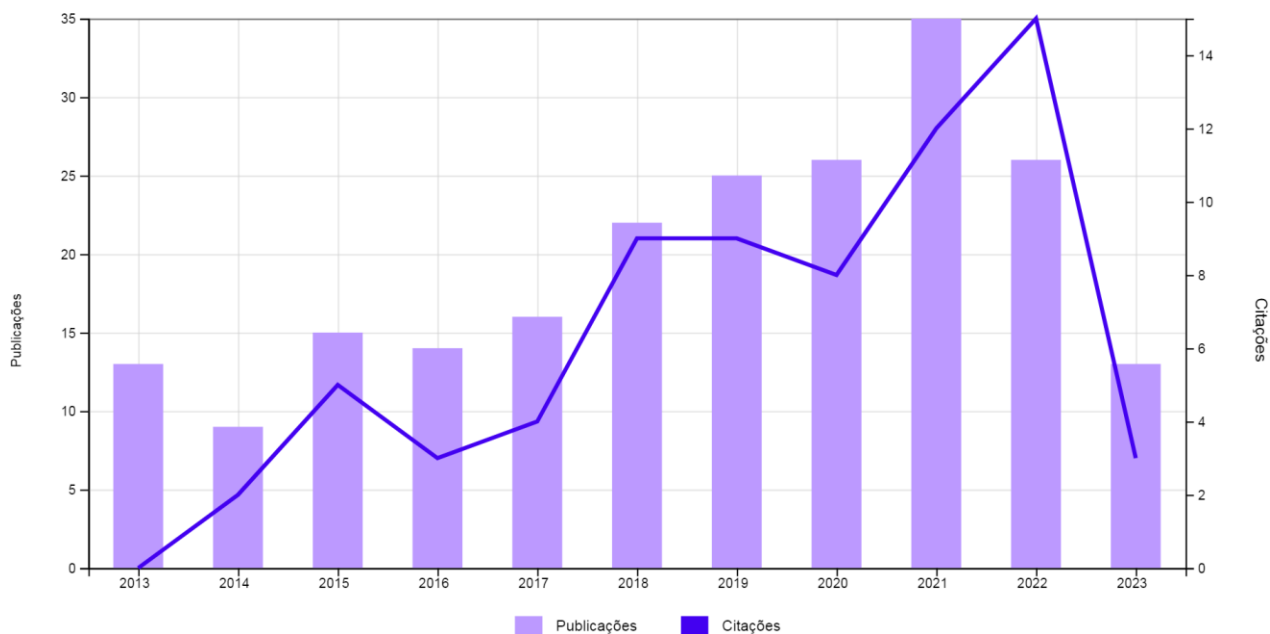
98%, sendo capaz de absorver 2,3% da luz, com isso as propriedades óticas podem estar associadas às propriedades eletrônicas e estrutura eletrônica de baixa energia (SEGUNDO, 2016).

Com isso, o grafeno que é considerado uma das formas alotrópicas do carbono muito promissoras para utilização em aplicações tecnológicas, tem se tornado um material bastante estudado para diferentes finalidades, devido às suas características particulares como elevada resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, flexibilidade e leveza o torna útil em diversas aplicações, tais como a produção de condutores, eletrodos para células fotovoltaicas, sensores, recobrimento de nanomateriais entre outros (CAMARGOS *et al.*, 2017).

Dessa forma, o grafeno vem se destacando quanto a sua aplicação em áreas como a indústria eletrônica sendo utilizado em super-capacitores para armazenamento de energia, em baterias de lítio e chips. Na área de biomedicina, pode ser empregado na administração de medicamentos, quanto a sua condutividade gerando biossensores eficientes. Na geração e armazenamento de energia, sendo utilizado em células solares, armazenamento de hidrogênio e células de combustível. Portanto, pelo fato do grafeno ser um material que se enquadra na escala nanométrica, diversas são suas aplicações na área de nanotecnologia. Devido às propriedades flexíveis, versáteis e resistivas, o torna um material com capacidades promissoras para pesquisas da comunidade científica (NASCIMENTO, 2013).

Esse interesse em pesquisar e buscar novas formas de produzir e utilizar o grafeno e seus derivados ainda é um tema, relativamente, recente. Nos últimos dez anos, pesquisas e publicações sobre o grafeno tem ganhado cada vez mais destaque, devido às suas aplicações. A Figura 4 apresenta a relação do número de artigos publicados nos últimos dez anos.

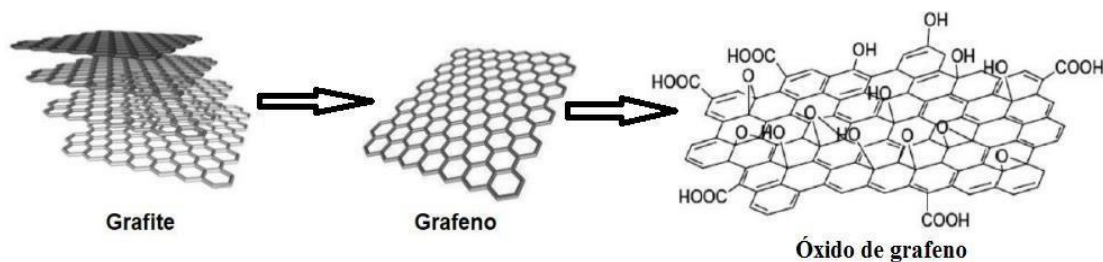
Figura 4 - Número de publicações e citações nos últimos dez anos (2013 a 2023) relacionadas ao Grafeno.



Fonte: Web of Science (2023).

Como pode ser observado no gráfico acima, é crescente o número de publicações e citações a respeito de estudos relacionados ao grafite, grafeno e seus derivados como, por exemplo, o óxido de grafeno. Esses materiais têm motivado e desafiado os pesquisadores no desenvolvimento e futuro das inovações tecnológicas. Devido ao fato dos materiais a base de grafite, grafeno e óxido de grafeno apresentarem algumas semelhanças na estrutura e quanto às suas características específicas, esses vêm sendo foco de estudos. Contudo, esses materiais se diferem em algumas características particulares, como pode ser observado na Figura 5.

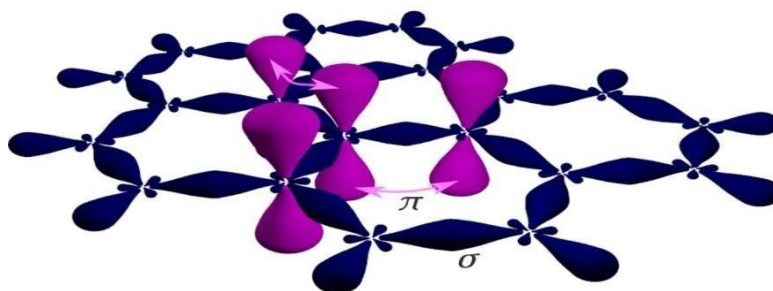
Figura 5 - Estruturas do Grafite, Grafeno e Óxido de grafeno.



Fonte: Adaptada de nanocell.org.br

O fato que difere esses três compostos é que o grafite é um alótropo do carbono que possui em sua composição um número considerável de folhas de carbono ou grafeno sobrepostas e compactadas. O grafeno que é constituído por apenas uma folha de carbono, possui quatro ligações, sendo três ligações sigma ao redor do átomo de carbono e uma ligação pi orientada para fora do plano, como pode ser demonstrado na Figura 6 (ARAÚJO, 2017).

Figura 6 - Ligações sigma e ligações pi do grafeno.



Fonte: Cooper *et al.* (2011).

Com isso, uma folha de grafeno é considerada uma nanopartícula. Já o óxido de grafeno é um material bidimensional que apresenta em sua composição grupos funcionais nas bordas e no plano basal, com hibridizações sp^2/sp^3 . O óxido de grafeno é quimicamente semelhante ao grafeno em sua forma oxidada, apresentando em sua composição uma camada de grafeno e grupos epóxi, carboxílicos, hidroxílicos e carbonilas. Esse pode ser obtido através da oxidação do grafeno. (EDWARDS, COLEMAN, 2013; NANDA, PAPAETHYMIU, 2015; POTTS, 2011).

O óxido de grafeno vem sendo empregado e estudado com diferentes finalidades tais como, a extração de substâncias radioativas de soluções aquosas, na estrutura e funcionalização de biosensores, em aplicações biomédicas como administração de drogas e regeneração de tecidos, remoção de metais pesados, dentre outros (CAMARGOS, 2017; ZAMBRANO *et al.*, 2020).

Os compósitos baseados em materiais de grafeno têm despertado cada vez mais o interesse da comunidade científica, devido à produção e sua composição o que pode colaborar para melhorias nas propriedades e também para a descoberta de novas aplicações (MOHAN *et al.*,2018).

Ainda segundo o autor ao inserir o grafeno atuando como suporte em matrizes poliméricas, tem melhorado a função geral e também as propriedades de alguns compostos, o que tem sido discutido por pesquisadores. Com isso, tem sido desenvolvidos estudos a respeito das aplicações do grafeno em campos de tecnologias, ambientais e também em relação à toxicidade (MOHAN *et al.*, 2018).

Algumas das técnicas mais comuns para a obtenção do grafeno são: a esfoliação em fase líquida, método da deposição química por vapor (CVD), esfoliação micromecânica, crescimento de grafeno epitaxial em SiC e esfoliação micromecânica (NASCIMENTO *et al.*, 2012).

3.4 Rotas para obtenção de Grafeno

A obtenção do grafeno pode ocorrer por diferentes processos descritos na literatura, porém os processos bottom-up e top-down, são os mais estudados. No processo bottom-up o grafeno é sintetizado por meio da deposição de moléculas doadoras de carbono, a fim de formar redes 2D ligadas por meio de ligações covalentes, porém esse processo exige a presença de um substrato. Já no processo top-down o grafeno é obtido pela fragmentação do grafite até sua obtenção em escala desejada, sendo assim considerada uma técnica viável e de baixo custo (YI, SHEN, 2015; XU *et al.*,2015).

São exemplos do processo bottom-up a deposição química a vapor (CVD) e crescimento de grafeno epitaxial, e do processo top-down a esfoliação química e esfoliação micromecânica. A seguir são apresentados em maiores detalhes esses processos para obtenção do grafeno.

3.4.1 Deposição Química da Fase Vapor (CVD)

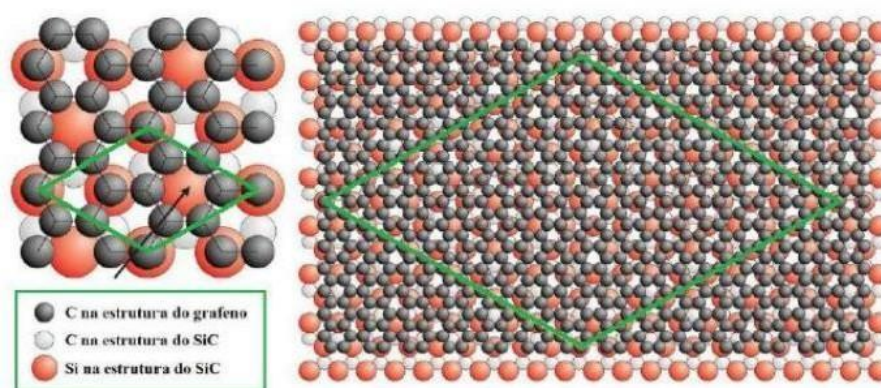
Em técnicas como a CVD são utilizadas superfícies metálicas para estimular o desenvolvimento das nanofolhas de grafeno, sendo assim empregados como precursores gases e hidrocarbonetos em temperaturas de aproximadamente 1000°C (DONG *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2010). Ou seja, a técnica de deposição química de fase vapor, ocorre de forma que o

crescimento do grafeno seja realizado em superfícies de catalisadores metálicas como Co, Ni ou Cu. Esses metais são utilizados como catalisadores neste processo por possuírem alto ponto de fusão e por apresentarem grande quantidade de orbitais e elétrons, o que facilita a quebra das ligações químicas das moléculas e formação do grafeno (REINA *et al.*, 2009; BHAVIRIPUDI *et al.*, 2010).

3.4.2 Crescimento de Grafeno Epitaxial em SiC

No crescimento epitaxial, quando o cristal de SiC é aquecido à altas temperaturas e ultra vácuo, o silício que está na superfície do material sublima e os átomos de carbono se organizam formando o grafeno. Nesta etapa, durante o tempo em que os átomos de silício sublimam, os átomos de carbono se acomodam sobre a superfície e se organizam formando a estrutura gráfrica. Alguns fatores como a temperatura do sistema e o tempo de recozimento, podem interferir na relação do número de camadas que serão obtidas do grafeno. Portanto, para que seja produzido grafeno com poucas camadas, a temperatura ideal a ser usada é de aproximadamente 1200°C e alguns minutos de recozimento (MENDONÇA, 2018). A Figura 7 representa este processo.

Figura 7 - Obtenção do grafeno por crescimento epitaxial sobre o substrato de SiC.



Fonte: Camargos *et al.* (2017).

3.4.3 Esfoliação Química

A técnica de esfoliação química é baseada na oxidação da grafita, com auxílio de ácidos fortes como o ácido nítrico, ácido sulfúrico e permanganatos. Com isso os íons são inseridos junto à estrutura da grafita, aumentando o espaço interplanar, dando origem ao

material denominado grafite intercalado. Sucessivamente, após a oxidação, o grafite intercalado é exposto a uma esfoliação, por meio de um ultrassom. Os processos mais comuns de esfoliação química são: Staudenmaier, Hofmann e Hummers (CAMARGOS *et al.*, 2017).

No método de Staudenmaier são utilizados o ácido nítrico fumegante (HNO_3), clorato de potássio (KClO_3) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). No caso do método Hofmann, são utilizados ácidos concentrados como o ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) e também clorato de potássio (KClO_3). Enquanto no método Hummers são usados o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4). Com isso a síntese através desses métodos vem sendo estudada por apresentar um baixo custo e pela perspectiva de produzir em larga escala (CAMARGOS *et al.*, 2017).

3.4.4 Esfoliação Mecânica

Uma das primeiras rotas de obtenção de folhas de grafeno foi realizada por meio da esfoliação micromecânica, que era feita por meio da deslocação da camada de grafite, através de uma fita adesiva. Em seguida, para remover o material da fita, é realizado o banho na solução de acetona junto a um substrato de dióxido silício (SiO_2), ficando dessa forma retido o grafeno. Porém, por meio dessa técnica não é possível alcançar uma alta produção. Sabe-se que os movimentos de “colagem e descolagem” podem ocasionar na clivagem dos planos cristalinos ficando assim visíveis os planos atômicos. (CAMARGOS *et al.*, 2017; NOVOSELOV *et al.*, 2004). Na figura 8 pode-se observar como é realizado o processo de esfoliação mecânica para obtenção de grafeno.

Figura 8 - Etapas da esfoliação mecânica do grafeno.



Fonte: Adaptada de Seneor *et al.* (2012).

Sabe-se que o grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) foi um dos primeiros materiais utilizados para o preparo das amostras, contendo 5 μ m de espessura, porém essa técnica já foi aperfeiçoada para outras formas de grafite cristalino. Por meio desse método é possível adquirir grafenos com camadas simples, duplas e algumas camadas com tamanhos laterais de dezenas de micrômetros (NASCIMENTO, 2013).

Com o intuito de ampliar a produção de grafeno, diversos estudos sobre rotas sintéticas vêm sendo desenvolvidos baseados na clivagem e esfoliação, definindo o grafite como sendo a principal fonte de grafeno, por ser constituído de camadas empilhadas com as folhas de grafeno que se ligam p o r m e i o das forças de van der Waals. Dessa forma, é possível produzir grafeno a partir de um grafite com alta pureza, pela quebra das interações existentes entre as camadas do material. Com isso os métodos de clivagem e esfoliação utilizam da energia mecânica ou química a fim de romper as ligações das camadas do grafite selecionando suas folhas, originando assim no grafeno (NUNES FILHO *et al.*, 2021). Sendo assim, o grafeno pode ser obtido a partir do grafite, onde este último pode ser preparado pelo tratamento térmico de matéria orgânica, na presença de catalisador. A matéria orgânica pode ser um resíduo, tais como alcatrão, madeira, palha e bagaço de cana- de-açúcar, casca e grãos defeituosos de café, entre outros. A possibilidade de obter grafite como precursor de grafeno e óxido de grafeno a partir de resíduos, pode ser uma alternativa interessante e de menor custo, o que pode viabilizar a obtenção destes materiais em maiores escalas.

3.5 Resíduos agroindustriais e Biomassa como precursores do carbono grafite.

A preservação do meio ambiente e a sustentabilidade nas empresas são fatores que tem ganhado destaque nos últimos anos, assim a destinação correta ou tratamento de resíduos tem se tornado uma pauta importante. Dessa forma, a busca por novas aplicações para tais resíduos são opções para amenizar os impactos ambientais, reaproveitando os resíduos e transformando-os em produtos com valor agregado (LERMEN *et al.*, 2021). Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar, álcool, entre outros.

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) para Alimentação e Agricultura, a estimativa é que anualmente são gerados cerca de 1,3 bilhões de toneladas por ano de resíduos agroindustriais no Brasil, sendo a maioria desses descartados de modo incorreto e ocasionando poluição e contaminação dos ambientes.

Sabe-se que a biomassa bruta tem em sua composição três polímeros, sendo eles a celulose, hemicelulose, lignina e sais inorgânicos, onde a complexidade e a variedade da sua estrutura podem impedir a preparação do carbono grafítico mesoporoso. Com isso, é necessário que o mecanismo de síntese seja executado de forma eficiente e particular para o carbono grafítico, utilizando da biomassa como fonte de carbono e catalisadores. No processo pode-se investigar o efeito da temperatura e tempo de pirólise, a proporção catalisador/biomassa sobre a porosidade e a grafitação dos produtos de carbono (XIA *et al.*, 2020).

Pelo fato da obtenção de grafite possuir um custo elevado, a busca por metodologias que sejam mais viáveis econômicas e ambientalmente tem ganhado cada vez mais destaque entre os pesquisadores. A utilização da biomassa, bem como os resíduos agroindustriais para a produção de materiais carbonosos, pode ser um meio de aproveitamento vantajoso principalmente na obtenção do grafeno a partir do grafite.

Com isso, muitos pesquisadores têm buscado sintetizar grafeno e grafite, por meio de fontes renováveis e alguns resíduos como madeira, folhas, bagaço de cana, casca de arroz, dentre outros meios alternativos, que podem apresentar propriedades significativas para que sejam desenvolvidos novos materiais grafíticos (AKHAVAN *et al.*, 2014; SUPRIYANTO *et al.*, 2018).

O quadro 1, apresenta um resumo de alguns trabalhos onde os autores prepararam grafite a partir de resíduos agroindustriais.

Quadro 1 - Resumo de artigos para síntese e obtenção de carbono grafite a partir de resíduos agroindustriais.

Resíduos	Condições experimentais	Referências
Lignina de madeira	Método de liofilização em temperatura controlada, com o intuito de preservar a estrutura porosa da lignina durante a carbonização e agrafitização.	(Du <i>et al.</i> , 2019).
Folhas de palmeira	O material foi misturado com soluções de diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e SiO_2 . As amostras foram carbonizadas em (1000, 1200 e 1400°C), em atmosfera de N_2 .	(Kamal, 2020)

Casca de trigo serraceno	O material foi misturado com uma solução de CaCl_2 , em proporções de 1:2; 1:2,5 e 1:3. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico a temperatura de 300°C por 1h e sucessivamente 600°C por mais 1h.	(Yu <i>et al.</i> , 2021)
Fibra de coco	O material foi carbonizado a 500°C . Esse material foi imerso em solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e colocada sob agitação e aquecimento para evaporar todo o solvente. As amostras foram então submetidas ao tratamento térmico sob fluxo de N_2 variando a temperatura de 1000 a 1300°C .	(Destyorini <i>et al.</i> , 2021a).
Resíduo de coco	O material foi carbonizado a 500°C . Este foi misturado com uma solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, após foi colocada em agitação e aquecimento com o intuito de evaporar o solvente. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico sob fluxo de N_2 a temperatura constante de 1300°C por 3 horas.	(Destyorini <i>et al.</i> , 2021b).
Casca de castanha, de jatobá, bambu e talo de algodão	Os materiais em pó foram misturados com soluções de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em diferentes concentrações. Amostras secas em 150°C , por 72h, em seguida foram pirólisadas sob fluxo de N_2 a 800°C . No final os produtos obtidos foram lavados com solução de HCl.	(Xia <i>et al.</i> , 2020)
Cana de açúcar	O material foi tratado com uma solução 2% de NaOH, na proporção de 1:10, a 80°C por 2 horas. Em seguida o material foi submetido ao processo de liofilização a 600, 800 e 1000°C , sob atmosfera de argônio.	(Kim <i>et al.</i> , 2022)
Celulose reciclada	As amostras de biomassa foram impregnadas com solução saturada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, e depois carbonizadas em atmosfera de N_2 a 1000°C	(Martin <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autora (2022).

Dentre esses resíduos utilizados, pode-se destacar aqueles derivados do café, que também vem sendo empregados na síntese de materiais carbonáceos. Sabe-se que a casca de café é considerada o principal subproduto obtido por via seca, podendo ser encontrada em grandes quantidades a cada ano. Porém a aplicação para esse subproduto tem se restringido apenas a alimentação animal e produção de energia, ou até mesmo em grande maioria, são descartadas em aterros e terras de cultivo sem sofrer nenhum tratamento que

evite causar ou amenizar os impactos ambientais. Assim, o reaproveitamento da casca de café de forma a torná-la um material que possa ser reutilizado sem agredir a natureza é algo que vem sendo estudado (HASSAN, CARR, 2021).

Uma forma de agregar valor a esta fração do café, é utilizá-lo para outras aplicações, tais como obtenção de carvão ativado e xarope. Portanto, alguns pesquisadores têm procurado produzir carvão ativado por meio do aproveitamento de grãos de café defeituosos, que totalizam cerca de 20% da produção total do café. Dentre esses grãos defeituosos, se sobressaem os chamados PVA (preto, verde, ardido) (JANISSEN, 2017; RAMOS, 2009).

Outro resíduo é a torta de café, que é obtida após extração de xaropes de grãos de café. Este xarope tem sido extraído de grãos de café defeituosos dos tipos pretos, verdes e ardidos, que causam forte alteração no sabor e qualidade do café, o que impossibilita sua comercialização no mercado externo. No Departamento de Química da UFLA, o grupo de pesquisa da Profa. Maria das Graças Cardoso, tem realizado a extração do xarope de amostras de café PVA, e a torta de café (TC) gerada foi utilizada neste trabalho como matéria prima residual para obtenção do carbono grafite, que é um importante precursor do grafeno.

Dessa forma, visto que o Brasil é um dos maiores produtores de café do mundo e um enorme volume de resíduos é gerado pela indústria cafeeira, uma alternativa para reaproveitar esses resíduos é utilizá-lo na produção de produtos de valor agregado como o óxido de grafeno. Aliado a atual evidência desse material, que possui diversas aplicações nas indústrias tecnológicas, eletrônicas, construção civil e outros.

4 METODOLOGIA

4.1 Sínteses dos Materiais

Foram preparadas amostras de grafite seguindo as metodologias de Xia *et al.* (2020) e Martin *et al.* (2019), utilizando como catalisadores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Para a realização dessa metodologia foram utilizados os seguintes materiais.

- Torta de café PVA moído e torrado;
- Nitrato de ferro III - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1mmolL^{-1} ;
- Nitrato de níquel II - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1mmolL^{-1} ;
- Água deionizada;
- Ácido clorídrico (HCl) 37%;
- Placa de petri;
- Mesa agitadora;
- Balança analítica;
- Dessecador;
- Forno tipo mufla.
- Chapa de aquecimento.

A amostra de café Preto Verde Ardido (PVA) foi gentilmente cedida pela Inova Café (UFLA) para o grupo de pesquisa da Professora Dra. Maria das Graças Cardoso. No Laboratório de Produtos Naturais do DQI/UFLA, a amostra de café PVA torrada e moída, foi submetida ao processo de extração do xarope por meio da técnica de refluxo sólido-líquido utilizando como extrator o etanol (álcool etílico a 99%). Foram utilizados aproximadamente 500 mL de etanol, após o sistema entrar em ebulição a temperatura foi controlada deixando em refluxo por 4 horas. Os extratos foram rotavaporizados por mais ou menos 2 horas. Após a extração do xarope, o resíduo gerado foi chamado de torta de café. Este material foi seco na capela, em temperatura ambiente, por cinco dias.

4.1.1 Obtenção do Carbono Grafite

Metodologia 1: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como catalisador

Cerca de 10g de torta de café torrada e moída (TC), foi misturada com 100 mL de solução do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ contendo 1,0 mmol do sal ($0,01\text{molL}^{-1}$), permanecendo por 24

horas sob agitação magnética para impregnação. Em seguida, o solvente foi evaporado a 85°C por 60h. Posteriormente, 5g da amostra obtida, foi pirolisada em um tubo de quartzo a 800°C por 30 minutos em forno com fluxo de N₂ (100 mLmin⁻¹) e rampa de aquecimento igual a 5 °Cmin⁻¹. A atmosfera inerte foi mantida até 400°C, no resfriamento. O material obtido foi lavado com HCl (2 molL⁻¹) utilizando uma proporção de 20 mL do ácido para cada 1 g da amostra. A mistura ficou sob agitação magnética por 16 horas para remoção do catalisador, e sucessivamente lavado com água deionizada até obter pH neutro. Em seguida a amostra foi seca a 50°C por 24 horas. Foi obtido o material denominado como TCFE800, onde o número indica a temperatura do tratamento térmico realizado. Os mesmos procedimentos foram realizados para obtenção das amostras controle, ou seja, a Torta de Café foi carbonizada a 800°C e 1000°C, porém sem o catalisador Fe(NO₃)₃.9H₂O. Os materiais obtidos foram denominados TCC800 e TCC1000.

Metodologia 2: Ni(NO₃)₂.6H₂O como catalisador

Após ser feita a pesagem de 10 g de torta de café torrada e moída (TC), essa foi depositada juntamente com 4,6 mL de solução de Ni(NO₃)₂.6H₂O (3molL⁻¹), em uma placa de petri e assim colocada em estufa a 40°C, permanecendo por uma semana. Em seguida cerca de 5g de material foi carbonizado a 1000°C por 30 minutos, em atmosfera de nitrogênio (N₂), sob-rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O gás N₂ foi mantido até cerca de 400°C, no resfriamento. O mesmo procedimento da metodologia 1, foi realizado para remoção do catalisador e processo de secagem. O material foi denominado TCNi1000, onde o número representa a temperatura de tratamento térmico.

4.1.2 Obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers

Para a obtenção do óxido de grafeno (OG), foi utilizada a amostra TCNi1000 como precursor. A mesma foi preparada seguindo a metodologia de Chen *et al.* (2009).

Para tanto, 0,5 g de TCNi1000 foi misturado com 25 mL de ácido sulfúrico concentrado e mantido a 80°C por 24 horas. Na etapa seguinte foram adicionados 0,5g de nitrato de sódio e a mistura permaneceu em agitação no banho de gelo por 1 hora. Em seguida aproximadamente 3g de permanganato de potássio, foram adicionados à mistura lentamente e mantido em agitação por 4 horas. Após esse período a solução foi mantida em agitação em um sistema de banho-maria por mais 1 hora. Por fim foram adicionados aos poucos 140 mL de água destilada e 10 mL de peróxido de hidrogênio 30%. A solução foi mantida em repouso por 24 horas. O sólido resultante foi separado do sobrenadante por meio de centrifugação

realizada a 1000 rpm por 5 minutos. O precipitado obtido foi lavado com água deionizada e filtrado. O material obtido foi seco em estufa a 50°C por 16 horas.

Para obter o óxido de grafeno (OG), 0,178g do sólido obtido foi colocado em 200 mL de água destilada e submetido ao banho de ultrassom (100W) com amplitude de 50% por aproximadamente 20 min. O material foi então centrifugado a 1000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi então colocado em estufa a 50°C por 24 horas, para a evaporação da água.

4.1.3 Caracterização das amostras

As amostras de carbono grafite foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TG, DTG e DTA), conforme descrito a seguir:

Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Essa técnica se fundamenta na incidência da radiação (raios-X) na amostra e na detecção dos fótons difratados, onde esses são emitidos em fase, interferência construtiva, possibilitando assim que seja observado o sinal. Com isso, o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética produzida por meio da interação entre o feixe de raios-X incidentes e os elétrons dos átomos presentes na composição de um material, resultam nos difratogramas (BLEICHER, SASAKI, 2000).

Para que seja detalhada a estrutura cristalina dos sólidos, os planos de rede tendem a ser definidos para que sejam referências a alguns grupos de átomos ou entender a orientação cristalográfica de um plano ou até mesmo um conjunto de plano da rede cristalina. Os planos de rede são conhecidos como Índices de Miller, podendo esses ser adquiridos a partir das intersecções do plano cristalino.

As análises de difração de raios-X (DRX), foram realizadas utilizando o equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, com $\text{Cu K } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ foi utilizado. As varreduras foram feitas entre os ângulos $10 < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} .

Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é comumente utilizada na identificação, caracterização e ilustração de estruturas das moléculas e compostos, e também para acompanhar e controlar as reações químicas. Sendo de fundamental importância para obter

informações sobre a composição química e a estrutura cristalina da amostra (SOUZA, 2014; SANTOS *et al.*, 2019).

Nessa técnica, ocorre a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, podendo ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No espalhamento inelástico, no caso do efeito Raman, ocorre quando a molécula retorna do estado excitado ao seu estado fundamental, alcançando um nível energético mais elevado ou mais baixo, em comparação ao seu nível inicial (SANTOS *et al.*, 2019).

As análises por espectroscopia Raman e análise de área superficial específica, foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Para as análises por espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento Senterra (Bruker) com laser para excitação com comprimento de onda de 532 nm.

Análise Térmica TG/DTG

A análise térmica termogravimétrica (TG) é uma técnica utilizada para determinar a variação de massa de uma amostra, em função da sua temperatura (curva TG). A curva TG de uma amostra pode conceder informações a respeito da estabilidade térmica e também sobre sua composição (IONASHIRO *et al.*, 2012).

Já na análise térmica diferencial é feita a medida do diferencial de temperatura entre uma amostra e um material de referência, em função da sua temperatura ou tempo. Por meio da curva DTA, pode-se analisar o desempenho do calor relacionado a alterações na amostra e indicar se essas alterações podem ser definidas como processos exotérmicos ou endotérmicos. (IONASHIRO *et al.*, 2012).

As análises térmicas (TG e DTA) foram obtidas por uma técnica do Centro de Análise e Prospecção Química (laboratório multiusuário) que fica no Departamento de Química da UFLA, utilizando uma termobalança – T.A.Instruments – SDTQ600 e cadinho de alumina. A razão de aquecimento empregada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica empregada para análise microestrutural, à morfologia do material. Sendo considerada uma das técnicas mais adequadas para analisar materiais em escala micrométrica e submicrométrica, possibilitando alcançar aumentos de ordem de 10.000 vezes. O diferencial da técnica se dá pela capacidade de capturar e medir as radiações vindas das interações entre elétron e amostra. Resumindo-se

em um microscópio que utiliza feixe de elétrons que interage com a amostra, uma parte do feixe atravessa a amostra e entra em contato com a lente objetiva responsável por formar a imagem (MALISKA, 2009).

Portanto, por meio dessa técnica pode-se obter informações quantitativas e qualitativas sobre a composição da amostra na região submicrométrica de incidência por meio do feixe de elétrons, contribuindo para a classificação e identificação de variações da composição química dentro de um grão (AMORIM, 2010).

No estudo da morfologia dos materiais as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As amostras em pó foram fixadas em fita de carbono dupla face e analisadas no aparelho LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), à tensão de 25Kv.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a obtenção dos materiais, as massas foram obtidas e o rendimento calculado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Rendimentos obtidos para as amostras preparadas.

Amostras	Rendimentos (%)
TCC 800	25
TCC1000	28
TCFe800	23
TCNi1000	24
Óxido de grafeno	15

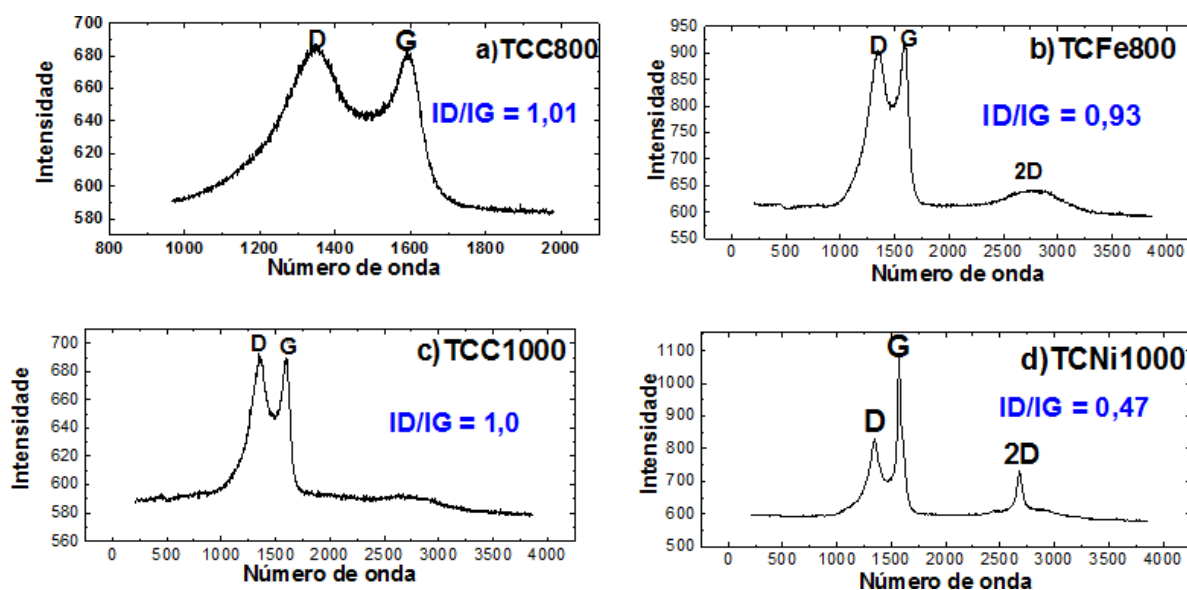
Fonte: Autora (2023).

Como pode ser observado, o rendimento das amostras estão semelhantes, com exceção do óxido de grafeno. Apesar de semelhantes os rendimentos das amostras TCFe800 e TCNi1000 são ligeiramente menores do que dos carvões TCC800 e TCC1000. Esta pequena diferença certamente está relacionada com o consumo do carvão amorfo durante as reações de redução do nitrato de ferro e níquel quando estes reagem com carbono. Por outro lado o baixo rendimento do óxido de grafeno está relacionado com a metodologia utilizada, onde o material é esfoliado por processo de sonificação e depois as partículas de OG em suspensão são recuperadas por evaporação do solvente.

5.1 Espectroscopia Raman

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia Raman para as amostras estudadas.

Figura 9 - Espectros RAMAN obtidos para as amostras: a) TCC800; b) TCFE800; c) TCC1000 e d) TCNi1000.



Fonte: Autora (2023).

A Espectroscopia Raman, foi utilizada com o intuito de obter informações sobre a estrutura do carvão durante o tratamento térmico.

Ao analisar os espectros Raman das amostras, foi possível identificar a presença de bandas D e G. As bandas D podem ser definidas como resultado de carbono amorfo com defeitos estruturais, gerados por meio da inserção de grupos oxigenados no plano de carbono, podendo ser indícios da formação de carbono sp^3 . Dessa forma, a intensidade da banda D tende a diminuir à medida que a cristalinidade do grafite aumenta e os defeitos diminuem (OLIVEIRA *et al.*, 2019; DESTYORINI *et al.*, 2021a).

As bandas G são relacionadas à vibração no plano de átomos de carbono sp^2 , resultante dos modos vibracionais das ligações C=C, específicas de materiais carbonáceos que apresentam essa hibridização. Essa banda representa a característica da rede gráfica do material, de modo a qualificar a hibridização sp^2 da estrutura. (OLIVEIRA *et al.*, 2019; DESTYORINI *et al.*, 2021a).

Os resultados das amostras TCC800 e TCC1000 apresentados nas Figuras 9a e 9c, respectivamente, mostram que as bandas D e G possuem intensidade semelhantes, com razão ID/IG praticamente iguais a 1.

Portanto, para as Figuras 9b e 9d (TCFe800; TCNi1000), amostras de torta de café impregnadas com catalisadores a base de ferro e níquel, foi observado um aumento na

intensidade da bandas G e diminuição da bandas D. Isso é confirmado, pelos valores da razão da intensidade ID/IG iguais a 0,93 e 0,47 para as amostras TCFE800 e TCNi1000, respectivamente, onde esta diminuição indica que o material apresenta poucos defeitos na sua estrutura, o que pode ser justificado, pelo fato da presença do catalisador ter favorecido a formação de uma estrutura gráfrica, devido à dissolução dos átomos na superfície do carbono (XIA *et al.*, 2021)

Como pode ser observado na Figura 9d (TCNi1000), o catalisador nitrato de níquel e a maior temperatura de tratamento térmico, podem ter contribuído para maior formação de carbono grafite. Pode-se notar um aumento considerável na cristalinidade, à medida que a temperatura de carbonização foi aumentada, na presença do catalisador favorecendo um aumento na intensidade da banda G, em aproximadamente 1573cm^{-1} . Pode-se observar três bandas entre as faixas de 1000 a 3000 cm^{-1} (MARTIN *et al.*, 2019). A banda 2D próxima a 2672cm^{-1} está relacionada as bandas utilizadas na identificação de grafeno ou camadas de grafeno. A menor razão da intensidade ID/IG, melhor definição e intensidade da banda 2D observada para no espectro Raman da Figura 9d, indica que o teor de carbono grafite na amostra TCNi1000 é maior do que na amostra TCFE800. Este resultado mostra que nas condições experimentais utilizadas o catalisador nitrato de níquel foi mais eficiente do que o nitrato de ferro para formar a estrutura gráfrica a partir da torta de café. Contudo, como foram preparadas em temperaturas diferentes, pode existir um efeito sinérgico entre temperatura e tipo de catalisador, que não foi avaliado. Ressalta-se que a diferença de temperatura utilizada no tratamento térmico é fator crucial para obtenção do carbono gráfítico, porém neste trabalho foi testado as condições mais brandas para obtenção de grafite a partir dos catalisadores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, conforme dados da literatura.

Os valores de ID/IG também foram calculados através da área dos sinais como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de ID/IG calculados pelas áreas dos sinais.

Amostra				
ID/IG	TCC800	TCFe800	TCC1000	TCNi1000
	2,82	2,67	2,41	1,54

Fonte: Autora (2023).

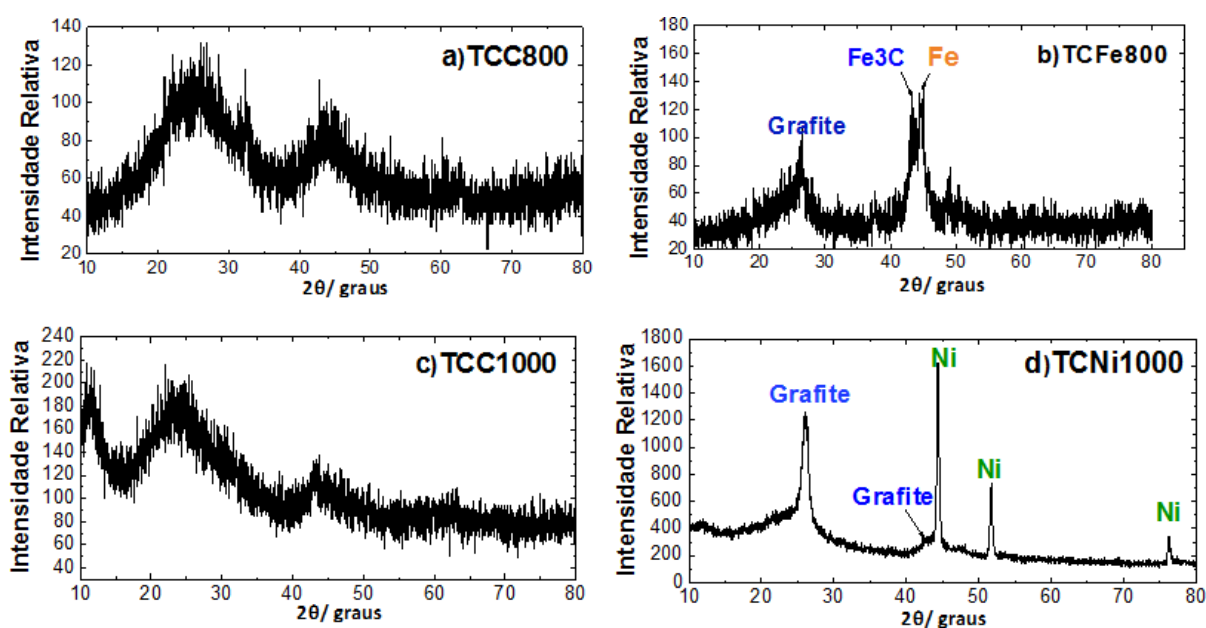
As intensidades relativas para as amostras foram calculadas através da área dos sinais das bandas D e G. Pode-se notar uma pequena diminuição ao comparar os valores de ID/IG das amostras TCC800 e TCFE800, 2,82 e 2,67 respectivamente, o que pode ser justificado

pela presença do catalisador a base de ferro que possivelmente contribuiu para a redução da região amorfa. Porém, as amostras TCC1000 e TCNi1000 apresentam uma diminuição significativa no valor de ID/IG 2,41 para 1,54 mostrando que a maior temperatura de tratamento térmico e o catalisador a base de níquel favoreceram a formação de bandas G com estruturas mais cristalinas e a produção de camadas ordenadas de grafite (DESTYORINI *et al.*,2021b).

5.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 10 apresenta resultados de DRX obtidos para as amostras preparadas neste trabalho.

Figura 10 - Difratoformas de Raios-X das amostras: a) TCC800; b) TCFE800; c) TCC1000 e d) TCNi1000.



Fonte: Autora (2023).

Os difratogramas obtidos para as amostras TCC800 e TC1000 (Figuras 10a e 10c, respectivamente) apesar de ter muitos ruídos, pode-se observar dois sinais largos entre 16 - 35° e 38 - 50°, aproximadamente, o que comprova que estas amostras possuem carbono amorfo (GIUSTO *et al.*, 2017). Este perfil de difratograma é característico de material amorfo. Por outro lado, nos difratogramas das amostras TCFE800 e TCNi1000, nota-se a presença de um sinal em 2θ 26,2 (PDF N° 1-646) confirmando a presença de carbono grafite nas amostras (XIA *et al.*, 2021). É possível notar claramente que o DRX da amostra

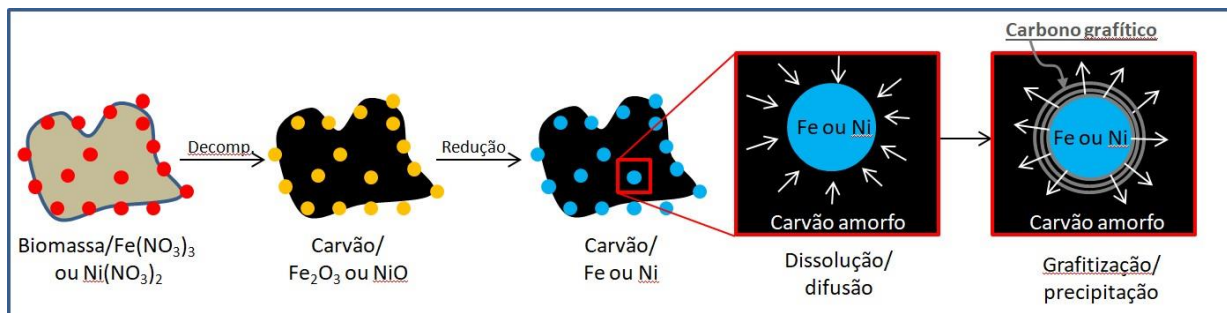
TCNi1000, possui linhas de difração mais definidas e ruídos muito discretos, ou seja, esse material apresenta carbono grafítico mais cristalino, se comparado à amostra TCFe800, que possui sinais de carbono amorfo (16 a 35° e 38 a 50°). É interessante notar que o DRX da TCFe800 há dois sinais em 43,4 e 44,6° (PDF N° 6-670 e 1-1262), que indicam a presença de carbetos de ferro (Fe₃C) e ferro metálico na amostra. No DRX da amostra TCNi1000, nota-se sinais bem definidos e intensos em 44,3; 51,9 e 76,1°, o que indica a presença de níquel metálico. Estas fases podem ser formadas durante o tratamento térmico para obtenção do carbono grafite, que pode acontecer por dois mecanismos: o de dissolução-precipitação e o de formação-decomposição de carbetos do metal. Nestes mecanismos, inicialmente o nitrato de ferro e de níquel sofrem decomposição formando óxidos (Equações 3 e 4). No mecanismo formação-decomposição de carbetos do metal, o óxido formado reage com o carbono amorfo formando as fases carbetos, no caso Fe₃C e Ni₃C (Equações 5 e 6). Os carbetos de ferro e níquel, em maiores temperaturas sofrem decomposição, formando ferro e níquel metálico e carbono grafite (Equações 7 e 8) (DESTYORINI, *et al.*, 2021a, DESTYORINI, *et al.*, 2021b).



O mecanismo de dissolução-precipitação ocorre da seguinte forma: (i) formação de Fe₂O₃ e NiO pela de composição térmica dos sais precursores, (ii) a medida que a temperatura aumenta, os óxidos dos metais reagem com o carbono amorfo e são reduzidos à Fe e Ni metálico (Equações 9 e 10), (iii) a altas temperaturas o carvão amorfo se dissolve na superfície do catalizador (Fe e Ni) e em seguida são convertidos em carbono grafítico a partir de reações de polimerização; (iv) quando a interação C-metal alcança uma condição de supersaturação, o carbono grafítico precipita sobre a superfície do catalisador. A Figura 11 representa de forma simplificada este mecanismo.



Figura 11 - Representação esquemática do possível mecanismo para formação do carbono grafite a partir de biomassa e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.



Fonte: Adaptado de Destyorini et al., 2021b.

Utilizando os resultados de DRX, as equações de Scherrer (Equação 1) e Bragg (Equação 2) pode-se calcular o tamanho de cristalito (L), o parâmetro de rede (d) para as amostras. Segundo Destyorini *et al.* (2021a) o grau de grafitização pode ser obtido a partir da seguinte fórmula (Equação 11) (DESTYORINI *et al.*, 2021a):

$$g = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 0,3354} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde 0,344 e 0,3354 são o espaçamento entre os planos do carbono não grafitado (nm) e de um cristal de grafite ideal (nm), respectivamente e d_{002} é um parametro de espaçamento entre as camadas na amostra determinado a partir de seu padrão de DRX.

Sendo assim, utilizando as equações mencionadas anteriormente foram calculados os tamanhos de cristalito, parâmetro de rede e grau de grafitização do carbono grafite preparado utilizando o níquel como catalisador. Ressalta-se que os cálculos não foram apresentados para a amostra impregnada com o ferro, pois os valores foram muito divergentes. Os valores de θ e largura meia altura (β) foram obtidos a partir do sinal mais intenso do carbono grafítico e relativo ao plano de reflexão 002. Os cálculos são apresentados a seguir:

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \rightarrow L = \frac{0,89 \cdot 0,1540}{0,0254502 \cdot \cos 0,227} = 5,39 \text{ nm}$$

Neste caso para o plano de reflexão utilizado (002) o valor de k é 0,89.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0,1540}{0,450922} = 0,3415 \text{ nm}$$

$$g = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 0,3354} \rightarrow g = \frac{0,344 - 0,3415}{0,344 - 0,3354} = 29\%$$

Com estes resultados, pode-se calcular também o número de planos de camada de carbono empilhados (n), utilizando a seguinte equação (DESTYORINI *et al.*, 2021a):

$$n = L/d_{002} \quad (\text{Equação 12})$$

$$n = 5,39/0,3415 = 15,78$$

A Tabela 3 apresenta os valores calculados para o carbono grafite preparado com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e de uma amostra de carbono grafite comercial (DESTYORINI *et al.*, 2021a).

Tabela 3 - Valores de 2θ , tamanho de cristalito, parâmetro de rede, graus de grafitação e número de planos de carbono obtidos para a amostra TCNi1000, grafite 1300°C e grafite comercial.

Parâmetro	TCNi1000	Grafite 1300°C	Grafite comercial*
2θ (graus)	26,06	26,45	26,44
Tamanho de cristalito - L (nm)	5,39	51,96	56,26
Parâmetro de rede - d (nm)	0,3415	0,3367	0,3362
Grau de grafitação - g (%)	29	84,8	90
Número de planos de carbono - n	15,78	154,32	167,31

* DESTYORINI *et al.*,2020b.

Dessa forma, percebe-se que o grafite comercial apresenta maior índice de grafitação cerca de 90%, assim como o material preparado pelo autor (Grafite 1300°C), também apresentou índice de grafitação de 84,8%. Enquanto a amostra TCNi1000 apresentou índice de grafitação de aproximadamente 29%. Esse fato pode estar atribuído a menor temperatura de tratamento térmico utilizada (1000°C), quando comparada a temperatura utilizada no trabalho de Destyorini *et al.* (2020b) que foi de 1300°C.

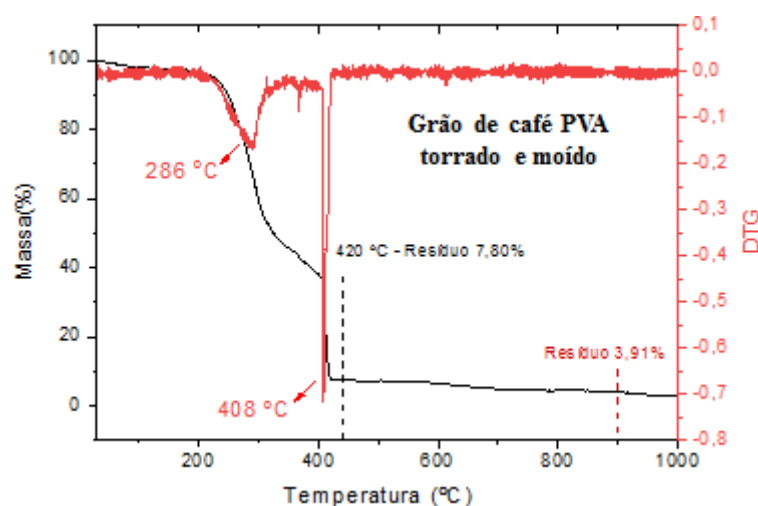
Em relação ao tamanho do cristalito nota-se que a TCNi1000 apresentou um valor cerca de 10 vezes menor do que a amostra comercial e o número de planos de grafite também foi bem menor. Este fato certamente está relacionado com o baixo grau de grafitação e também a lavagem da amostra com HCl pode ter contribuído para a diminuição da altura e também o número de C empilhados. Sendo assim, ao tratar materiais grafíticos com HCl podem degradar a rede de carbono de forma a diminuir a intensidade das ligações interplanares (DESTYORINI *et al.*, 2020b; BOULEGHLIMAT *et al.*,2013).

5.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de observar a variação de massa promovida nas amostras com a alteração de temperatura. Enquanto a análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada com o objetivo de verificar os fenômenos químicos ou físicos que resultam na variação da entalpia. (LIMA *et al.*, 2020).

A Figura 12 apresenta os resultados de TG e DTA obtidas para a amostra de café PVA torrado e moído em atmosfera oxidante.

Figura 12 - Curva TG e DTG para amostra de Café PVA torrado e moído obtido em atmosfera oxidante.

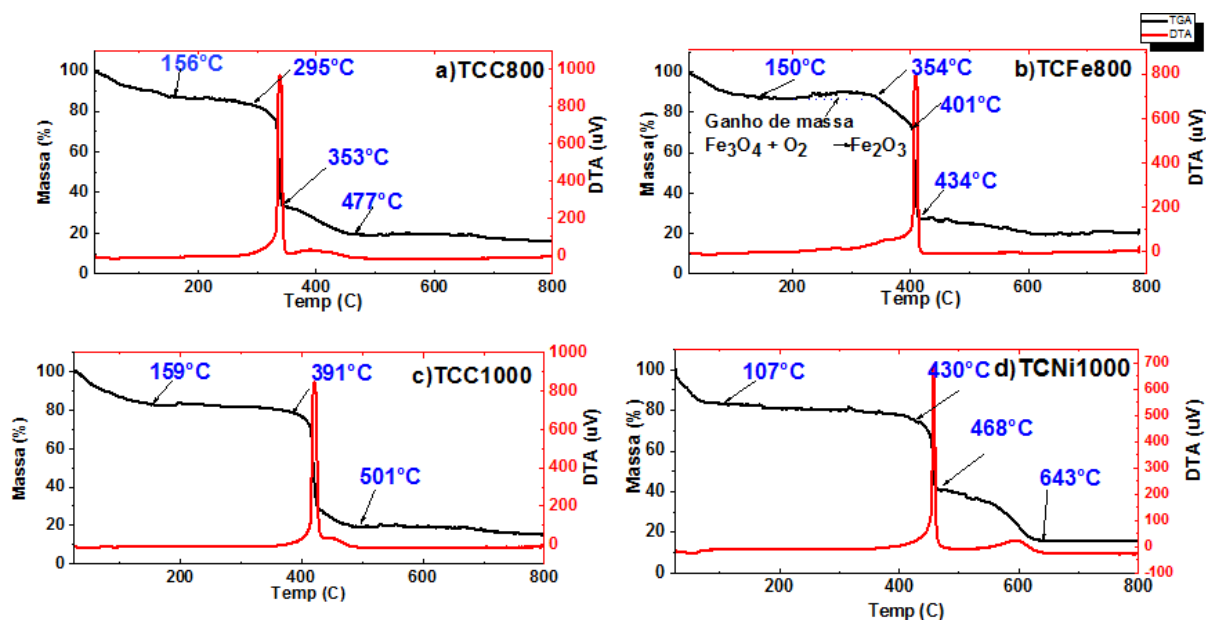


Fonte: Autora (2023).

Na Figura 12 é possível identificar três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre em temperaturas inferiores a 200°C, apresentando perda de massa de 3,5%, que poder ser justificado pela vaporização da água presente no material. O outro evento térmico ocorre à temperatura de aproximadamente 286°C, ocasionando numa perda de massa de 43%. Esta perda pode estar atribuída às reações de decomposição da celulose e hemicelulose em compostos voláteis como CO₂ e CO. Já, o terceiro evento que ocorre a temperatura de 408°C, com perda de massa de 30% é caracterizada pela degradação da lignina juntamente com a decomposição de grupos fenólicos, carboxílicos e carbonílicos (MHEMED *et al.*, 2020). Desta forma, no final da análise, observa-se 3,9% de resíduos, que são as cinzas presentes na amostra.

A Figura 13 apresenta os resultados de TG e DTA obtidos para as amostras de torta de café carbonizadas e carbono grafite obtidas em atmosfera oxidante.

Figura 13 - Curvas de TG e DTA obtidas para as amostras: a) TCC800; b) TCFE800; c) TCC1000; d) TCNi1000, em atmosfera oxidante.



Fonte: Autora (2023).

Ao analisar a Figura 13, pode-se observar que todas as amostras apresentaram perdas de aproximadamente 12,5%, até 156 graus que podem estar atribuídas à liberação da água. (QAMBRANI *et al.*, 2017). Na Figura 13a pode ser observada uma perda de massa de 53% entre 295 e 353°C que pode estar relacionada com a presença de matéria orgânica remanescente na torta de café, ou seja, não foram totalmente carbonizadas durante o tratamento térmico a 800°C por 30 minutos. O evento observado entre 353 e 477 °C pode ser referente à queima do carbono, uma vez que este tipo de material oxida em temperaturas próximas a 400 °C. (RAMOS, 2009; YAO, MA, 2018).

Na Figura 13b é possível observar que após a desidratação da amostra (até 150°C) ocorre um pequeno ganho (4,9%) de massa entre 210 e 300 °C. Este ganho certamente está relacionado com a oxidação da magnetita (Fe_3O_4), formada durante a reação de obtenção do grafite. (MAGALHÃES, *et al.*, 2009; AMORIM *et al.*, 2014). Conforme apresentado na equação química a seguir.



A partir de 300°C observa-se uma ligeira perda de massa que se intensifica em 344 °C e em 401 °C. Esta perda de massa observada até 434°C, que praticamente ocorre em duas

etapas (344 a 401°C e 401 a 434°C) pode ser associada à oxidação do carbono e mostra perdas de massa de 17,9 e 44,8%, respectivamente. Uma última perda de massa, que ocorre de forma menos acentuada (6,9%), é observada entre 434 e 609°C. Este evento pode estar relacionado com a oxidação do carbono grafítico, que possui maior estabilidade térmica, e por isso vai oxidar em maiores temperaturas (MARASCHIN, 2016).

Nota-se na curva TG da amostra TCC1000 que a segunda perda de massa iniciou em aproximadamente 391 °C e terminou em 501°C. Este evento está relacionado com a queima do carvão (GIUSTO, *et al.*, 2017; PEREIRA, *et al.*, 2019). Ao comparar a temperatura do segundo evento com aquele observado para a amostra TCC800, nota-se um considerável aumento na temperatura em que a amostra começa a sofrer oxidação (aumento de 295 para 391°C). Este resultado indica que quando a torta de café foi tratada a 1000°C, a carbonização foi completa (PEREIRA *et al.*, 2019).

O resultado da curva TG obtido para a amostra TCNi1000, apresenta 3 perdas de massas, onde a primeira (até 107 °C) é devido à desidratação (17%), e as outras duas são referente à oxidação do carbono amorfo (40,9% entre 430 a 468 °C) e grafítico (25,3% entre 468 a 643°C). Nota-se que a oxidação do carbono grafite ocorre em uma temperatura maior, pois sua estrutura organizada aumenta a estabilidade térmica. Este fato, também foi observado por Negreti, (2016) e Brito (2018), os quais relatam que o carbono grafite é considerado termicamente estável, e inicia a sua oxidação a temperaturas maiores do que o carbono amorfo. Esses resultados mostram que parte do carbono amorfo presente na torta de café, foi convertida para carbono grafite ao ser tratada termicamente a 1000 °C na presença de nitrato de níquel.

A Tabela 4 apresenta as perdas de massa e teor de resíduo nas amostras TCC800; TCFE800; TCC1000; TCNi1000.

Tabela 4 - Perda de massa das amostras

Amostra	Perda de massa no intervalo (%)				Teor de resíduo* (%)
	100 a 250 °C	250 a 350 °C	350 a 450 °C	450 a 650 °C	
Torta de café	3,5	43	30	--	3,9
TCC800	12,5	53	10	--	20,2
TCFe800	12,5	4,9	17,9	44,8	25,2
TCC1000	13,9	18	18,7	81,4	18,4
TCNi1000	17	18	40,9	25,3	19,9

*Valor calculado desconsiderando o teor de água.

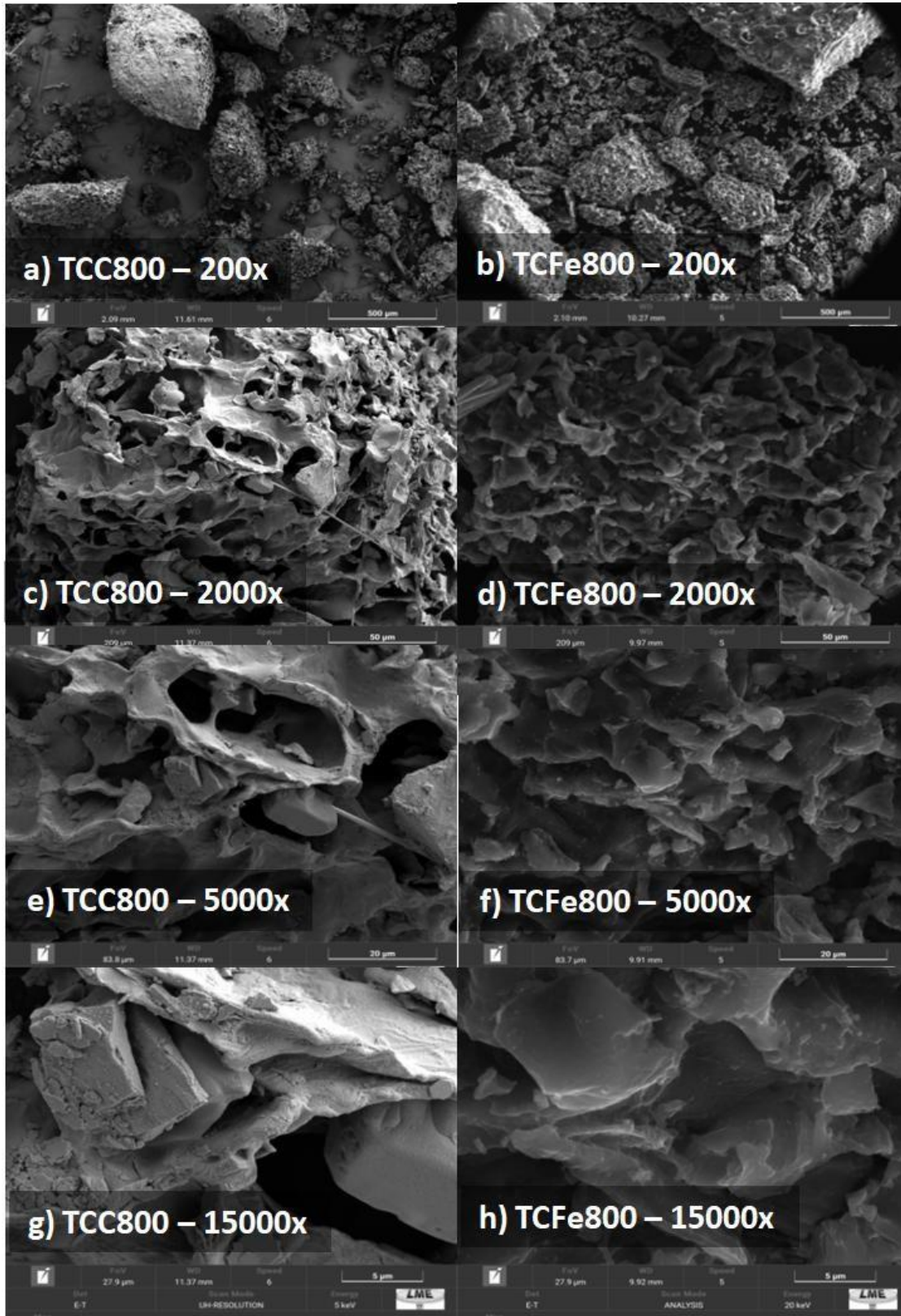
Fonte: Autora (2023).

Nota-se que o teor de cinzas presente na torta de café é 3,9%, um valor baixo, conforme esperado. Nota-se também que o teor de cinzas presentes nas amostras TCFe800 e TCNi1000, são maiores do que aqueles obtidos para as amostras TCC800 e TCC1000, respectivamente, uma vez que estas últimas não foram impregnadas com os catalisadores. Sendo assim, pode-se dizer que este aumento no teor de cinzas nestas amostras está relacionado com o Fe e Ni remanescentes.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia das amostras foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 14 apresenta algumas imagens de MEV obtidas para as amostras TCC800 e TCFe800 com diferentes ampliações (200x, 2000x, 5000x e 15000x).

Figura 14 - Imagens de MEV das amostras TCC800 e TCFE800 obtidas com diferentes ampliações.

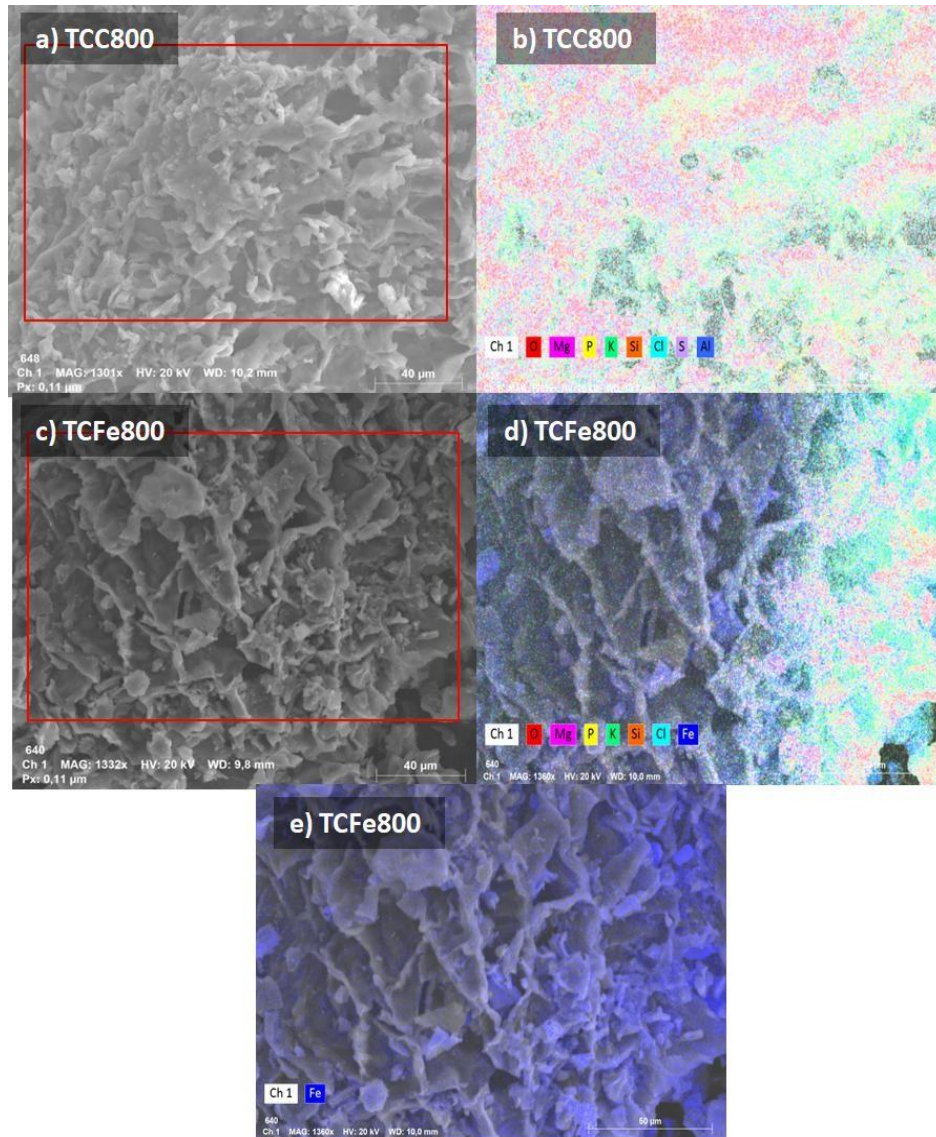


Fonte: Autora (2023).

Nas imagens da torta de café carbonizada à 800 graus (TCC800-Figura 14a) e do material preparado com Fe (TCFe800-Figura 14b) nota-se a presença de partículas de diferentes dimensões e formatos variados. Nas demais figuras, onde são mostradas imagens com maior ampliação dos materiais, nota-se a presença de cavidades e superfície com ondulações e regiões regulares (lisa). Nota-se também nas Figuras 14e e 14g) a presença de alguns blocos de material sobrepostos. É interessante mencionar a presença de pequenas partículas na superfície do TCFe800 (Figuras 14f e 14h) o que indica a presença de ferro. De forma geral, pode-se dizer que a morfologia da superfície das amostras de TCC800 e TCFe800 não apresentam grandes diferenças.

A Figura 15 apresenta os resultados de EDS/mapeamento obtidos para as amostras TCC800 e TCFe800. Estes resultados mostram que a TCC800 não possui ferro em sua composição. Por outro lado, nas imagens da amostra TCFe800 pode-se notar a presença de partículas de ferro distribuídas sobre o material. Na imagem da Figura 15e, nota-se claramente a presença de partículas de ferro com formatos e dimensões variadas distribuídas de forma homogênea na superfície do material TCFe800.

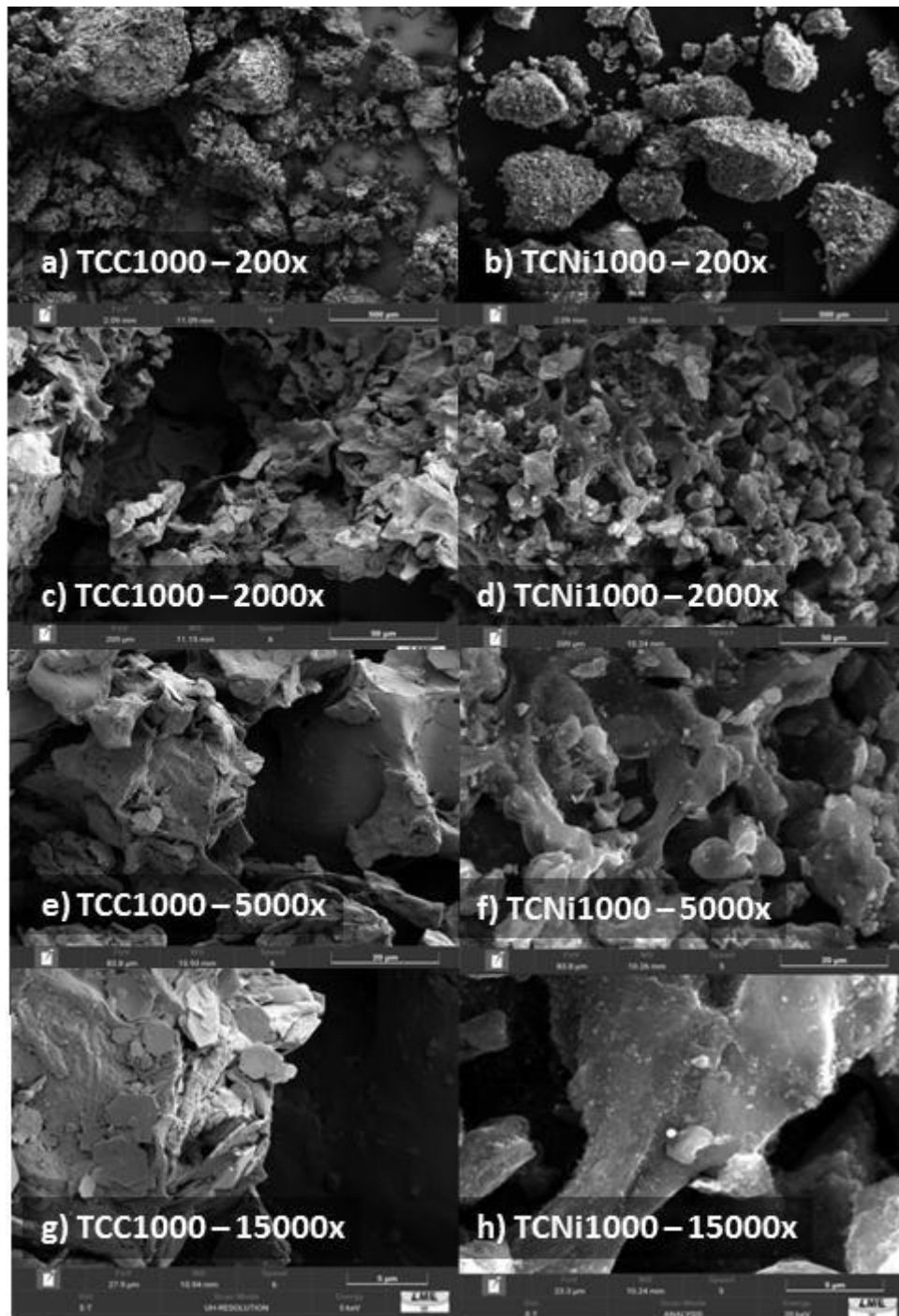
Figura 15 - Imagens de EDS/mapeamento obtidas para as amostras TCC800 e TCFE800.



Fonte: Autora (2023).

A Figura 16 apresenta as imagens de MEV para as amostras TCC1000 e TCNi1000 com diferentes ampliações.

Figura 16 - Imagens de MEV para as amostras TCC1000 e TCNi1000, obtidas com diferentes ampliações.

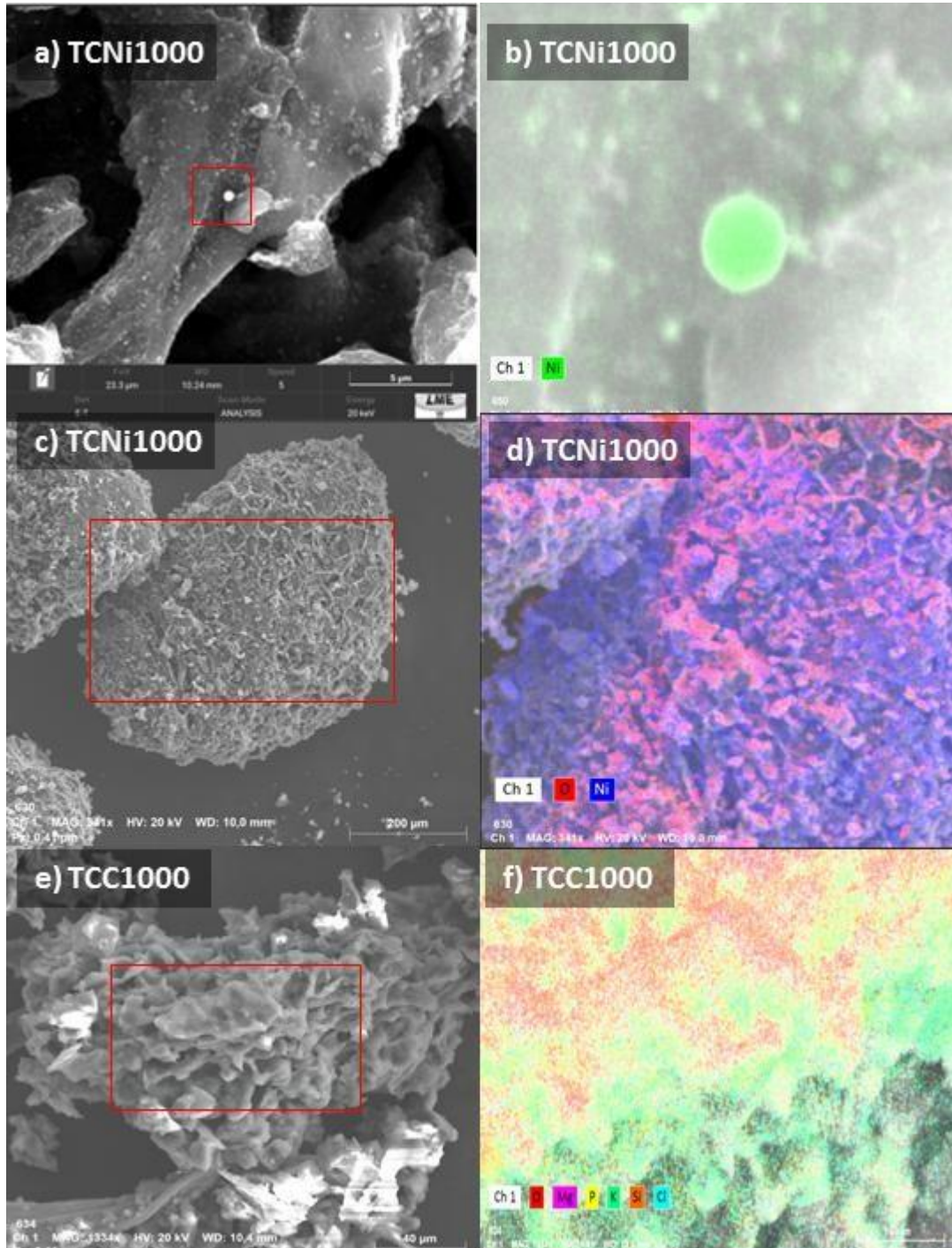


Fonte: Autora (2023).

As imagens observadas na Figura 16 são muito semelhantes com aquelas apresentadas na Figura 14, onde nota-se partículas de diferentes tamanhos e formatos com superfície lisa e ondulada, e com blocos de carbono sobrepostos. Nas imagens das Figuras 16f e 16h, nota-se a

presença de partículas arredondadas e com tonalidade mais clara, o que indica ser níquel metálico. Isso é confirmado pelas imagens de EDS e mapeamento apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Imagens de EDS e mapeamento das amostras TCC1000 e TCNi1000.



Fonte: Autora (2023).

Nas imagens da Figura 17a, nota-se claramente uma partícula esférica branca na superfície da amostra TCNi1000, que ao ser mapeada por EDS confirma ser níquel (Figura 17b). Em imagens com menor ampliação (Figuras 17c e 17d), nota-se também que as partículas de níquel estão distribuídas de forma homogênea por toda a superfície da TCNi1000. As imagens da amostra TCC1000, não apresentam a presença de níquel em sua composição, o que confirma que este metal é remanescente do processo de obtenção do material TCNi1000 onde se utilizou o nitrato de níquel como catalisador.

A Tabela a seguir apresenta a composição química semi-quantitativa obtida por EDS para as amostras estudadas.

Tabela 5 - Composição química semi-quantitativa obtida por EDS para as amostras TCC800, TCC1000, TCFE800 e TCNi1000.

Composição (%)									
Amostra	Fe	Ni	O	Mg	Si	Cl	S	K	P
TCC800	--	--	15,22	1,33	1,1	0,25	--	10,8	0,95
TCFe800	34,5	--	0,47	0,28	--	3,5	--	1,29	--
TCC1000	--	--	22	1,04	0,56	0,22	--	15,6	0,60
TCNi1000	--	9,6	5,4	4,2	0,53	2,6	--	1,0	1,8

Fonte: Autora (2023).

Nota-se que após a preparação do carbono grafite, parte do ferro e níquel permaneceram nas amostras mesmo após lavagem ácida com solução de HCl. Observa-se também que os teores de oxigênio, silício e potássio diminuíram nas amostras após processo de grafitação seguido de lavagem ácida. A redução nos teores dos metais, certamente está relacionado com a lixiviação dos mesmos durante a lavagem com HCl. Já a redução no teor de oxigênio pode corroborar com os resultados de espectroscopia Raman, que sugerem a diminuição da banda D para o material com catalisador, uma vez que a banda D está associada à presença de carbono amorfo com defeitos estruturais, gerados por meio da inserção de grupos oxigenados no plano de carbono.

Os resultados obtidos por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), para as amostras TCFE800 e TCNi1000 mostraram que elas possuem 12,0% de ferro e 9,6% de níquel, respectivamente. Nota-se que o teor de níquel na amostra TCNi1000 é o mesmo obtido por EDS, porém os valores obtidos para o teor de ferro são bastante divergentes. Esta diferença certamente está relacionada com o

fato do EDS ser uma análise semi-quantitativa e por analisar uma região muito pequena da amostra, que pode não ser representativa. Porém é interessante mencionar que os valores teóricos (adicionados durante a síntese) de ferro e níquel nas amostras TCF_e800 e TCNi1000 são iguais à 18,2 e 24,2%, respectivamente. Estes valores são menores do que aqueles obtidos por ICP-OES, pois parte dos metais são lixiviados durante a etapa de lavagem ácida. Os teores de ferro e níquel remanescentes nas amostras não foram lixiviadas pelo ácido clorídrico porque durante o processo de grafitação as partículas desses metais ficam recobertas pelo carbono grafítico.

6 CONCLUSÃO

A proposta de obter carbono grafite por meio da torta de café, impregnada com catalisadores Fe e Ni pode ser realizada com êxito. A amostra obtida a partir da torta de café impregnada com Ni(NO₃)₂ (TCNi1000) quando submetida ao tratamento térmico 1000°C, apresentou um melhor resultado na formação de carbono grafite, se comparado a amostra que foi impregnada com Fe(NO₃)₃ (TCFe800). Conforme os resultados obtidos por espectroscopia Raman, a amostra apresentou bandas G bem definidas, características da estrutura grafítica do material. Através da técnica de difração de raio-X (DRX), pode-se observar sinais bem cristalinos característicos de carbono grafítico e também avaliar o nível de grafitação e o mecanismo de grafitação que ocorreu entre a amostra e o catalizador de níquel. Confirmando assim, que o níquel apresentou maior eficiência para produção de carbono grafite em relação ao sal de ferro.

Dessa forma, a obtenção de carbono grafite através de matérias primas derivadas de resíduos agroindustriais na presença de catalisador, é uma alternativa viável economicamente e ambientalmente, pois além de contribuir para a preservação do meio ambiente, o grafite é um importante precursor para a síntese de grafeno e óxido de grafeno. Que são materiais que apresentam várias propriedades, como alta condutividade térmica, elétrica, podendo ser utilizado com diferentes finalidades.

REFERÊNCIAS

- AKHAVAN, O.; BIJANZAD, KEYVAN; MIRSEPAH, ALI. Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes. **RSC Advances**, v.4, p. 20441-20448, 2014.
- AMORIM, C. C. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. Tese apresentada para obtenção do título de doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo- Horizonte, 2010.
- AMORIM, C.C et al. Use of tar pitch as binding and reuctant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. **Chemosphere**, v. 109, p. 143-149, 2014.
- ANASTOPOULOS, I. et al. A review for coffee adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, n. 229, p. 555-565, 2017.
- ARAÚJO, T.Q. **Propriedades eletrônicas de super-redes de grafeno com uma modulação da velocidade de Fermi**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Física. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE, 2017.
- BENYEKKOU, N.; GHEZZAR, M.R; ABDELMALEK, F.; ADDOU, A. Elimination of paracetamol from water by a spent coffee grounds biomaterial. **Environmental Nanotechnology, Monitoring Management**. 2020.
- BERHE, S. et al. Adsorption efficiency of coffee husk for removal of lead (II) from industrial effluents: equilibrium and kinetic study. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 5, n.9, 2015.
- BHAVIRIPUDI, S. et al. Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Graphene Using Copper catalyst. **Nano Letters**, v. 10, p 4128-4133, 2010.
- BLEICHER, L. and SASAKI, J. M. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. **Apostila: 20**. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2000.
- BLINOVÁ, L. et al. Review: Utilization of waste from coffee production. **Research Papers Faculty of Materials Science and Technology**. Slorak University of Technoogy, v. 25, p. 91-101, 2017.
- BOEHM, H. P. Graphene: How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 49, p. 9332 – 9335, 2010.
- BONÂNCEA, C. E. **Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. Tese apresentada para obtenção do título de doutor em Química, Universidade de São Paulo, SP. 2010.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA (FAO). Brasília: Ministério da Saúde, 2020.
- BRITO, G. M. **Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassas agrícolas aplicados na remoção do herbicida 2,4-D em amostras de água contaminada**. Tese apresentada para obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES. 2018.

- BRUM, S.S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para a produção de novos materiais**. Lavras-MG: UFLA, 2007.
- CAMARGOS, J.S, F.; SEMMER, A.O.; SILVA, S. N. Characteristics and applications of graphene and graphene oxide and main routes for synthesis. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**,v.03, p.1118-1130, 2017.
- CARVALHO, F.A M. **Estudo de materiais de matriz polimérica reforçadas com cargas recicladas**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre. Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Leiria, 2020.
- CHEN, T. et al. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 188, p. 12051, 2009.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira de grãos**. Vigésimo levantamento, dezembro 2021, safra 2020/2021. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. 2021.
- DE FARIA, D.L.A., TEMPERINI, M.L.A., SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova** (São Paulo) v. 22, p. 541-552, 1999.
- DESTYORINI, F et al. Formation of nanostructured graphitic carbon from coconut waste via low- temperature catalytic graphitisation. **Engineering Science and Technology, an International Journal**. v. 24, p. 514-523, 2021a.
- DESTYORINI, F et al. Temperature driven structural transition in the nickel-based catalytic graphitization of coconut coir. **Diamond & Related Materials**. v. 117, Elsevier, 2021b.
- DONG, X et al. Electrical Detection of DNA Hybridization with Single-Base Specificity Using Transistors Based on CVD-Grown Graphene Sheets, **Advanced Materials**, v. 22, p. 1649–1653, 2010.
- DU, W. et al. Designing synthesis of porous biomass carbon from wheat straw and the functionalizing application in flexible, all-solid-state supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 797, p. 1031-1040, 2019.
- DURÁN, C. A. A. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v.9, n.1, p.1-28, 2017.
- EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.
- ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee byproducts. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 50, n. 2, p. 414-420, 2012.
- FAHMI, M.Z., KUSUMA, H.S. Graphene oxide from Indonesian biomass: Synthesis and characterization. **BioResources**, v.13, n.3, p. 4832-4840, 2018.
- FAROLDI, B, M. et al. Efficient nickel and copper-based catalysts supported on modified graphite materials for the hydrogen production from formic acid decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 629, 2022.

- FERREIRA, L.M. **Caracterização do bioadsorvente produzido a partir da torta de mamona (*ricinus communis* L.)**. Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre em Ciências Florestais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba-RN, 2019.
- GEIM, A.K. Graphene: Status and Prospects. **Science Magazine**, vol. 324, no. 5934, p.1530–1534, 2009.
- GIUSTO, L. A, R. et al. Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Soot and Methylene Blue Adsorption. **Water, Air, & Soil Pollution**, p.228-249. 2017.
- GRASSI, P. et al. Preparação, caracterização e avaliação catalítica do compósito Fe₂O₃/grafite em reação foto- Fenton. **SciELO Brasil**. V. 24, 2019.
- HASSAN, M.M; CARR, C.M. Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review. **Chemosphere, Elsevier**, 2021.
- IONASHIRO, M.; GIGANTE, A. CRISTINA; CAIRES, F. J. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2a. ed. Araraquara: Vesper, 2012.
- JASSEN,B.; HUYNH,T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by products: A review. **Resources, Conservation & Recycling, Elsevier**, 2018.
- KAMAL, M. S, K; WALAA, A. E; AHMED, A. E. Biomass derived P– doped activated carbon as nanostructured mesoporous adsorbent for chromium (VI) pollutants with pronounced functional efficiency and recyclability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier**. 2020.
- KIM , M. et al. Ultra-stable sodium ion storage of biomass porous carbon derived from sugarcane. **Chemical Engineering Journal, Elsevier**. 2022.
- KIM, J. et al. Graphene oxide sheets at interfaces. **J. Am. Chem. Soc**, v.132, p. 8180– 8186, 2010.
- KUMAR, R. Krishna; BANDURIN, D. A.; PELLEGRINO, F. M. D.; CAO, Y.; PRINCIPI, A. GUO, H., GEIM, A. K. Superballistic flow of viscous electron fluid through graphene constrictions. **Nature Physics**, v. 13, n. 12, 2017, p. 1182-1185.
- LERMEN, A. M. et al.; A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: uma breve revisão. **Brazilian Applied Science Review**. Curitiba, v.5, n.1, p. 273-288, 2021.
- LIMA, T.B, S. **Compostos poliméricos de grafeno para aplicação em sensores e blindagem eletromagnética**. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Recife, 2019.
- LOBATO, E. **Perfil da Grafita. Relatório Técnico elaborado pela J. Mendo Consultoria**. Belo Horizonte: Ministério de Minas e Energia – MME e Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento – BIRD, n.41, 2009.
- LQES. **O Prêmio Nobel de Física 2010 na ponta do lápis**. Campinas, 2016.

- MAGALHÃES, F. et al.; Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p.1016-1022, 2009.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura. Departamento de Engenharia Mecânica - EMC.** Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens - LCMAl. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Apostila 97, 2009.
- MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, Porto Alegre, RS, 2016.
- MARTIN, A. G. et al. Porous graphene-like carbon from fast catalytic decomposition of biomass for energy storage applications. **ACS Omega**, v. 4, p.21446-21458, 2019.
- MARTINS MONTEIRO LIMA, M. et al. Combined Haber-Weiss and vacancy mechanism: Ce⁴⁺ used as intelligent isomorphic ions in iron oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103731, 2020.
- MENDONÇA, Leonardo Henrique Paiva. **Grafeno e a sua Produção a Partir da Grafita Natural.** Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.
- MHEMED, H. A. et al. Gas adsorptive desulfurization of thiophene by spent coffee grounds-derived carbon optimized by response surface methodology: Isotherms and kinetics evaluation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.
- MIRANDA, R.V, M. **Resíduos da agroindústria do café como condicionadores de nitrogênio para as plantas.** Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre em Agricultura Tropical e Subtropical. Gestão de Recursos Agroambientais, Instituto Agronômico, Campinas, SP, 2018.
- MOHAN, V.B. et al. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B**, v. 142, p.200-220, 2018.
- NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015.
- NASCIMENTO, J.P. **Esfoliação Química do Grafite Natural em mistura de solventes orgânicos: a obtenção de grafenos de poucas camadas.** Dissertação de Mestrado CDTN, 2013.
- NASCIMENTO, J. P. et al. Esfoliação do Grafite Natural em N-metilpirrolidona e Clorofórmio para Obtenção de Grafenos. **In: 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química**, 35., 2012, Águas de Lindóia. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2012.
- NEGRETI, M.A, P. **Obtenção e caracterização de compostos poliméricos com óxido de grafeno reduzido.** Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre em Ciências. Universidade de São Paulo, São Paulo- SP, 2016.

NOVOSELOV, K.S. GEIM, A.K. MOROZOV, S.V. JIANG D., ZHANG Y., DUBONOS, S.V., GRIGORIEVA, I.V., FIRSOV, A.A., **Science** **306**, p. 666, 2004.

NUNES FILHO. et al. Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual. **Cerâmica**, n.67, p.210-229, 2021.

OLIVEIRA, A. E. F et al. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina de óxido de grafeno por espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho. **Revista Virtual de Química**, v.11, n.3, p. 866-877, 2019.

OLIVEIRA, W.E. et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v 152, p.1073–1081, 2008.

ONU. Organização das Nações Unidas. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. 2018.

PEREIRA, L. O. et al. Preparation of magnetic photocatalysts from TiO₂, activated carbon and iron nitrate for environmental remediation. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 382, 2019.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

QAMBRANI, N. A. et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 255 273, 2017.

RAMOS, M. S. **Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas**. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto,verde ardido (PVA) do café. **Química Nova**. v. 32, n.5, p. 1139-1143, 2009.

REINA, A. et al. “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition” **Nano Letters**, v.9, p. 30-35, 2009.

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, 2018.

SAMPAIO, J.A. et al. Grafita. In: LUZ, A.B.; LINS, F.A. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 471-488

SANTOS, A. R. et al. Aplicação da espectroscopia RAMAN na caracterização de misturas pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova**, v.42, n.5, p. 489-496, 2019.

SATURNINO, J. C. S. F. **Grafite de Kish: Aspectos gerais, caracterização e purificação**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Química. Universidade Federal de Viçosa- MG, 2019.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E.O. Grafeno uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 54-67, n. 2, 2016.

- SHAMS, S. SAQIB et al. Synthesis of graphene from biomass: A green chemistry approach. **Materials Letters**, v. 161, p. 476-479. 2015.
- SOUZA, N. S. **Síntese e estudo das propriedades físicas de grafite, ferromagnético fluído nanoestruturado**. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências - Universidade de São Carlos, São Paulo, 2014.
- SOUZA, N.S. **Síntese e estudo das propriedades físicas de grafite, ferromagnético fluído nanoestruturado**. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências- Universidade de São Carlos, São Paulo, 2019.
- SUPRIYANTO, G. et al. Graphene oxide from Indonesian biomass: Synthesis and characterization. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 4832-4840, 2018.
- UIPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <https://abqrs.com.br/>. Acesso em 26 de junho de 2021.
- XIA, S. et al. Reaction kinetics, mechanism, and product analysis of the iron catalytic graphitization of cellulose. **Journal of Cleaner Production**. 2021.
- XIA, S. et al. Synthesis and formation mechanism of biomass-based mesoporous graphitic carbon. **Fuel Processing Technology**. 2020.
- XU, G. R et al. Layer-by-layer (LBL) assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 428–443, 2015.
- YAO, Z.; MA, X. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo. **Bioresource Technology**, v. 247, p.302-309, 2018.
- Yi, M.; SHEN, Z. A Review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n.22, p.11700-11715, 2015.
- YU, K. et al. Natural biomass-derived porous carbons from buckwheat hulls used as anode for lithium-ion batteries. **Diamond & Related Materials**. 2021.
- ZAMBRANO-A, I. et al. Reduced graphene oxide membranes in ocular regenerative medicine. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 114, n. 111075, 2020.
- ZARBIN, A.J, G; OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis. **Química Nova**, v.36, n.10, p.1533-1539, 2013.
- ZHANG, X. et al. Synthesis of porous graphitic carbon from biomass by one-step method and its role in the electrode for supercapacitor. **Journal of Applied Electrochemistry**. 2018.