

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATERIAIS PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS:  
OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE GRAFENO/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> E  
ESTUDO DA RETIFICAÇÃO DE CORRENTE IÔNICA EM  
NANOPOROS

Mariana Cristina Silva \*

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR (A) EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-  
QUÍMICA

Orientador(a): Prof. Dr. Ernesto C. Pereira de Souza

\* bolsista FAPESP

São Carlos - SP  
2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Mariana Cristina Silva, realizada em 19/05/2020.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)

Profa. Dra. Patricia Gon Corradini (IFF)

Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago (IPEN)

Prof. Dr. Eduardo Giangrossi Machado (UNICAMP)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Forgive yourself for not knowing what you didn't know before you learned it.”

– Maya Angelou

“Sometimes the best way to learn something is by doing it wrong and looking at what you did.”

– Neil Gaiman

Dedico esta tese à minha família, especialmente à minha mãe Cassia, à minha irmã Carolina e ao meu pai Carlos, por todo apoio e por todo o amor.

## **Agradecimentos**

Ao Professor Ernesto pela amizade, pela orientação e pelas oportunidades de me aventurar em tantos e tão diversos projetos. Certamente todas estas possibilidades me permitiram amadurecer cientificamente, e sem estas o crescimento pessoal ao longo deste período não teria sido o mesmo.

Ao Dyovani por me ensinar o jeito certo de se fazer, pela coorientação extraoficial, pelos ensinamentos e pela paciência.

À Professora Lúcia pela amizade, pelos conselhos, pelas discussões, pela acolhida, pelas (merecidas) broncas e principalmente pela inspiração.

Ao Professor Elton pela amizade, pelas discussões, pelas risadas e por sempre saber onde encontrar aquele artigo que faltava.

Aos professores Nerilso Bocchi e Manoel Petrucelli Homem pelo papel essencial nessa jornada pela físico-química.

Aos amigos Kaline, Mari, Gabi e Lucas que me acompanham e apoiam desde a graduação.

À Fer, à Ale, à Josi, ao Ciro e ao Du por todo o suporte e conselhos e por sempre estarem por perto durante esta jornada.

Aos amigos do LIEC Eletroquímica pela contribuição na minha formação ao longo destes anos: Pat e Marina pelo companheirismo de sempre; Wallas, Moises e Magno, pela troca de experiências, conhecimentos e risadas; Marcos, Murilo, Sirlon e Evaldo, pela parceria (especialmente nas conversas do café); João, Cris, Leandro, Hugo, Juliana, Fagiani, Renato e Wosiak pela convivência e amizade.

E aos amigos que fizeram parte deste laboratório durante meu doutorado: Alo, Lazaro, Camila, Roger, Robert, Aline, Gabriel, Suellen, Wirley, Alex, Emerson, Rodrigo, Lorena, Driele, Yeison.

Ao Ademir pela amizade, pelos conselhos e pela prontidão na ajuda.

Ao Rori, pelas belas imagens de microscopia e belas conversas.

Às meninas da secretaria Dani, Luma, Cristina, Ariane e Luciani.

Aos membros da banca, que se dispuseram a discutir e contribuir com este trabalho.

Ao DQ-UFSCar e ao LIEC pelo suporte.

À FAPESP pela bolsa (Processo 2015/12851-0) e suporte concedidos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Lista de Abreviaturas

%at	Porcentagem atômica
DTG	derivada da curva termogravimétrica
E	potencial
FWHM	largura a meia altura
GO	óxido de grafeno
GRT	compósito de óxido de grafeno decorado com TiO <sub>2</sub> e RuO <sub>2</sub>
HR-TEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	razão de intensidade entre as bandas D e G no espectro Raman de amostras carbônicas
<i>j</i>	densidade de corrente
L	comprimento da região carregada
MAH	hidrotérmico assistido por micro-ondas
p <sub>Ti+Ru</sub>	relação entre a quantidade molar de íons metálicos e a massa de GO
PTFE	politetrafluoretileno
R	raio do menor estreitamento
RR	razão de retificação
SEM	microscopia eletrônica de varredura
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TGA	análise termogravimétrica
T <sub>s</sub>	temperatura de síntese
TTIP	tetraisopropóxido de titânio
XRD	difração de raios-X

## Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Tangente de perda para diferentes solventes a 2.45 GHz e 20 °C.....	6
TABELA 2.2 – Comparação entre aquecimento convencional e assistido por micro-ondas.....	9
TABELA 2.3 – Comparação das propriedades de materiais gráficos.....	17
TABELA 2.4 – Reagentes químicos utilizados no estudo. ....	26
TABELA 2.5 – Nome das amostras de acordo com a proporção de precursores metálicos e a temperatura de síntese.....	29
TABELA 2.6 – Posição, intensidade e FWHM para os planos (002) do grafite e (001) do GO.....	38
TABELA 2.7 – Razão $I_D / I_G$ do grafite utilizado como material de partida e das amostras de GO produzido por Hummers e Tour.....	41
TABELA 2.8 – Razão entre a massa de GO obtida e a massa de grafite utilizado como material de partida.....	42
TABELA 2.9 – Perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas de GO. ....	43
TABELA 2.10 – Posição, FWHM e tamanho de cristalito tomando como base os planos (101) da fase anatase e (110) da fase rutilo das amostras sintetizadas em meio de $HNO_3$ para os reatores comercial e <i>homemade</i> . ....	48
TABELA 2.11 – Influência do tipo reator hidrotérmico nas características do GRT sintetizado em meio acidificado por $HNO_3$ . ....	48
TABELA 2.12 – Análise elementar por EDS de amostras preparadas em pH 8. ....	52
TABELA 2.13 – Análise elementar por EDS de amostras preparadas em pH 4. ....	57
TABELA 2.14 – Razão de intensidade entre as bandas D e G para os compósitos GRT sintetizados em pH 4 e o GO.....	61
TABELA 2.15 – Perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas dos compósitos GRT sintetizados em pH 4.....	63



TABELA 2.16 – Massa das amostras de GRT sintetizadas em pH 4 observada nas análises termogravimétricas a 800 °C. ....	64
TABELA 2.17 – Proporção entre a quantidade molar de íons metálicos e a massa de GO considerando os valores experimentais e rendimento para cada condição de síntese. ....	65
TABELA 3.1 – Condições empregadas para definir o domínio dos modelos apresentados na FIGURA 3.12. ....	83

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Consumo de energia global (em milhões de toneladas equivalentes de petróleo) por ano, no período entre 1993 e 2018. ....	1
FIGURA 1.2 – Porcentagem anual de aumento da demanda energética e emissão de CO <sub>2</sub> . ....	2
FIGURA 2.1 – O espectro eletromagnético. ....	4
FIGURA 2.2 – Efeito do campo elétrico alternado em íons e dipolos. ....	5
FIGURA 2.3 – Perfil de distribuição de temperatura dentro do vaso reacional após 60 segundos submetido a irradiação por micro-ondas (esquerda) ou a tratamento em banho de óleo (direita). ....	9
FIGURA 2.4 – Vantagens da utilização de radiação micro-ondas em sínteses químicas. ....	10
FIGURA 2.5 – Mecanismo de aquecimento por micro-ondas para carbono sólido. ...	11
FIGURA 2.6 – Distribuição do campo elétrico das micro-ondas (2,45 GHz) em torno de duas partículas de carvão ativado em tolueno. Distância entre partículas: (a) 0 µm, (b) 1 µm e (c) 100 µm. ....	12
FIGURA 2.7 – Descarga de arco elétrico ocorrendo na superfície do catalisador Pd/carvão ativado durante irradiação de 550 W de micro-ondas e a taxas de agitação de 0 rpm (a e b) e 1500 rpm (c). ....	13
FIGURA 2.8 – Distribuição de temperatura em reator sob irradiação por microondas na presença de Pt/carvão ativado em água (direita) e cicloexano (esquerda). ....	13
FIGURA 2.9 – Profundidades de penetração das micro-ondas (2,45 GHz) para alguns solventes típicos. ....	14
FIGURA 2.10 – Perfil de geração de calor e distribuição de temperatura de água desmineralizada contida em vaso de borossilicato após 2 s de irradiação de micro-ondas por reator monomodo. ....	15
FIGURA 2.11 – Representação do grafeno (acima) e outras formas gráficas (abaixo): fulereno (esquerda), nanotubo de carbono (centro) e grafite (direita). ....	16

FIGURA 2.12 – Métodos de preparo de grafeno.....	18
FIGURA 2.13 – Diferentes métodos de síntese de óxido de grafite.....	19
FIGURA 2.14 – Esquema da formação de nanopartículas sobre o GO. Os grupos funcionais oxigenados atuam como locais quimicamente reativos de modo a favorecer a nucleação e crescimento destas nanopartículas. ....	22
FIGURA 2.15 - Esquema representando os objetivos do estudo.....	25
FIGURA 2.16 – Esquema da síntese de GO via método de Hummers.....	27
FIGURA 2.17 – Esquema da síntese de GO via método de Tour.....	28
FIGURA 2.18 – Micro-ondas adaptado (a) e reator (b) utilizado na síntese hidrotérmica.....	30
FIGURA 2.19 – Síntese do compósito GRT via reator <i>homemade</i> .....	30
FIGURA 2.20 – Micro-ondas comercial (a) e frasco reacional (b) utilizados nas sínteses.....	31
FIGURA 2.21 – Síntese do compósito GRT via reator comercial.....	32
FIGURA 2.22 – A influência da espessura da amostra e do número atômico na formação de imagens de TEM.....	36
FIGURA 2.23 – Imagens de SEM do GO produzido por (a) Hummers e (b) Tour.....	37
FIGURA 2.24 – Difratoogramas de raios-X do grafite e das amostras de GO produzido por Hummers e Tour (a). Espaçamento entre camadas no grafite e no GO (b). ....	38
FIGURA 2.25 – Espectro Raman do grafite e das amostras de GO produzido por Hummers e Tour (a). Modo de vibração degenerado Eg (b). Modo de vibração associado ao aparecimento da banda D (c). ....	39
FIGURA 2.26 – TGA (vermelho) e DTG (azul) da amostra de GO sintetizada via método de Tour em atmosfera inerte (a) e oxidante (b). ....	43
FIGURA 2.27 – Perfil de potência e temperatura em reator <i>homemade</i> para síntese a 110 °C (a) e 140 °C (b) e perfil de potência e temperatura em reator comercial para síntese a 140 °C (c).....	45

- FIGURA 2.28 – Imagens de SEM de amostras sintetizadas em meio de  $\text{HNO}_3$  3,5 % na condição  $p\text{Ti} + \text{Ru} = 10\%$  e  $T_s = 140\text{ }^\circ\text{C}$  para o reator (a) *homemade* e (b) comercial, bem como a distribuição do tamanho de partícula destas amostras (c: *homemade*; d: comercial). .....46
- FIGURA 2.29 – Padrão de difração de raios-X das amostras sintetizadas em meio de  $\text{HNO}_3$  em reato comercial e *homemade*. .....47
- FIGURA 2.30 – Imagem de SEM com mapeamento de composição elementar por EDS e espectro de EDS pontual, para a amostra sintetizada em reator comercial. Para melhor visualização, a região correspondente a folha de GO foi demarcada. ....49
- FIGURA 2.31 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 02%\_110 °C sintetizada em pH 8. ....51
- FIGURA 2.32 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 8. ....52
- FIGURA 2.33 – XRD das amostras sintetizadas em pH8 (a); XRD da amostra 10%140 °C sintetizada em pH 8 após tratamento térmico (b); perfil de pressão durante as sínteses em meio ácido e levemente alcalino (c). ....53
- FIGURA 2.34 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 02%\_110 °C sintetizada em pH 4. ....55
- FIGURA 2.35 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 4. ....56
- FIGURA 2.36 – Imagens de SEM das amostras sintetizadas em pH 4 (a) 02%\_110 °C, (b) 02%\_140 °C, (c) 10%\_110 °C e (d) 10%\_140 °C. ....57
- FIGURA 2.37 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras sintetizadas em pH 4 (a) 110\_02%, (b) 110\_10%, (c) 140\_02% e (d) 140\_10%. ....58
- FIGURA 2.38 – Ampliação da imagem de SEM da amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 4. ....58

FIGURA 2.39 - Imagens de HR-TEM para as amostras sintetizadas em pH 4. ....	59
FIGURA 2.40 - Padrão de difração de raios-X (a) e espectros Raman (b) das amostras sintetizadas em pH 4. ....	60
FIGURA 2.41 – Análise termogravimétrica (linha vermelha) e termogravimetria diferencial (linha azul) dos compósitos sintetizados em pH 4: 02%_110 °C (a), 02%_140 °C (b), 10%_110 °C (c) e 10%_140 °C (d).....	62
FIGURA 2.42 – Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis $p_{Ti + Ru}$ e $T_s$ e combinação de efeitos tomando como resposta o tamanho de partícula e a razão Ti/Ru nos compósitos GRT sintetizados em pH 4. ....	65
FIGURA 3.1 – Representação esquemática de nanocanais biológicos, apresentando um canal de transporte de íons potássio sensível a presença de óxido nítrico. ....	68
FIGURA 3.2 – Resumo dos modelos, princípios e aplicações de nanoporos e nanocanais para transporte de espécies. ....	68
FIGURA 3.3 – Esquema demonstrando a potencial utilização de sistemas de nanocanais na conversão de energia. ....	70
FIGURA 3.4 – Etapas de método numérico de análise. ....	72
FIGURA 3.5 – Discretização do domínio. A subdivisão do domínio $\Omega$ em $N-1$ subdomínios $\Omega_i$ constitui a malha criada na discretização do domínio.....	73
FIGURA 3.6 – Função suave $u$ (preto) aproximada por uma função $ud$ linear por partes. Divisão do domínio em quatro (a) e em oito (b) intervalos, demonstrando que quanto menor o tamanho dos intervalos melhor a aproximação. ....	76
FIGURA 3.7 – Esquema de resolução de problema via método dos elementos finitos. ....	78
FIGURA 3.8 – Variação da corrente iônica em função do potencial aplicado para (a) a membrana de alumina sem modificação e (b) membrana modificada pela presença de monocamada de nanopartículas de ouro.....	79

- FIGURA 3.9 – Efeito da modificação da superfície de partículas de ouro com ácido poliacrílico (PAA): alteração no potencial zeta (a) e nos perfis voltamétricos (b). .....80
- FIGURA 3.10 – Variação da distância entre partículas para as monocamadas de ouro sintetizadas com nanopartículas de diferentes diâmetros (a). Variação na razão de retificação para diferentes tamanhos de nanopartículas (b). Variação na razão de retificação para diferentes números de camadas de ouro. ....80
- FIGURA 3.11 – Esquema experimental de estudo de retificação de corrente e construção do modelo axissimétrico utilizado nas simulações. ....82
- FIGURA 3.12 – Modelos axissimétricos empregados para o estudo em que somente a região mais estreita apresenta carga superficial. ....83
- FIGURA 3.13 - Densidade de corrente em função do potencial eletrostático para diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro .....84
- FIGURA 3.14 - Razão de retificação em função do potencial aplicado para (a) diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro e (b) diferentes densidades carga superficiais na parede do poro. ....85
- FIGURA 3.15 – Densidade de corrente em função do potencial aplicado para as três geometrias apresentadas na FIGURA 3.12, sendo estudado diferentes densidades carga superficiais na parede do poro (superior) e diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro (inferior). .....86
- FIGURA 3.16 – Razão de retificação em função do potencial aplicado para (a) diferentes densidades carga superficiais na parede do poro e (b) diferentes tamanhos de partícula (e, conseqüentemente, diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro). .....87
- FIGURA 3.17 - Razão de retificação nas condições simuladas (a) e diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (b).....88
- FIGURA 3.18 – Perfil de concentração de cátions (abaixo) e ânions (acima) para diferentes momentos da varredura de potencial. A escala de cor representa a concentração em unidade de mM. O valor da concentração no seio da solução é 10 mM. A carga superficial definida é de  $-5 \text{ mC m}^{-2}$ . .....89

FIGURA 3.19 – Voltamogramas simulados para diferentes números de empilhamento de partículas (acima) e as respectivas RR (abaixo) para os modelos A (esquerda), B (centro) e C(direita).....90

## Resumo

MATERIAIS PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS: OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE GRAFENO/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> E ESTUDO DA RETIFICAÇÃO DE CORRENTE IÔNICA EM NANOPOROS. O cenário energético atual aponta a necessidade de implementação de metodologias que valorizem a diminuição de consumo energético, bem como a utilização de processos mais limpos e sustentáveis de produção, conversão e armazenamento de energia. Neste panorama, destaca-se a necessidade de se compreender mais a fundo fenômenos e materiais envolvidos em aplicações relacionadas a energia. Neste sentido, a primeira parte desta tese compreende o estudo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e caracterização de óxido de grafeno decorado com nanopartículas de RuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. A escolha deste material para estudo se dá pelo potencial de aplicação no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. Diversos parâmetros foram estudados: quantidade relativa de precursores metálicos, meio de síntese, pH, reagentes de partida, composição e temperatura. Dentre tais variáveis, o efeito do pH deve ser destacado: em pH extremamente ácido (pH<0), não há formação de partículas de RuO<sub>2</sub>; em pH levemente básico (pH 8), a hidrólise forçada dos precursores metálicos leva à formação de aglomerados de óxidos e hidróxidos amorfos; em pH levemente ácido (pH 4) – e alterando o precursor de Ti<sup>4+</sup> para que seja solúvel nesse pH –, partículas de tamanho médio de 18 nm são obtidas, podendo ser comprovada a presença de rutênio. Ainda no contexto da temática energética, a segunda parte desta tese trata do estudo do fenômeno de retificação de corrente iônica em nanoporos. Este entendimento de conceitos básicos é fundamental no aprimoramento dos sistemas, já que leva a possibilidade de otimização de processos e, portanto, menor consumo energético. Para auxiliar no entendimento do fenômeno, esta tese utilizou ferramentas matemáticas e computacionais para o estudo do efeito de retificação de corrente iônica em nanoporos por meio de simulação por elementos finitos. Este efeito de retificação pode ser utilizado como base para construção de diversos dispositivos, uma vez que funcionam no armazenamento de energia potencial. Baseando-se em evidências experimentais, foram estudados geometria, dimensões e carga superficial dos poros. Por meio deste estudo ficou clara a necessidade de o poro apresentar assimetria, dimensões nanométricas e carga superficial para que o efeito de retificação de corrente ocorra. Neste sentido, quanto maior a carga e menor a abertura de um dos lados do poro, maior a retificação de corrente observada. Por meio de planejamento fatorial foi possível observar que, conforme esperado dado a importância do comprimento de Debye nestes casos, a dimensão do estreitamento do poro é parâmetro significativo nos valores de razão de retificação.



## Abstract

MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS: OPTIMIZATION OF THE SYNTHESIS OF GRAPHENE/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> AND STUDY OF IONIC CURRENT RECTIFICATION IN NANOPORES. The current energy outlook points to the need to implement methodologies that value the reduction of energy consumption, as well as the use of cleaner and more sustainable processes of production, conversion, and storage of energy. In this scenario, there is a need for a deeper understanding of phenomena and materials involved in energy-related applications. In this sense, the first part of this thesis focuses on the study of microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of graphene oxide decorated with RuO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The selection of this material for the study is due to its potential application in the development of energy storage devices. Several parameters were studied: relative amount of metallic precursors, synthesis medium, pH, starting reactants, composition, and temperature. Among these variables, the effect of pH should be highlighted: at extremely acidic pH (pH<0), there is no formation of RuO<sub>2</sub> particles; at slightly basic pH (pH 8), the forced hydrolysis of metallic precursors leads to the formation of amorphous oxides and hydroxides agglomerates; at slightly acidic pH (pH 4) – and changing the Ti<sup>4+</sup> precursor so that it is soluble at this pH –, particles with an average size of 18 nm are obtained, and the presence of ruthenium can be confirmed. Still in the context of energy-related theme, the second part of this thesis deals with the study of the phenomenon of ionic current rectification in nanopores. This understanding of basic concepts is fundamental to the systems improvement, as it leads to the possibility of optimizing processes and, therefore, lower energy consumption. To help understand the phenomenon, this thesis used mathematical and computational tools to study the effect of ionic current rectification in nanopores through finite element simulation. This rectification effect can be used as a basis for the construction of several devices since they work in the storage of potential energy. Based on experimental evidence, pore geometry, dimensions and surface charge were studied. Through this study it became clear the need for the pore to present asymmetry, nanometric dimensions and surface charge for the current rectification effect to occur. In this sense, it was evident that the greater the charge and the smaller the opening on one side of the pore, the greater the current rectification observed. Through factorial design, it was possible to observe that the pore narrowing dimension is a significant parameter in the values of rectification ratio, as expected due to the importance of the Debye length in these cases.

## Sumário

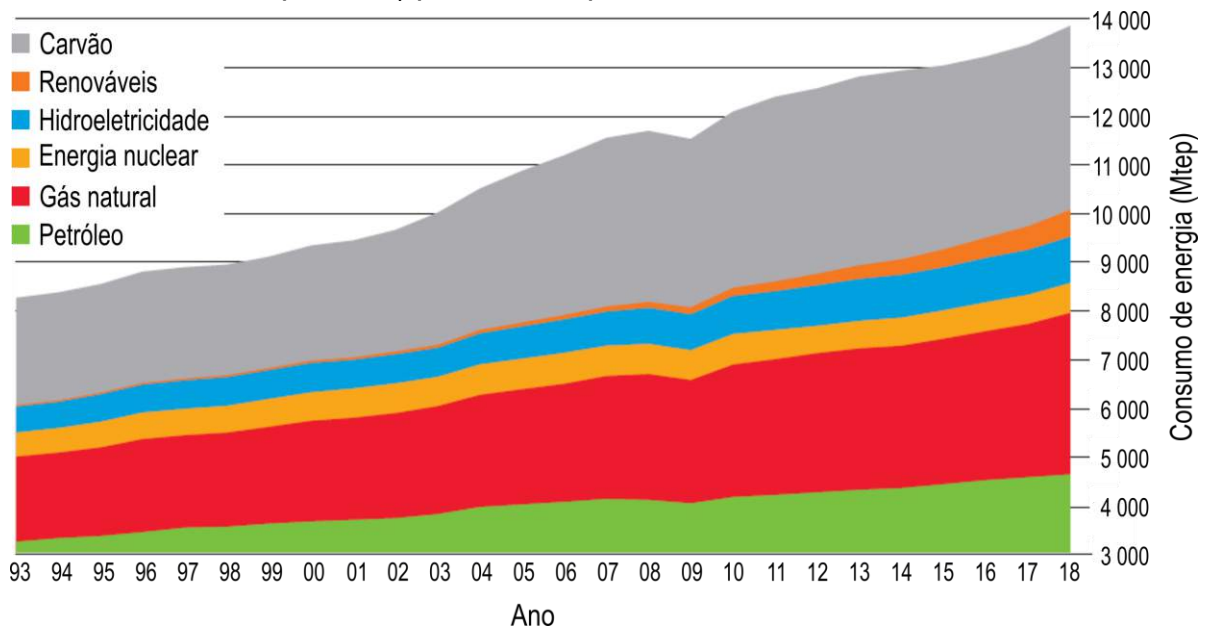
1 - MOTIVAÇÃO.....	1
2 - OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO COMPÓSITO GO/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> .....	3
2.1 - Introdução .....	3
2.1.1 - Interação da radiação micro-ondas com a matéria .....	3
2.1.2 - Óxido de grafeno.....	16
2.1.3 - Compósitos de grafeno para diferentes aplicações em catálise e dispositivos eletroquímicos .....	22
2.2 - Objetivos .....	25
2.3 - Procedimento Experimental .....	26
2.3.1 - Reagentes e equipamentos .....	26
2.3.2 - Síntese de GO .....	27
2.3.2.1 - Método de Hummers.....	27
2.3.2.2 - Método de Tour.....	28
2.3.3 - Síntese de GRT (GO/RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ).....	28
2.3.3.1 - Síntese do compósito GRT: reator <i>homemade</i> .....	29
2.3.3.2 - Síntese do compósito GRT: reator comercial .....	31
2.3.4 - Caracterização físico-química.....	33
2.3.4.1 - Difração de raios-X .....	33
2.3.4.2 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	34
2.3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura .....	34
2.3.4.4 - Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia.....	35
2.3.4.5 - Microscopia eletrônica de transmissão .....	35
2.3.4.6 - Análise Termogravimétrica .....	36
2.4 - Resultados e Discussão.....	37
2.4.1 - Óxido de grafeno.....	37
2.4.2 - Óxido de grafeno / TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> .....	44
2.4.2.1 - Influência do reator de micro-ondas: <i>homemade</i> vs. comercial ...	44
2.4.2.2 - Influência do pH da síntese: pH 8 .....	50

2.4.2.3 - Influência do pH da síntese: pH 4 .....	54
2.5 - Conclusões .....	66
3 - SIMULAÇÃO DO EFEITO DE RETIFICAÇÃO DE CORRENTE IÔNICA EM NANOPOROS .....	67
3.1 - Introdução .....	67
3.1.1 - Transporte de espécies em nanoporos .....	67
3.1.2 - Simulação por elementos finitos .....	71
3.2 - Descrição do problema .....	78
3.3 - Metodologia.....	81
3.4 - Resultados e Discussão.....	84
3.4.1 - Efeito do estreitamento em uma das extremidades do poro e presença de carga superficial.....	84
3.4.2 - Estudo comparativo de três diferentes geometrias de poro .....	85
3.4.3 - Planejamento fatorial: análise dos efeitos de carga e tamanho de poro sobre a razão de retificação.....	87
3.4.4 - Efeito do número de camadas na razão de retificação .....	90
3.5 - Conclusões .....	91
4 - REFERÊNCIAS.....	92

## 1- MOTIVAÇÃO

Projeções estimam que a demanda energética irá duplicar até 2050, apontando que o consumo de energia global, que atualmente é de cerca de 15 TW, alcançará 30 TW [1]. De acordo com o relatório *BP Statistical Review of World Energy* [2], em 2018, o aumento do consumo energético mundial foi de cerca de 2,9%, o que representa aproximadamente duas vezes o aumento anual observado na última década (FIGURA 1.1).

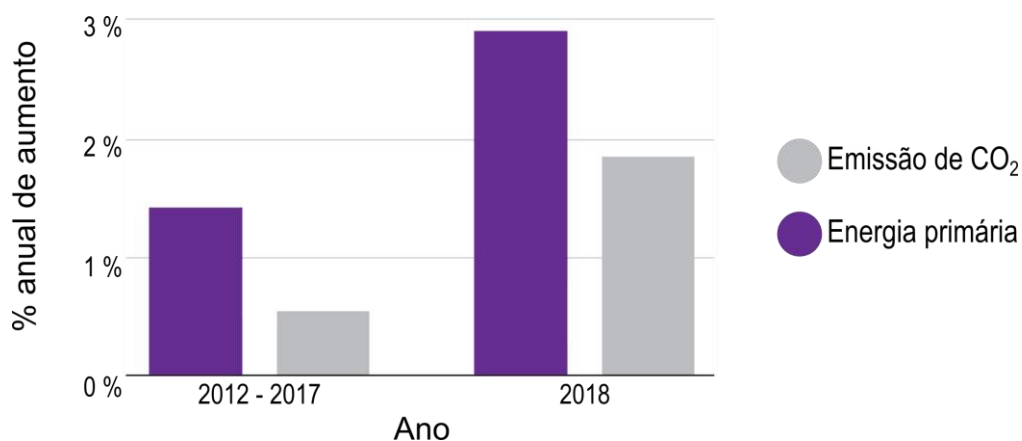
FIGURA 1.1 – Consumo de energia global (em milhões de toneladas equivalentes de petróleo) por ano, no período entre 1993 e 2018.



FONTE: Adaptado de [2].

Juntamente com este aumento de demanda energética, observa-se o crescimento da emissão de poluentes e gases de efeito estufa. Enquanto a demanda energética no ano de 2018 dobrou em relação à média anual dos seis anos anteriores, a emissão de CO<sub>2</sub> triplicou comparando-se os mesmos períodos [2]. Estes resultados mostram a não linearidade entre o crescimento do consumo energético e o aumento da emissão de gases de efeito estufa (FIGURA 1.2). Neste cenário, fica clara a necessidade de se desenvolver e aprimorar tecnologias que demandem menor consumo energético.

FIGURA 1.2 – Porcentagem anual de aumento da demanda energética e emissão de CO<sub>2</sub>.



FONTE: Adaptado de [2].

Uma vez observado que a matriz energética mundial é baseada na utilização de fontes não renováveis e poluentes, se evidencia a importância de estudar processos relacionados a temática de alternativas energéticas. Tendo isto em vista, faz-se necessária a criação de dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Qualquer que seja o dispositivo a ser construído, novos materiais devem ser desenvolvidos para atender a finalidade. Para tanto, faz-se necessária a compreensão das propriedades destes materiais e sua correlação com a metodologia de síntese, bem como é primordial o entendimento dos fenômenos envolvidos no funcionamento de dispositivos. Neste sentido, esta tese trata de dois tópicos principais relacionados a materiais para aplicações eletroquímicas com foco em energia. O primeiro deles é o estudo da otimização da síntese de óxido de grafeno/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>, enquanto o segundo é o estudo da influência de parâmetros relacionados a materiais nanoporosos na observação de efeito retificação de corrente.

O primeiro assunto a ser tratado (Capítulo 2) refere-se ao desenvolvimento via método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH – do inglês, *microwave-assisted hydrothermal*) de materiais funcionais nanoestruturados com potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos. Mais especificamente, neste trabalho foi estudada a otimização da síntese de óxido de grafeno decorado com nanopartículas de óxidos de titânio e rutênio utilizando metodologia MAH. Assim, foi estudada a síntese de um compósito com potencial aplicação na área de materiais para energia utilizando uma metodologia de síntese considerada verde por utilizar menores tempos de reação e temperaturas de síntese do que as metodologias convencionais. Outro tópico a ser abordado nesta tese (Capítulo 3) é a utilização de modelagem por elementos finitos para descrever e entender o fenômeno de retificação de corrente iônica em nanoporos modificados. Este efeito de retificação de corrente tem aplicação em diversas áreas, incluindo conversão de energia.

---

## 2- OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO COMPÓSITO GO/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>

---

Este capítulo trata da otimização da síntese de óxido de grafeno decorado com nanopartículas de óxidos de titânio e rutênio via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Para melhor apresentar o problema proposto, inicialmente será apresentada uma introdução acerca das peculiaridades das sínteses assistidas por micro-ondas e das características do material estudado. Posteriormente, serão apresentadas as etapas realizadas no estudo da otimização da síntese, apresentando os resultados de cada parte do processo e justificando a necessidade de se alterar rotas e fazer ajustes.

### 2.1- Introdução

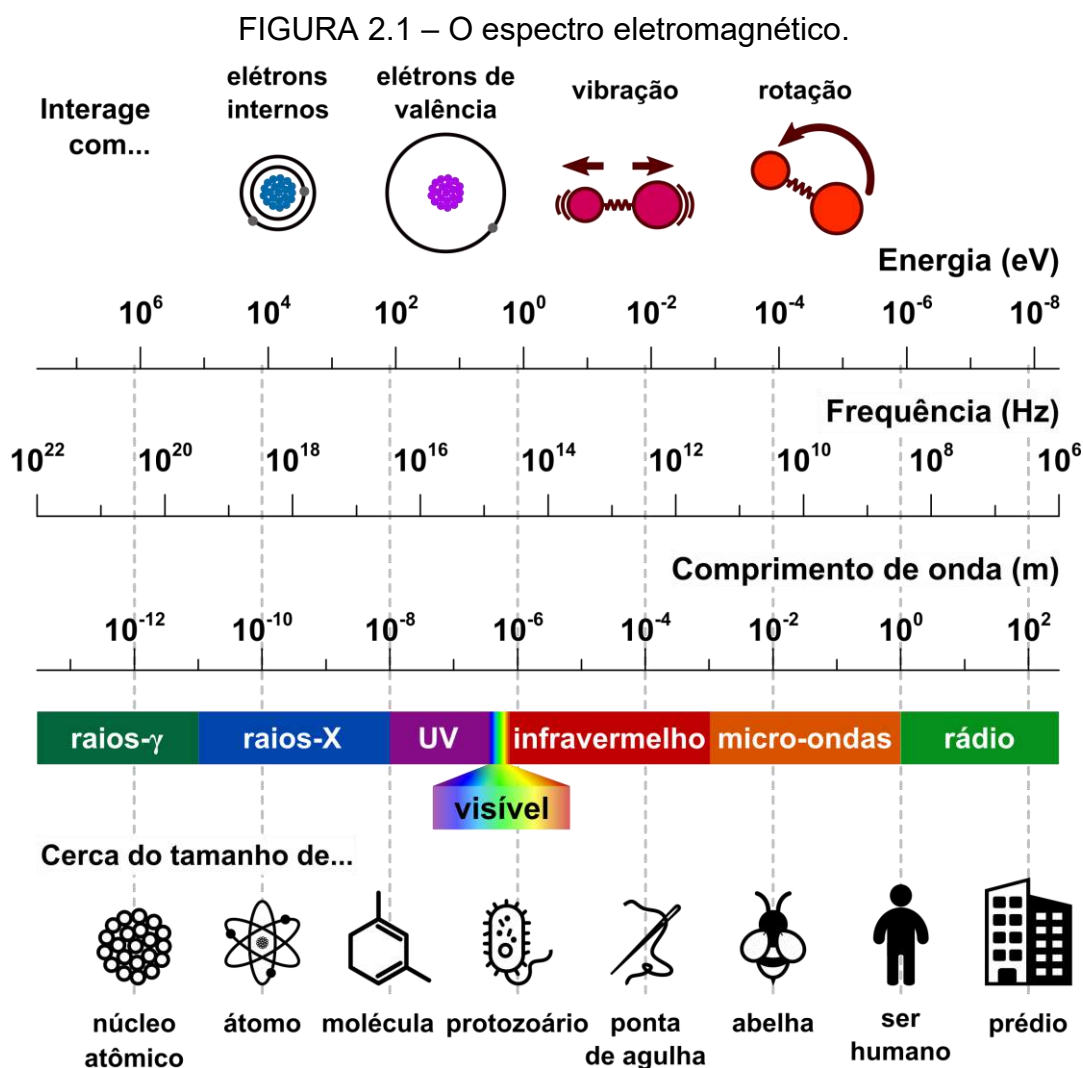
Como esta tese trata da utilização de micro-ondas em síntese química, esta Seção se iniciará com uma breve discussão das características da interação da radiação micro-ondas com a matéria. Ainda, serão apresentadas as características e propriedades dos materiais que compõe o compósito estudado – GO, TiO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>. Justifica-se, assim, a importância do estudo da otimização da síntese deste material pela possibilidade de seu emprego em diversas aplicações.

#### 2.1.1 - Interação da radiação micro-ondas com a matéria

A radiação micro-ondas está compreendida no espectro eletromagnético entre o infravermelho e a radiofrequência (FIGURA 2.1), em comprimentos de onda entre 1 mm e 1 m [3].

Em termos práticos, a radiação micro-ondas é utilizada tanto nas áreas de telecomunicação e tecnologia de radares como também em aplicações dependentes do efeito de aquecimento gerado pela interação desta radiação com a matéria. O setor de comunicação faz uso de uma ampla faixa de frequências dentro da região de micro-ondas. Para evitar qualquer tipo de interferências, as aplicações relacionadas ao efeito de aquecimento devem usar restritamente as chamadas

bandas ISM (*Industrial, Scientific and Medical frequencies*), sendo que fornos e reatores de micro-ondas comerciais operam majoritariamente a 2.45 GHz [4].



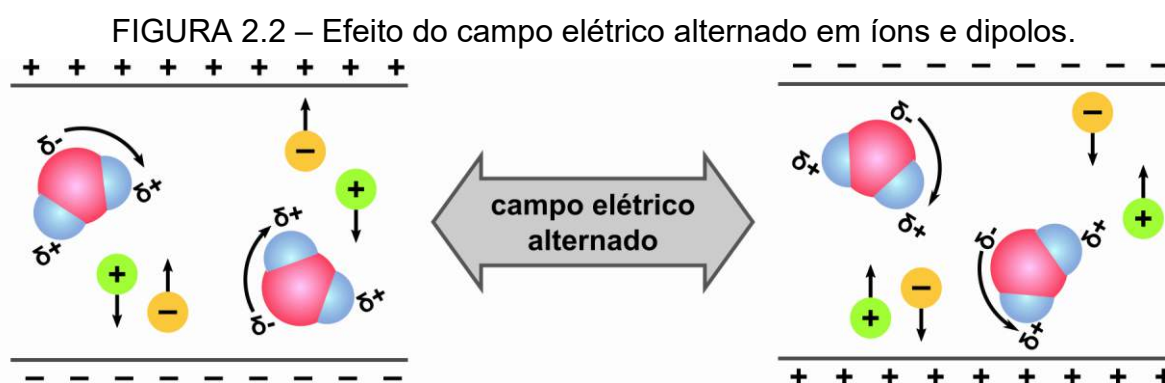
FONTE: Autoria própria.

O emprego das micro-ondas em química e áreas correlatas se iniciou na década de 1970 com o emprego desta radiação para a sinterização de materiais cerâmicos [5]. Posteriormente, em meados da década de 1980, as primeiras reações químicas assistidas por micro-ondas foram relatadas. Em 1985, Komarneni e Roy relataram o emprego de radiação micro-ondas para obtenção de esferas micrométricas de  $\text{TiO}_2$  [6]. Já na área de química orgânica, os trabalhos pioneiros de Gedye [7] e Giguere [8] apresentaram efeitos notáveis do emprego de micro-ondas, como diminuição no tempo reacional comparado ao aquecimento convencional e o importante papel do solvente [5].

Desde estes estudos iniciais, muito vem sendo discutido no sentido de explicar o papel da radiação micro-ondas em sínteses químicas e investigar a origem dos fenômenos relacionados. Enquanto as energias típicas de ligações químicas são

da ordem de algumas unidades de eV, a energia de um fóton de micro-ondas de 2.45 GHz é de cerca de  $10^{-5}$  eV. Portanto, a energia dos quanta de micro-ondas não é suficiente para romper ligações químicas e iniciar diretamente uma reação química. De fato, a energia associada a radiação micro-ondas é ordens de grandeza menor que a energia relativa ao movimento browniano (cerca de 0,02 eV em 200K) [4]. Assim, para se entender como a incidência de micro-ondas pode afetar as reações químicas, é necessário entender primeiramente o fenômeno de interação desta radiação com a matéria.

Na presença de campo aplicado, um momento de dipolo sofre a ação de um torque de modo a se orientar paralelo a este campo, dado que a energia potencial associada é mínima se o ângulo entre dipolo e campo é zero. Esta reorganização de cargas sob um campo eletromagnético é a origem física da polarização [9]. No caso de campo elétrico alternado, a tendência de dipolos e íons é o constante realinhamento em relação ao campo [10], conforme esquematizado na FIGURA 2.2. O tempo necessário para os dipolos se tornarem polarizados e então se despolarizarem é chamado tempo de relaxação ( $\tau$ ).



FONTE: Autoria própria.

Especialmente a altas frequências – como no caso da radiação micro-ondas – dois fenômenos relacionados a polarização devem ser destacados, uma vez que levam a dissipação de energia na forma de calor. O primeiro é a fricção interna, resultado de colisões de moléculas/íons vizinhos. O segundo é a perda dielétrica, consequência do atraso entre o estímulo eletromagnético e a resposta molecular devido ao fato de que os dipolos não têm tempo suficiente pra acompanhar a variação no campo [3]. Este último fenômeno só se torna significativo quando o tempo de relaxação é da ordem da frequência de excitação.

Para descrever o fenômeno de atraso entre o estímulo eletromagnético e a resposta molecular deve-se descrever a influência do campo elétrico ( $E$ ) na organização de cargas dentro de um meio. Tal influência, seja por mecanismos de



orientação de dipolo ou migração de cargas, é representada pelo campo de deslocamento elétrico (D):

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2.1)$$

em que  $\varepsilon_0$  é permissividade no vácuo e P é a polarização, a qual retrata a contribuição da matéria comparado com o vácuo. Em um meio isotrópico, a polarização varia linearmente com o campo, podendo ser descrita em termos da susceptibilidade elétrica ( $\chi$ ). Assim, em meio isotrópico:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + (\varepsilon_0 \chi E) = \varepsilon_0 (1 + \chi) E = \varepsilon E \quad (2.2)$$

em que  $\varepsilon$  é a permissividade. Como em dielétricos reais, a polarização não responde instantaneamente ao campo aplicado, há uma diferença de fase ( $\delta$ ) entre E e D. Devido a este atraso na resposta, que é mais significativo a altas frequências, a permissividade é tratada como uma grandeza complexa. Assim:

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

$$D = D_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = (\varepsilon_{real}) - i(\varepsilon_{im}) = \left( \left| \frac{D_0}{E_0} \right| \cos \delta \right) - i \left( \left| \frac{D_0}{E_0} \right| \sin \delta \right) \quad (2.5)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_{im}}{\varepsilon_{real}} \quad (2.6)$$

em que  $\omega$  é a frequência angular do campo aplicado.

A parte real da permissividade representa a habilidade da molécula em ser polarizada, ou seja, a energia eletromagnética armazenada. De outro modo, a parte imaginária descreve a eficiência da conversão da energia da radiação em calor. Assim, a razão entre esses dois parâmetros, denominada tangente de perda (Equação (2.6)), reflete a dissipação inerente de energia eletromagnética em calor em valores definidos de frequência e temperatura [11]. A TABELA 2.1 apresenta valores de tangente de perda para alguns solventes, apontando que a efetividade de um solvente em ser aquecido por micro-ondas não está relacionada a temperatura de ebulição.

TABELA 2.1 – Tangente de perda para diferentes solventes a 2.45 GHz e 20 °C.

solvente	Temperatura de ebulição (°C)	tan $\delta$
etilenoglicol	198	1.350
etanol	78	0.941
metanol	65	0.659
o-DCB	180.5	0.280
água	100	0.123
hexano	68	0.020

FONTE: Retirado de [12].

Conforme já mencionado, a origem da polarização é a reorganização de cargas sob um campo eletromagnético. Assim, dependendo de como o fenômeno da polarização ( $P_{Tot}$ ) ocorre, este pode ser subdividido em (Equação (2.7)): polarização por distorção ( $P_{Dis}$ ) e polarização por orientação ( $P_{Ori}$ ). Os processos denominados polarização por distorção englobam a polarização eletrônica e a polarização atômica, decorrentes do dipolo induzido pela distorção da nuvem eletrônica (modos eletrônicos) e da posição relativa dos núcleos atômicos (modos vibracionais), respectivamente. Já os processos denominados polarização por orientação são aqueles em que há redistribuição de cargas pela rotação e alinhamento de dipolos e íons [13]. Apesar da matéria não responder instantaneamente ao estímulo induzido pelo campo eletromagnético, os fenômenos envolvidos na distorção por polarização são estabelecidos muito rapidamente, principalmente quando comparados aos fenômenos envolvidos na polarização por orientação [14].

$$P_{Tot} = P_{Dis} + P_{Ori} \quad (2.7)$$

A polarização total pode ser escrita em função da permissividade estática ( $\epsilon_S$ ), ou seja, a frequências próximas a zero. Já a polarização por distorção, por responder rapidamente ao campo aplicado, pode ser escrita em função da permissividade a altas frequências ( $\epsilon_\infty$ ).

$$P_{Tot} = (\epsilon_S - \epsilon_0)E \quad (2.8)$$

$$P_{Dis} = (\epsilon_\infty - \epsilon_0)E \quad (2.9)$$

Assumindo um campo alternado como na Equação (2.3) e assumindo que o aumento da polarização por orientação ocorre a uma velocidade proporcional ao seu valor antes da aplicação do campo:

$$\frac{dP_{Ori}}{dt} = \frac{P_{Tot} - P_{Dis}}{\tau} - \frac{P_{Ori}}{\tau} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{\tau} E - \frac{P_{Ori}}{\tau} \quad (2.10)$$

$$P_{Ori} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{i\omega\tau} E \quad (2.11)$$

Logo, a polarização por orientação não está em fase com o campo elétrico. A partir da Equação (2.11), pode-se descrever a polarização total e a permissividade por uma parte real, em fase com a excitação, e uma parte imaginária, que está fora de fase:

$$P_{Tot} = \left\{ \left( \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right) - i \left[ \frac{\omega\tau(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \right] - \epsilon_\infty \right\} E \quad (2.12)$$

$$\epsilon = \left[ \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \right] - i \left[ \frac{\omega\tau(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \right] \quad (2.13)$$

Esta descrição é conhecida como o modelo de Debye. Como a parte imaginária da constante dielétrica representa a perda dielétrica, o máximo de conversão térmica se dá quando a frequência angular do campo aplicado for igual ao inverso do tempo de relaxação ( $\tau$ ).

Esta descrição de Debye se adapta bem a sistemas de gases a baixas densidades, mas não a sistemas condensados uma vez que desconsidera qualquer tipo de interação entre átomos. Isso porque sistemas condensados não podem ser modelados por um único dipolo interagindo com o campo, já que nestes sistemas o movimento dos dipolos induzido por campo elétrico leva também ao movimento de átomos e/ ou grupos funcionais nas vizinhanças. Portanto, a presença de interações intermoleculares em líquidos leva a desvios do modelo de Debye, uma vez que as moléculas estão fortemente associadas umas às outras por interações de curto alcance. Devido a estas interações, o tempo de relaxação de moléculas orgânicas varia de dezenas a centenas de picossegundos, para moléculas apolares e polares, respectivamente [4]. Assim, para um campo aplicado de 2.45 GHz, solventes apolares possuem perda dielétrica desprezível, enquanto solventes polares (como água, etanol e dimetilsulfóxido) possuem alta perda dielétrica e, portanto, levam a aquecimento dielétrico.

Em relação a atenuação do aquecimento dielétrico, deve-se ter em mente que a perda dielétrica de solventes pode diminuir com o aumento da temperatura, uma vez que ocorre a redução do alinhamento dos dipolos devido ao movimento térmico. Além disso, deve-se considerar que a taxa de colisões em fases condensadas é elevada, sendo próxima a  $10^{30} \text{ s}^{-1}$  em líquidos [4]. Estas colisões levam a transferências energéticas entre estados rotacionais e vibracionais, o que faz do tempo de vida das rotações moleculares em fase líquida extremamente baixo.

O efeito da condutividade na taxa de aquecimento é resultado de perdas por fricção, decorrentes do movimento dos íons sob ação do campo eletromagnético [15]. Tal efeito da condutividade pode ser representado na permissividade dielétrica pela adição de uma resistência em paralelo ao dielétrico não condutor, de modo que a parte real permanece inalterada, enquanto a parte imaginária é acrescida de um termo contendo a condutividade ( $\sigma$ ):

$$\epsilon_{im} = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau + \frac{\sigma}{\omega} \quad (2.14)$$

O aquecimento descrito pelo segundo termo da Equação (2.14) é em geral pequeno comparado ao primeiro. Entretanto, para meios altamente condutivos, como os contendo grandes quantidades de íons, o efeito da perda dielétrica relacionada a condutividade se torna expressivo. Também deve-se levar em conta que a condutividade é dependente da temperatura. Assim, no caso de um aumento da condução dos elétrons por ativação térmica, há aquecimento também por aumento da perda dielétrica como resultado dos maiores valores de condutividade [11].

Devido aos mecanismos citados de interação da radiação micro-ondas com a matéria, o processo de aquecimento de um material exposto a esta radiação é

diferente do processo convencional. Comparativamente, algumas características relativas aos diferentes processos de aquecimento são apresentadas na TABELA 2.2.

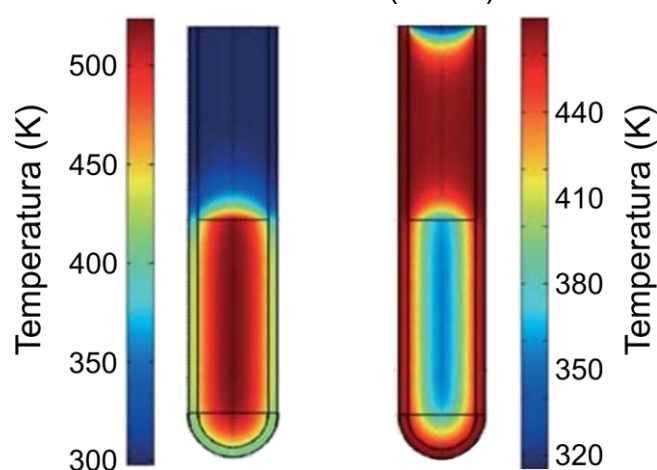
TABELA 2.2 – Comparação entre aquecimento convencional e assistido por micro-ondas.

<b>Convencional</b>	<b>Micro-ondas</b>
Baixa taxa de aquecimento	Alta taxa de aquecimento
Aquecimento uniforme por todo sistema	Possibilidade de aquecimento seletivo
Mecanismo de aquecimento = convecção	Mecanismo de aquecimento = alinhamento de íons/dipolos
Aquecimento começa pelas paredes do vaso reacional	Aquecimento simultâneo por toda extensão do material

FONTE: Retirado de[16].

Para ilustrar algumas das diferenças entre os processos de aquecimento convencional e por micro-ondas, a FIGURA 2.3 apresenta resultados de simulação por elementos finitos comparando o perfil de temperatura dentro de um vaso reacional submetido a aquecimento por duas maneiras distintas: irradiação por micro-ondas e banho de óleo.

FIGURA 2.3 – Perfil de distribuição de temperatura dentro do vaso reacional após 60 segundos submetido a irradiação por micro-ondas (esquerda) ou a tratamento em banho de óleo (direita)



FONTE: Adaptado de [17].

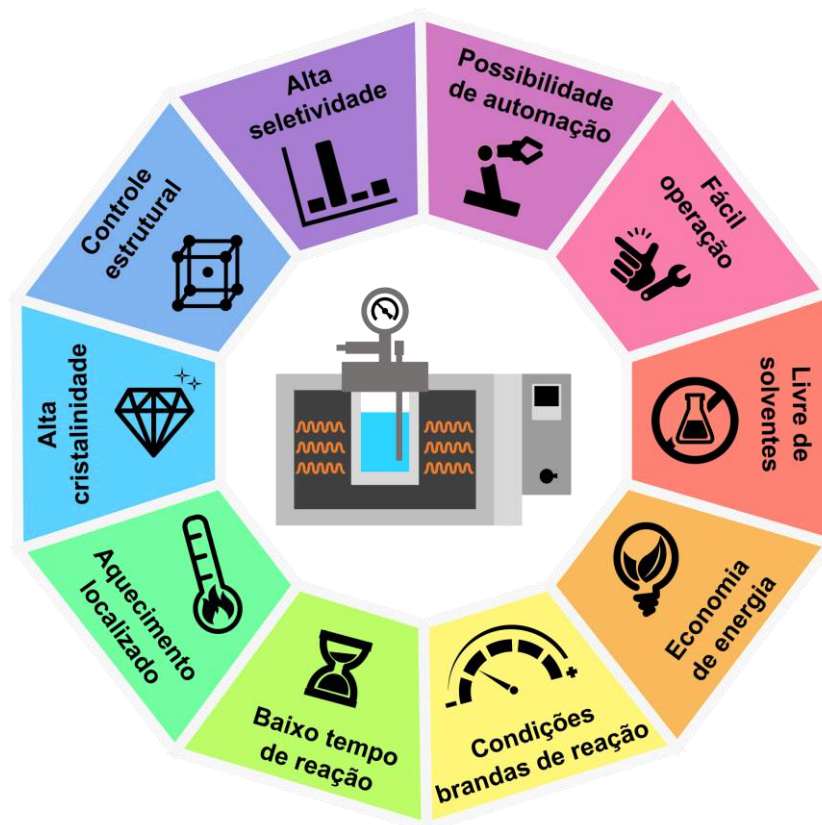
Como pode ser observado, no processo convencional o aquecimento é dominado por convecção. Desta forma, as paredes do vaso reacional são aquecidas primeiramente, chegando a alcançar temperatura 100 K maior que o seio da solução.

Por outro lado, no processo assistido por micro-ondas, a radiação pode interagir diretamente com a solução reacional. Além disso, o material do frasco reacional pode ser escolhido de modo a não interagir com micro-ondas (baixo valor de tangente de perda) e o aquecimento ocorre de modo mais uniforme e seletivo ao longo de toda a extensão do meio reacional.

Devido a este mecanismo de aquecimento diferenciado, as sínteses assistidas por micro-ondas possuem vantagens e características marcantes frente o aquecimento convencional (FIGURA 2.4). Dentre estas vantagens, está bem descrito na literatura a redução drástica do tempo de reação, o aumento de rendimento, o aumento da pureza (maior seletividade) e possibilidade de utilização de condições reacionais mais brandas [18]. Por conta destas vantagens, os métodos assistidos por micro-ondas são, em geral, considerados verdes. Isto porque:

- a diminuição de tempo reacional e utilização de condições mais brandas diminui o gasto energético da reação;
- a maior seletividade da reação leva a menores gastos com métodos de separação; e
- maior rendimento leva a economia de reagentes.

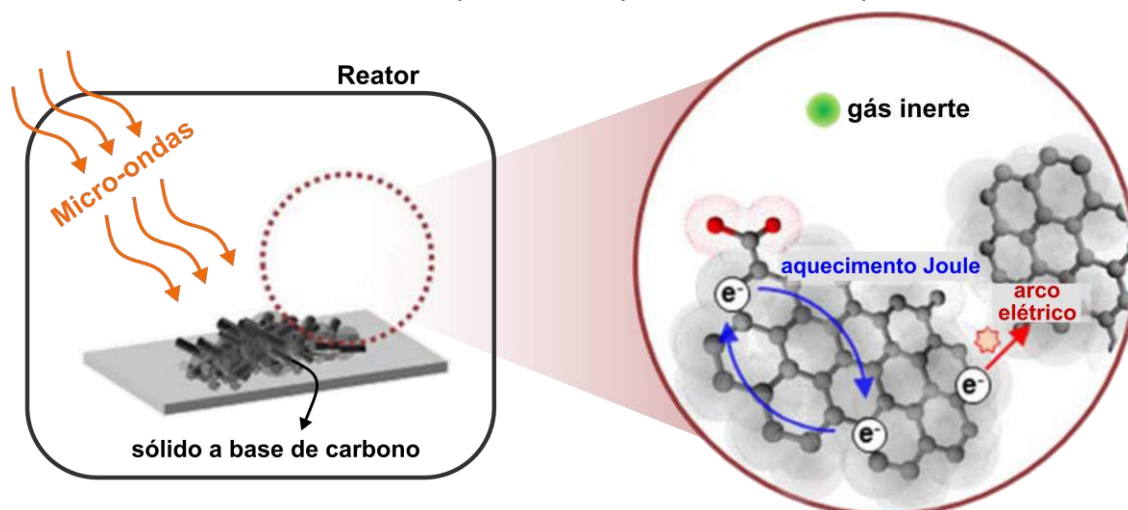
FIGURA 2.4 – Vantagens da utilização de radiação micro-ondas em sínteses químicas.



FONTE: Autoria própria.

Uma outra característica que diferencia sínteses convencionais das sínteses assistidas por micro-ondas é o aparecimento de pontos quentes. Este termo refere-se a dissipação não-homogênea da energia, levando ao aquecimento seletivo de diferentes partes de um material e, conseqüentemente, a geração de gradientes de temperatura em alguns domínios [19]. Este tipo de fenômeno é observado principalmente em sólidos. O aquecimento por micro-ondas de um sólido ocorre uma vez que as distorções das posições atômicas e a tensão da rede de um sólido cristalino não acompanham as mudanças de campo elétrico das micro-ondas. Em sólidos ricos em elétrons que não possuem dipolos que rotacionam livremente, o calor é gerado por meio da movimentação de elétrons, através de aquecimento Joule [20]. Este processo é observado por exemplo em sólidos a base de carbono (FIGURA 2.5), os quais são utilizados como aditivos em sólidos com baixa perda dielétrica [21].

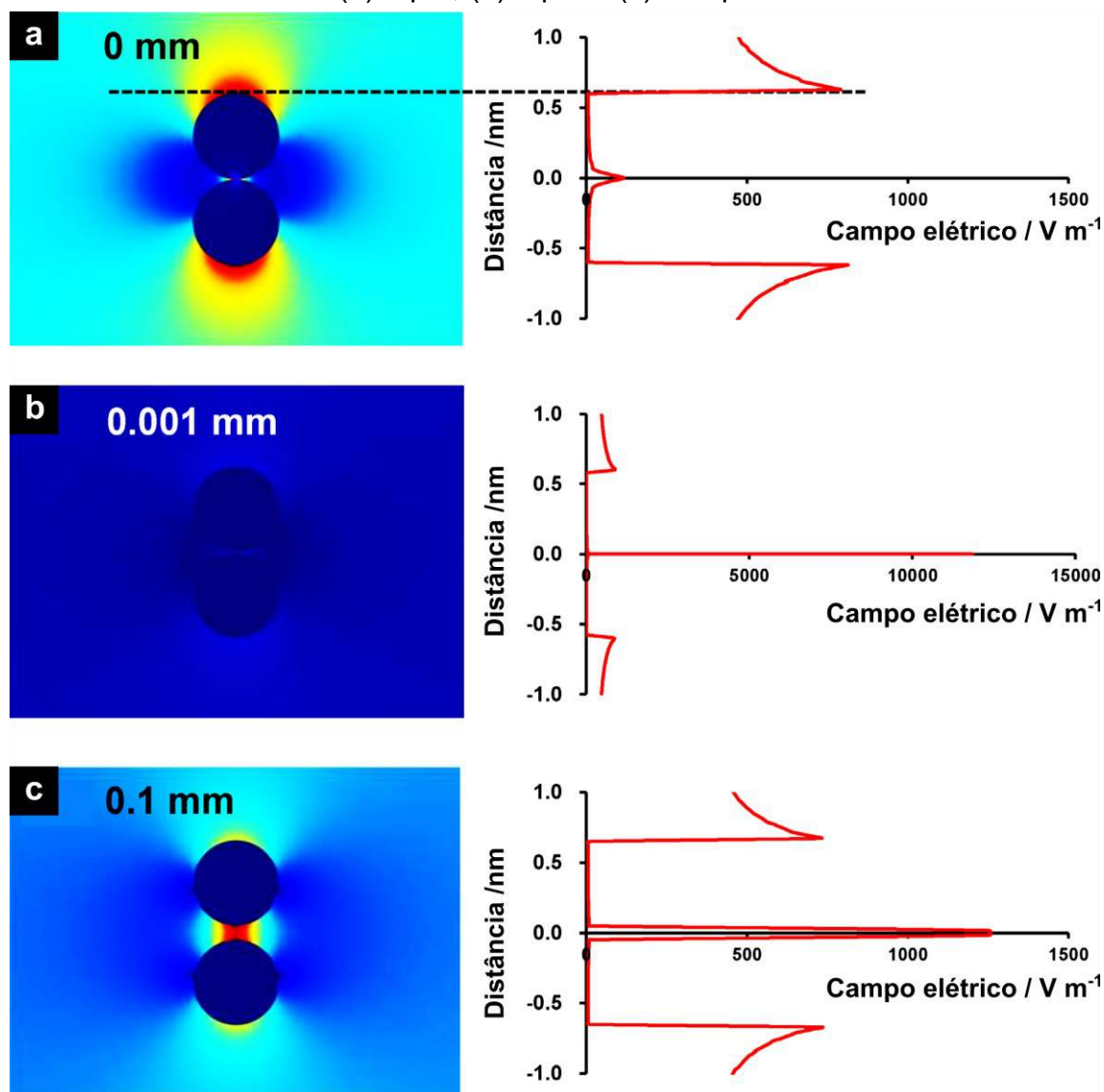
FIGURA 2.5 – Mecanismo de aquecimento por micro-ondas para carbono sólido.



FONTE: Adaptado de [20].

Por meio de simulação por elementos finitos foram avaliadas algumas condições para entender melhor o porquê do aparecimento de pontos quentes (FIGURA 2.6). Assim, foram avaliadas a distribuição e intensidade do campo elétrico em função da separação entre partículas de carvão ativado em meio de tolueno [22]. Os resultados mostram que quando as partículas estão em contato, a intensidade do campo elétrico entre as duas partículas é  $813 \text{ V m}^{-1}$ , sendo que a distribuição do campo elétrico é máxima nas extremidades das partículas, decaindo conforme se afasta destas. Por outro lado, quando a distância entre as partículas é fixada em  $0,001 \text{ mm}$ , o campo fica concentrado inteiramente no espaçamento entre as partículas; atingindo intensidade máxima de  $11838 \text{ V m}^{-1}$ , quase 15 vezes o valor observado quando as partículas estão em contato. Ao estender a distância entre as duas partículas para  $0,1 \text{ mm}$ , a intensidade máxima do campo diminui para  $1253 \text{ V m}^{-1}$ .

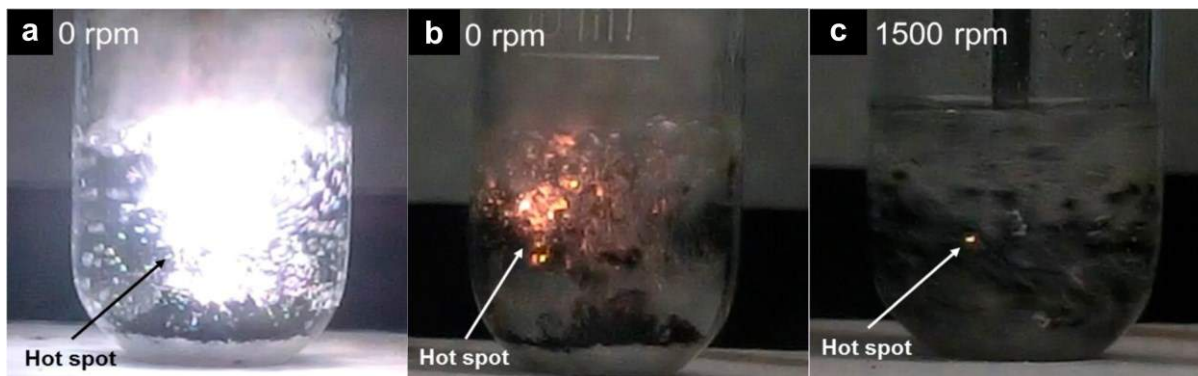
FIGURA 2.6 – Distribuição do campo elétrico das micro-ondas (2,45 GHz) em torno de duas partículas de carvão ativado em tolueno. Distância entre partículas: (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 1  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$ .



FONTE: Adaptado de [22].

Deste modo fica evidenciado que o espaçamento entre as partículas é fator importante para o surgimento de pontos quentes. Por este motivo, uma das condições experimentais que pode ser utilizada para minimizar o surgimento de pontos quentes é por meio de agitação do meio, uma vez que isto leva a alteração da distância entre as partículas. A FIGURA 2.7 mostra o aparecimento de descargas de arco elétrico em amostra de Pd/carbono ativado durante de aplicação de radiação micro-ondas, como resultado do aparecimento de pontos quentes. Pelas figuras, é possível observar que a agitação leva a menor aparecimento de descargas quando comparada a amostra sem agitação.

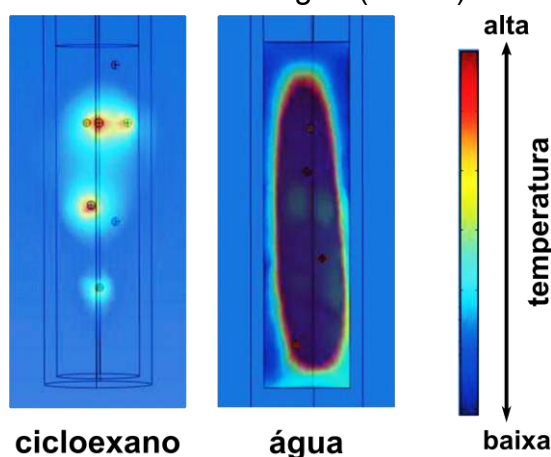
FIGURA 2.7 – Descarga de arco elétrico ocorrendo na superfície do catalisador Pd/carbono ativado durante irradiação de 550 W de micro-ondas e a taxas de agitação de 0 rpm (a e b) e 1500 rpm (c).



FONTE: Retirado de [23].

Este aquecimento seletivo do catalisador sólido ocorre de forma mais pronunciada em solventes com baixa tangente de perda. A FIGURA 2.8 mostra resultados de simulação por elementos finitos acerca da distribuição de temperatura em água e cicloexano na presença do catalisador sólido Pt/carvão ativado [24]. É possível observar que no cicloexano, um solvente apolar de baixa tangente de perda, o carvão ativado foi aquecido seletivamente por aquecimento Joule, enquanto um aquecimento uniforme é observado no meio aquoso, pois este é um bom absorvedor de micro-ondas.

FIGURA 2.8 – Distribuição de temperatura em reator sob irradiação por micro-ondas na presença de Pt/carvão ativado em água (direita) e cicloexano (esquerda).



FONTE: Adaptado de [24].

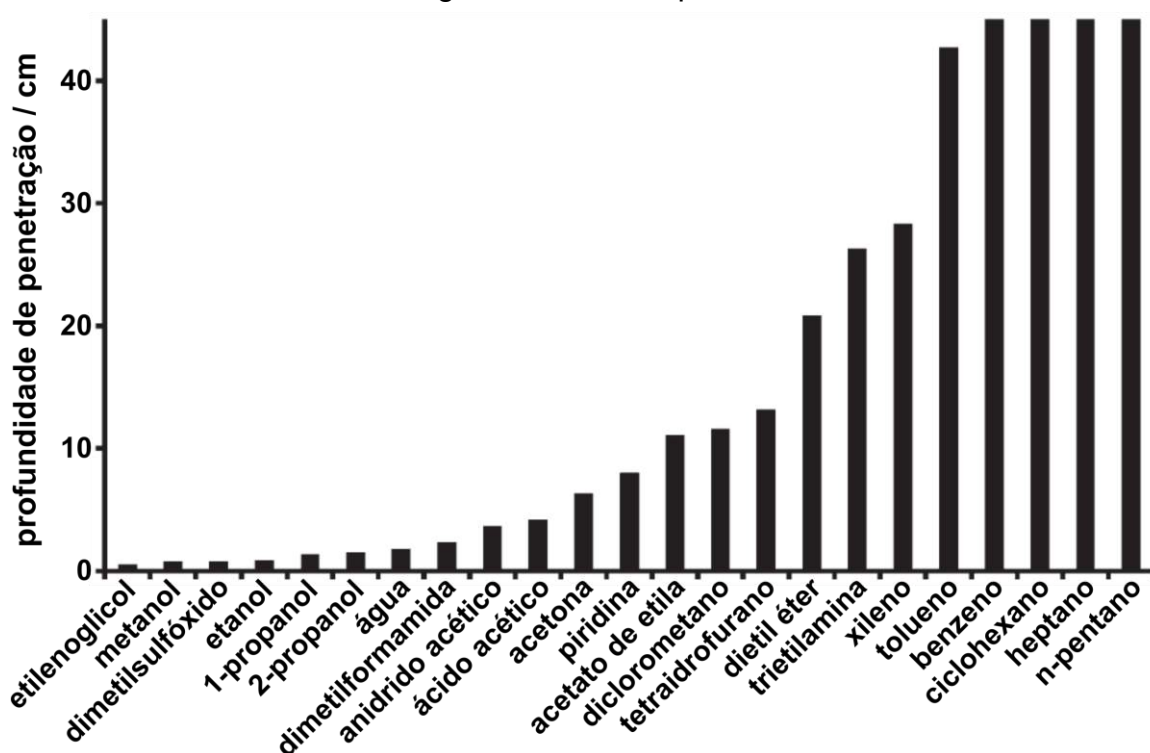
O papel do solvente também é importante quando se considera o parâmetro profundidade de penetração. A profundidade de penetração ( $D_p$ ) é definida como a profundidade que as micro-ondas penetram em um material para a qual o fluxo de potência cai a  $1/e$  do seu valor de superfície; isto é, a profundidade em que a



densidade de potência é reduzida a cerca de 37% do seu valor inicial [24]. Os valores de  $D_p$  para alguns solventes típicos utilizados em síntese assistida por micro-ondas, são apresentados na FIGURA 2.9, mostrando que a profundidade de penetração é significativamente maior para solventes não polares em comparação com solventes polares. O valor de  $D_p$  depende fortemente também da temperatura e da frequência de micro-ondas, podendo ser estimado pela equação:

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_{real} \left( \sqrt{1 + (\epsilon_{im}/\epsilon_{real})^2} - 1 \right)}} \quad (2.15)$$

FIGURA 2.9 – Profundidades de penetração das micro-ondas (2,45 GHz) para alguns solventes típicos.



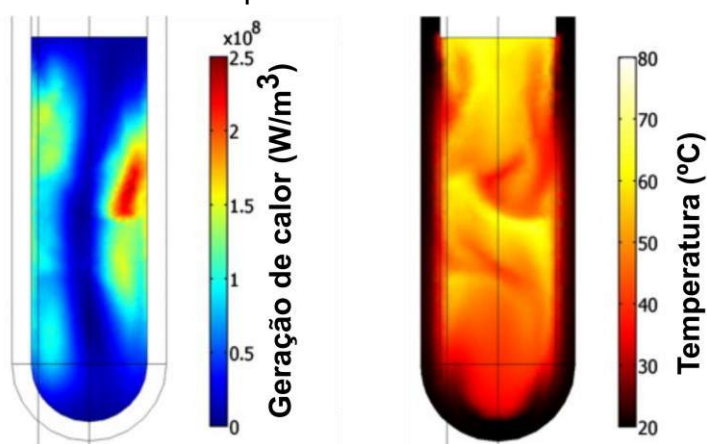
FONTE: Adaptado de [24].

A profundidade de penetração também é afetada pelo tipo de reator. Reatores monomodo são aqueles em que a distribuição da energia da radiação micro-ondas é muito bem definida dentro da cavidade, devido ao fato de o reator estar posicionado dentro do guia de ondas, onde a concentração de radiação é maior. A desvantagem deste sistema é a escalabilidade, devido ao tamanho reduzido da cavidade. Já sistemas multimodo são aqueles em que a distribuição de micro-ondas fica em um espaço que segue o guia de ondas, sendo a radiação refletida pelas paredes metálicas de maneira aleatória. Neste caso o campo é mais homogêneo, entretanto na ausência de agitação a amostra não é irradiada uniformemente [25].

Um importante fator a ser considerado em reatores monomodo é que apesar da distribuição de potência mais homogênea, isto não leva a um aquecimento dielétrico totalmente uniforme [18]. Isto porque a densidade de potência e, portanto, a taxa de uniformidade do aquecimento e da temperatura são extremamente dependentes da interação de cada componente da mistura reacional com a radiação, do volume de solvente, do material do vaso reacional e de eventuais acessórios internos ao vaso, como barra de agitação e termômetro.

Para analisar estas peculiaridades do aquecimento por micro-ondas, um modelo mais completo que o apresentado na FIGURA 2.3 foi construído por Stefanidis et al [26]. Neste modelo de simulação por elementos finitos, os autores estudaram o efeito do campo eletromagnético no aquecimento de água contida em frasco de borossilicato colocado em reator de micro-ondas monomodo. Mesmo nestas condições simples, os resultados demonstram a presença de gradientes de temperatura significativos (FIGURA 2.10), o que mostra a complexidade no controle preciso da temperatura de reação em sistemas assistidos por micro-ondas.

FIGURA 2.10 – Perfil de geração de calor e distribuição de temperatura de água desmineralizada contida em vaso de borossilicato após 2 s de irradiação de micro-ondas por reator monomodo.



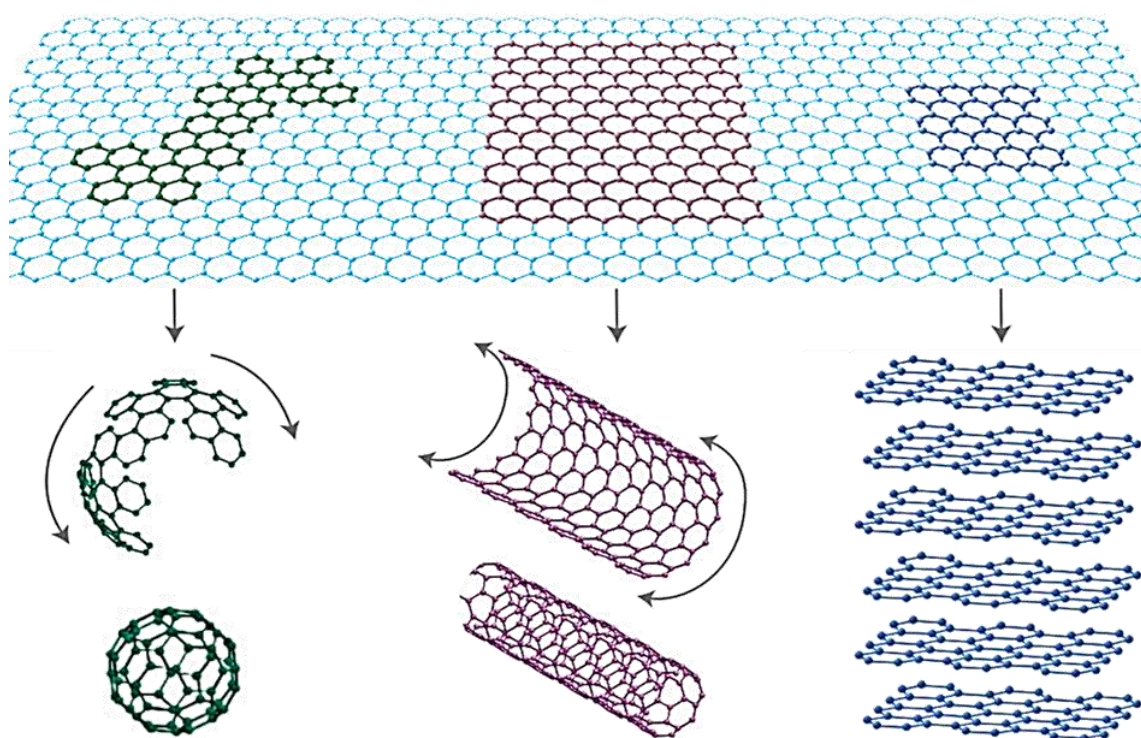
FONTE: Adaptado de [26].

Assim, dadas as características e vantagens de utilização de radiação micro-ondas em sínteses químicas, a Seção 2.4 deste capítulo trata dos resultados referentes a otimização da síntese de óxido de grafeno decorado com nanopartículas de óxidos de rutênio e titânio via metodologia hidrotérmica assistida por micro-ondas. A escolha pelo estudo deste material em específico é dada pela sua potencialidade de aplicação em diversos sistemas eletroquímicos. Uma breve descrição das características destes materiais que justificam a importância de seu estudo é apresentada nas Seções a seguir.

## 2.1.2 - Óxido de grafeno

Grafeno é o nome da estrutura que corresponde a uma rede de espessura monoatômica formada por átomos de carbono em hibridização  $sp^2$  em arranjo colmeia de abelha, sendo a estrutura base para todas as formas gráficas (FIGURA 2.11). De acordo com a IUPAC, o grafeno possui estrutura análoga a um hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quasi-infinito [27]. O orbital p puro remanescente em cada carbono permite conjugação eletrônica por toda a extensão da folha bidimensional, havendo, portanto, deslocalização eletrônica por toda a extensão da rede [28].

FIGURA 2.11 – Representação do grafeno (acima) e outras formas gráficas (abaixo): fulereno (esquerda), nanotubo de carbono (centro) e grafite (direita).



Fonte: Retirado de [28].

O interesse em pesquisas utilizando grafeno é devido às interessantes propriedades encontradas neste material (TABELA 2.3). Entretanto, as imperfeições na rede do grafeno exercem grande influência nas suas propriedades químicas, eletrônicas, óticas, térmicas e mecânicas. Deste modo, as características físicas do grafeno são também bastante sensíveis ao método de produção, dado que diferentes métodos de obtenção de grafeno resultam em estruturas com diferentes quantidades e tipos de defeitos, planos de borda e impurezas [29].

TABELA 2.3 – Comparação das propriedades de materiais grafiticos.

Propriedade	Grafeno	Nanotubo de Carbono	Fulereno	Grafite
Dureza	Muito alta	Alta	Alta	Alta
Tenacidade	Flexível Elástico	Flexível Elástico	Elástico	Flexível Não elástico
Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	~1500	~1300	80-90	~10-20
Condutividade Elétrica (S cm <sup>-1</sup> )	~2000	Depende da estrutura	10 <sup>-10</sup>	Anisotrópica: 2-3·10 <sup>4</sup> ; 6
Condutividade Térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	4840-5300	3500	0,4	Anisotrópica: 1500-2000; 5-10

FONTE: Retirado de [30].

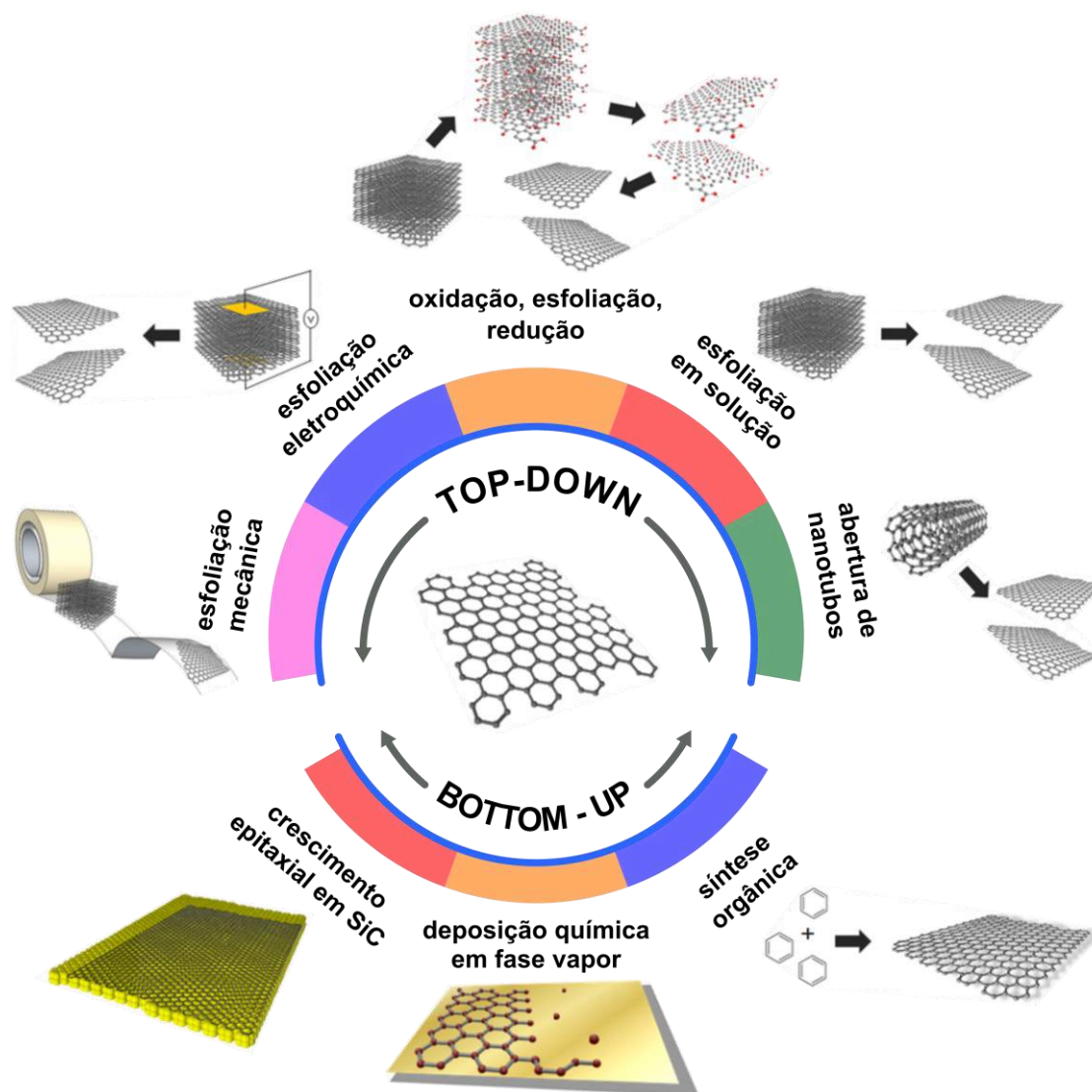
Sendo assim, diversas rotas de síntese vêm sendo estudadas para se preparar grafeno, cada uma delas com diferentes escalabilidades e propriedades. Os métodos de preparo de grafeno podem ser classificados em duas abordagens diferentes (FIGURA 2.12):

- métodos *top-down*: se baseiam majoritariamente na esfoliação de grafite ou na abertura de nanotubos de carbono;
- métodos *bottom-up*: são utilizadas moléculas pequenas como blocos de construção para síntese por processos catalíticos, térmicos ou químicos.

Sendo o grafite formado por várias camadas de grafeno empilhadas a uma distância de 3,34 Å uma das outras, as primeiras, mais simples e mais comuns abordagens para a obtenção do grafeno envolvem a esfoliação do grafite. Esta esfoliação pode ocorrer por meio de processos mecânicos, químicos ou eletroquímicos, os quais visam superar as interações de van der Waals entre as folhas de grafeno para poder separá-las [31].

O método de esfoliação mecânica para síntese de grafeno consiste na geração de uma tensão longitudinal ou transversal na superfície do material estruturado em camadas, a fim de separar uma única ou poucas camadas de grafeno do grafite para outro substrato [32]. O estresse necessário para separar a(s) camada(s) pode ser gerado usando fita adesiva ou a ponteira de um microscópio de força atômica. O método utilizando fita adesiva foi pioneiramente relatado por Novoselov e Geim [33] em 2004, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010 pelo desenvolvimento desta nova abordagem e estudo das propriedades do grafeno com poucas camadas. No entanto, devido à baixa reprodutibilidade e ao baixo rendimento, esta metodologia é empregada somente em estudos básicos [34].

FIGURA 2.12 – Métodos de preparo de grafeno.



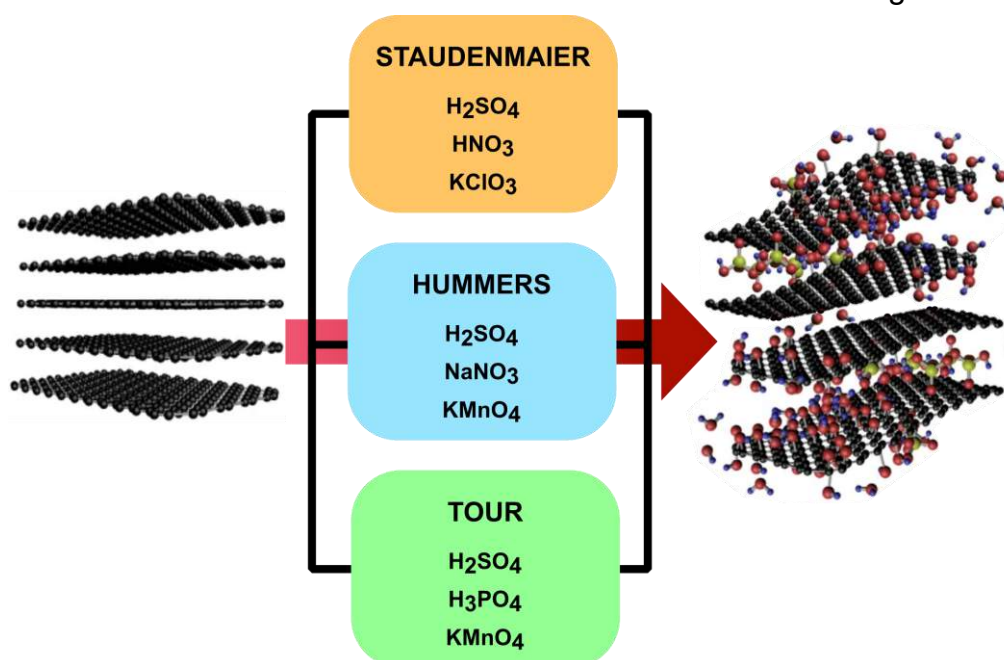
FONTE: Adaptado de [35].

Os métodos de esfoliação em fase líquida envolvem a dispersão do grafite no meio, seguida de etapa de esfoliação – geralmente por meio de ultrassom. Tratando-se de dispersibilidade de um sólido em um líquido, deve ser levado em conta a tensão interfacial, uma vez que altos valores deste parâmetro, levam à agregação do sólido [36]. Solventes com tensão superficial de aproximadamente  $40 \text{ mJ m}^{-2}$  (como orto-diclorobenzeno, N,N-dimetilformamida e N-metil-2-pirrolidona) minimizam a tensão interfacial com o grafeno e, portanto, são considerados os melhores solventes para realizar a dispersão [37]. Também pode ser utilizado surfactantes para melhorar a dispersibilidade. Os surfactantes mais eficientes são aqueles que possuem alta energia de adsorção no plano basal do grafeno, ou seja, apresentam cadeias aromáticas policíclicas que permitem interações  $\pi$ - $\pi$  entre a superfície do grafeno e o surfactante, reduzindo a energia livre superficial da dispersão [36]. Dentre as vantagens do processo de esfoliação em fase líquida estão o baixo custo, a

possibilidade de emprego em larga escala, a obtenção de material com baixa quantidade de defeitos e a possibilidade de deposição em ampla gama de substratos [32]. Por outro lado, se obtém majoritariamente estruturas multicamadas, gerando baixo rendimento, além do fato de que tratamentos ultrassônicos por longos períodos danificam as folhas de grafeno, produzindo estruturas de pequenas dimensões [35].

Dentre os métodos mais difundidos para a síntese do grafeno, destaca-se o método indireto por meio da oxidação do grafite, seguida pela esfoliação e posterior redução do óxido de grafeno (GO) formado. A primeira etapa empregada nesta metodologia é a obtenção de óxido de grafite, sendo que o grau de oxidação e o tipo de grupos oxigenados inseridos na estrutura do grafite podem ser alterados pelas condições de reação, tipo de precursor de grafite e estequiometria [32]. Na literatura, encontram-se diversas rotas de obtenção de óxido de grafite (FIGURA 2.13), como os métodos de Brodie [38], de Staudenmaier [39] e de Hummers-Offeman [40], os quais envolvem a oxidação de grafite utilizando ácidos fortes e oxidantes. Os métodos de Brodie (1859) e de Staudenmaier (1898) tem como base a utilização de clorato de potássio em meio de ácido fumegante, o que leva a formação de dióxido de cloro, um gás altamente tóxico e inflamável [41]. Já o método de Hummers (1958) utiliza nitrato de sódio, ácido sulfúrico e permanganato de potássio, sendo, portanto, preferível pela menor toxicidade. Ainda hoje a principal rota de síntese de óxido de grafite é o método de Hummers, sendo relatado na literatura algumas variações da metodologia visando melhorar o rendimento e obter compostos com diferentes graus de oxidação e diferentes propriedades [42–44].

FIGURA 2.13 – Diferentes métodos de síntese de óxido de grafite.



FONTE: Adaptado de [45, 46].

Apesar da síntese de GO ser conhecida desde o século XIX, não há um modelo inequívoco para descrever sua estrutura, dado que é um composto não-estequiométrico cuja variabilidade de composição é fortemente dependente do método e condições de síntese. Assim, vários modelos vêm sendo propostos [47, 48, 57, 49–56], os quais descrevem a presença de grupos epóxi, hidroxila, enolatos, cetonas e carboxila. A presença destes grupos e a repulsão entre eles faz com que o espaço entre camadas seja aumentado significativamente quando o grafite é oxidado. Na estrutura do grafite a distância entre camadas é de 3,34 Å, enquanto a distância intercamadas no óxido de grafite varia de 6 Å a 12 Å, sendo maior conforme aumenta a umidade [56]. Estudos de carga da superfície do óxido de grafite mostram que a estrutura é carregada negativamente quando dispersa em água, devido a ionização de grupos carboxílicos e hidroxílicos fenólicos [57]. Como resultado, a força de coesão entre as camadas do óxido se enfraquece, de modo que mesmo um tratamento simples como banho de ultrassom é capaz de separar as camadas [35]. Assim, a dispersibilidade máxima do GO em solução depende tanto do solvente utilizado quanto do grau de oxidação da superfície [58].

Como o processo de oxidação perturba a rede  $sp^2$ , é necessário eliminar os grupos oxigenados para reestabelecer a estrutura planar  $sp^2$ -hibridizada e, portanto, se obter propriedades similares às aquelas observadas no grafeno. Esta eliminação de grupos oxigenados pode ocorrer por meio de redução térmica, química ou eletroquímica. A redução térmica geralmente resulta em esfoliação simultânea, uma vez que a decomposição dos grupos funcionais oxigenados produz gases – principalmente  $CO_2$  –, causando um aumento de pressão entre camadas gráficas adjacentes.

Uma outra abordagem de redução do óxido de grafeno é a redução eletroquímica, seja de filme do material depositado em substrato [59] ou via eletrodeposição [60].

Quanto a redução química, a utilização de uma ampla gama de agentes redutores vem sendo relatada na literatura, de modo que a eficiência da redução varia com o meio redutor. Dentre estes redutores químicos, pode-se destacar hidrazina [61], boridreto de sódio [62, 63], hidrogênio gasoso [64], alumínio [65] e soluções fortemente alcalinas [66]. Com a redução química, nota-se a mudança da coloração da dispersão de GO de marrom a preto como resultado da agregação do material pelo aumento da hidrofobicidade, acarretando diminuição da dispersibilidade [61]. Para evitar aglomeração das folhas, às dispersões de óxido de grafeno reduzido precisa ser adicionado estabilizante ou surfactante, ou ainda, fazer uso de abordagens de

ajuste de pH para desprotonar grupos oxigenados remanescentes favorecendo a repulsão eletrostática entre camadas [57].

Em relação à atividade catalítica e os processos de transferência de carga acredita-se que estes dependam da presença de defeitos e/ou de planos de borda na estrutura do GO e óxido de grafeno reduzido [67, 68]. Existem diferenças entre a reatividade química e eletroquímica devido à contribuição do plano de borda ser distinta a do plano basal. O plano de borda apresenta maior atividade electrocatalítica [68, 69], com constante de velocidade de transferência de elétrons da ordem de  $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . Por outro lado, o plano basal é praticamente inerte eletroquimicamente [70], embora seja relatado que a presença de defeitos pode aumentar a reatividade eletroquímica em cerca de uma ordem de magnitude [71].

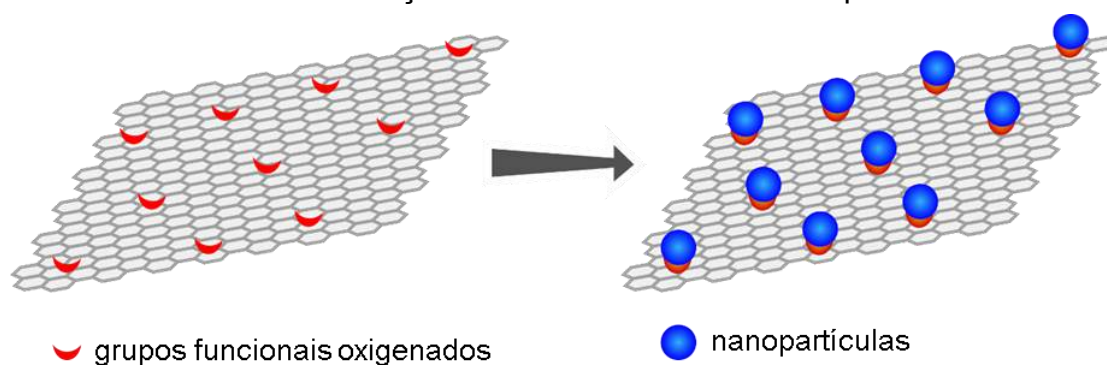
Muitos estudos se concentram no *design* e síntese de nanomateriais híbridos de grafeno para o desenvolvimento de materiais avançados de eletrodo para dispositivos de armazenamento e conversão de energia [72–79]. A superfície das folhas de GO contém grupos hidrofílicos [80], tais como carboxílico, carbonila, hidroxila e epóxido. Tais grupos funcionais do GO permitem que o material possa ser suspenso homogêneo em soluções aquosas e fornecem sítios quimicamente reativos para interagir com outras substâncias. Assim, o GO pode ser usado como material de ancoragem e substrato para o crescimento de nanopartículas (FIGURA 2.14). Os íons metálicos adicionados interagem e se adsorvem nos grupos funcionais do GO, levando a nucleação, crescimento e ancoragem de partículas ao longo de toda a superfície do material carbônico [81]. Devido a esta forte interação, os materiais híbridos resultantes contêm nanopartículas fortemente ancoradas e distribuídas seletiva e uniformemente na superfície do GO, proporcionando forte acoplamento entre o material eletroquimicamente ativo e o carbono. Por este motivo os eletrodos destes materiais são diferentes dos eletrodos convencionais a base de carbono, nos quais o material inorgânico é, em geral, somente misturado fisicamente com uma determinada forma de carbono para elevar a condutividade elétrica.

Deve-se ter em mente que o processo de nucleação e crescimento de partículas sobre o GO compete com o processo em solução livre e diversos parâmetros de síntese são cruciais para determinar qual processo será o majoritário. Assim, dependendo do tipo de material inorgânico sintetizado e do tipo de solvente, várias abordagens podem ser utilizadas para favorecer o crescimento de partículas sobre o material carbônico. Dentre os parâmetros de síntese ajustáveis, destaca-se o solvente, a temperatura de reação, o uso de aditivos e complexantes e o pH. No caso do solvente, é relatado que o uso de solventes mistos pode afetar a taxa de hidrólise de íons metálicos em solução livre [82]. Além disto, é indicado o uso de solventes nos quais o GO apresenta boa dispersibilidade a fim de expor completamente sua área



superficial e, assim, favorecer a interação com os íons metálicos. O controle da temperatura de reação também é importante para determinar a seletividade do crescimento de partículas. Em temperaturas muito altas, a reação de hidrólise tende a acontecer rapidamente, dificultando o controle de seletividade do crescimento de nanopartículas e favorecendo o crescimento de nanopartículas na solução livre [83]. O uso de aditivos, como aqueles que levam a complexação do íon metálico ou que promovem a variação do pH, também pode afetar a taxa de reação. Na síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ , é observado que a coordenação do  $\text{Co}^{2+}$  pela adição de amônia reduz a taxa de hidrólise em solução livre e leva a formação de nanopartículas de menor tamanho na superfície do GO [84]. Já na síntese de  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ , é relatado que o controle do pH pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leva a uma menor taxa de hidrólise do precursor de Ti(IV), favorecendo o crescimento seletivo de nanopartículas sobre o GO [85].

FIGURA 2.14 – Esquema da formação de nanopartículas sobre o GO. Os grupos funcionais oxigenados atuam como locais quimicamente reativos de modo a favorecer a nucleação e crescimento destas nanopartículas.



FONTE: Autoria própria.

Dado o grande número de estudos referentes a utilização destes materiais híbridos de grafeno e GO com nanopartículas inorgânicas, a Seção 2.1.3 a seguir apresenta alguns destes compósitos para diferentes aplicações em catálise e dispositivos eletroquímicos, focando nos materiais de interesse, o  $\text{RuO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$ .

### 2.1.3 - Compósitos de grafeno para diferentes aplicações em catálise e dispositivos eletroquímicos

Nos últimos anos, diversos estudos acerca da aplicação de materiais baseados em grafeno vêm sendo relatados nas mais diversas áreas. Dado a boa condutividade elétrica, estabilidade e a alta área superficial [86], há diversos relatos na literatura do uso de materiais a base de grafeno para aplicação em capacitores

eletroquímicos [87–91], sendo possível encontrar diversas revisões sobre o assunto [92–95]. No que diz respeito ao mecanismo envolvido na atividade relativa a capacitância eletroquímica, estudos aliando técnicas eletroquímicas e DFT demonstraram o papel das bordas tipo zigzag no grafeno, sugerindo que em presença de grande quantidade deste tipo de borda aparecem reações redox em meio aquoso ácido que são atribuídas a inserção/extração de prótons da estrutura [96].

O valor de capacitância alcançado teoricamente é de aproximadamente  $550 \text{ F g}^{-1}$  [97], entretanto, a capacitância específica experimental observada é em geral menor que  $300 \text{ F g}^{-1}$ . Esta discrepância é resultado de variações na área exposta íon-accessível, na superfície eletroativa e na resistência de transporte dos íons [98]. Shi *et al.* [99] relatam uma capacitância gravimétrica de  $232 \text{ F g}^{-1}$  para um filme hidrogel de óxido de grafeno reduzido. Já Gogotsi *et al.* [100] relatam uma capacitância de  $210 \text{ F g}^{-1}$  para uma estrutura de óxido de grafeno reduzido termicamente com nanopartículas de carbono como espaçadores. Liu *et al.* [101] relatam uma alta capacitância específica de  $390 \text{ F g}^{-1}$  para eletrodo de grafeno poroso dopado com nitrogênio sintetizado pelo tratamento de óxido de grafeno com hidrazina.

Para obtenção de materiais com maiores valores de capacitância, muitos estudos são concentrados na imobilização de materiais com características pseudocapacitivas sobre a superfície do grafeno. Desta forma, o mecanismo de capacitância é misto, apresentando simultaneamente capacitância de dupla camada elétrica e pseudocapacitância faradaica [102]. Assim é relatado na literatura os altos valores de capacitância de materiais compósitos de grafeno com óxidos metálicos, como  $\text{RuO}_2$  [103–107],  $\text{MnO}_2$  [108–111] e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [112–114]. No caso específico do compósito  $\text{RuO}_2$ /óxido de grafeno reduzido, é encontrado na literatura valores de capacitância específica que podem chegar ou ultrapassar  $1000 \text{ F g}^{-1}$  [107, 115–118]. Outros compósitos a base de grafeno também são relatados na literatura apresentando capacitância específica superior a  $400 \text{ F g}^{-1}$ , como aqueles contendo,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [119] e  $\text{MoS}_2$  [120].

Outro campo em que compósitos a base de grafeno são muito estudados é na área de catálise, seja fotocatálise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise. Isso se deve ao efetivo transporte de carga pelas folhas de grafeno, as quais atuam como um canal de escoamento de elétrons. Este escoamento leva a redução da recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados e, portanto, ao aumento da eficiência catalítica. Várias aplicações neste campo de pesquisa vem sendo relatadas para materiais a base de grafeno [121, 122], tais como redução de  $\text{CO}_2$  [123], degradação de corantes orgânicos [124], de poluentes [125] e de antibióticos [126]. Quanto a eletrocatalise, encontra-se na literatura o emprego de materiais a base de grafeno e compósitos em reações como evolução de hidrogênio [127, 128], evolução de oxigênio [129, 130],

redução de oxigênio [131, 132] e redução de CO<sub>2</sub> [133, 134]. Já na fotoeletrocatalise, estes materiais são empregados principalmente na degradação de compostos de interesse, como fenol [135] e bisfenol A [136], e em *water splitting* [137–140].

Muitos materiais vêm sendo estudados na área de catálise sob iluminação desde o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda [141] com o TiO<sub>2</sub>. Ainda hoje, este material é um fotocatalisador amplamente estudado devido à sua eficiência, baixo custo e boa estabilidade [142]. Entretanto, seu efeito catalítico aparece somente sob irradiação ultravioleta por causa do seu alto valor de *band gap* (cerca de 3,2 eV) e pequeno comprimento de difusão dos pares elétron-buraco fotoinduzidos. Tendo isto em mente, com intuito de melhorar o transporte eletrônico e imobilizar os fotocatalisadores, muitas vezes estes são ancorados em materiais nanoestruturados à base de carbono. Gong *et al.* [143] enumera diversas vantagens para utilização de grafeno em fotocatalise:

- Atuação como ponte de transporte de elétrons para facilitar a separação de cargas na reação fotocatalítica;
- Atuação como cocatalisador, já que o potencial de redução do par grafeno/grafeno<sup>•-</sup> é mais negativo que o do par H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>;
- Com grau de oxidação adequado, pode ser fotoativo na geração de H<sub>2</sub>;
- Atuação como fotossensibilizador para estender a absorção de luz.

Compósitos a base de TiO<sub>2</sub>/grafeno vem sendo utilizados para fotodegradação, biosensoreamento e produção de H<sub>2</sub>. Alguns exemplos de compostos fotodegradados pelo compósito são rodamina B [85], azul de metileno [144] e butano [145], além de poluentes emergentes como difenidramina [146–148] e acetaminofeno [149, 150]. Já como biosensor, grafeno tem sido utilizado como substrato para ancoragem de TiO<sub>2</sub> e detecção de diversos compostos, como glicose [151], acetilcolinesterase [152] e adenina/guanina [153]. Na produção de H<sub>2</sub>, o compósito TiO<sub>2</sub>/grafeno tem apresentado eficiência de conversão superior ao TiO<sub>2</sub> puro [154–158]. Além disso, tem sido demonstrado que a ancoragem de baixas quantidades de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> leva a uma melhor performance fotocatalítica pela diminuição dos processos de recombinação e aumento do tempo de vida dos portadores de carga devido ao escoamento destes em canais Ti–O–C [159].

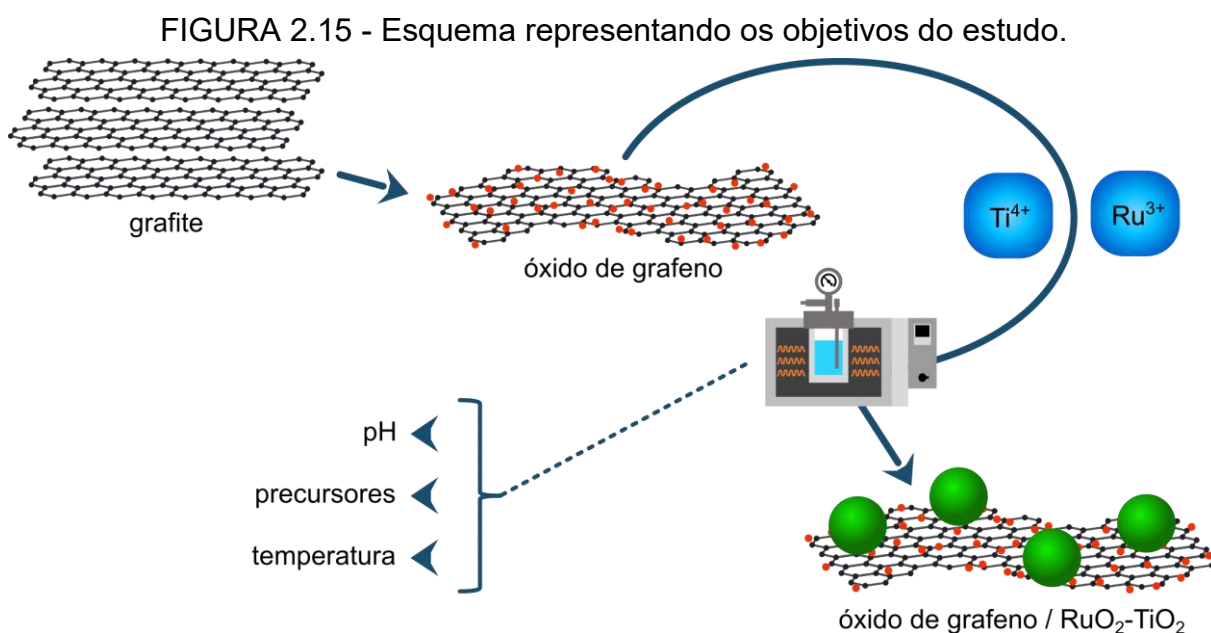
O interesse no estudo do óxido binário de rutênio e titânio é devido as suas excelentes propriedades eletrocatalíticas [160], muito empregados em eletrodos tipo DSA (do inglês *Dimensionally Stable Anodes*), os quais são extensivamente utilizados na indústria cloro-soda. Estes materiais foram desenvolvidos na década de 1960 por Beer [161] e amplamente estudados desde então, sendo que uma extensa revisão bibliográfica sobre estes pode ser encontrada em livros editados por Trasatti [162–165]. Sobre o compósito TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>/grafeno poucos relatos são encontrados na

literatura, como um conjunto de artigos publicados por Yaghoubinezhad *et al.* [166–168] que descreve o comportamento eletrocatalítico do ternário  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-grafeno}$  produzido por método sol-gel. Outra metodologia de síntese e aplicação do ternário é descrita por He *et al.* sobre a utilização de método hidrotérmico convencional na obtenção de nanopartículas sobre a superfície do óxido de grafeno reduzido [169]. Neste artigo, os autores observaram que o compósito  $\text{RuO}_2\text{/grafeno}$  apresenta quase 2,5 vezes a capacitância específica do grafeno puro, e que o ternário  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{/grafeno}$  possui quase a mesma capacitância que o  $\text{RuO}_2\text{/grafeno}$ , apresentando ainda uma retenção de capacitância de 95% após 1000 ciclos. Assim, fica clara a vantagem em utilização de compósitos  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{/grafeno}$  uma vez que, sendo a resposta de capacitância muito similar à do  $\text{RuO}_2\text{/grafeno}$ , a substituição parcial de Ru por Ti leva a um composto mais barato, dado o menor custo do precursor de titânio.

Diante disso, fica apresentada a importância do estudo do compósito  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{/grafeno}$ , o qual foi alvo do estudo apresentado a seguir.

## 2.2 - Objetivos

O objetivo deste estudo foi otimizar a síntese do compósito grafeno/ $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (GRT) via metodologia que despense menor consumo energético do que a metodologia tradicional, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH, do inglês *Microwave Assisted Hidrotermal*). Para tanto, foram estudadas variáveis como o pH, temperatura de síntese e proporção de precursores metálicos nas características morfológicas e estruturais das amostras sintetizadas.



FONTE: Autoria própria.

## 2.3- Procedimento Experimental

Neste trabalho foi estudada a otimização da síntese de GRT via rota MAH. Para uma melhor compreensão das etapas envolvidas neste estudo, a seguir são apresentadas as metodologias empregadas para síntese de GO e as etapas relacionadas a otimização da síntese do compósito GRT. Nesta Seção 2.3 é apresentada ainda uma relação detalhada dos reagentes e equipamentos utilizados, bem como uma breve explanação das diferentes técnicas de caracterização empregadas.

### 2.3.1 - Reagentes e equipamentos

Todos os reagentes usados estão listados a seguir (TABELA 2.4), juntamente com as empresas fornecedoras e o grau de pureza.

TABELA 2.4 – Reagentes químicos utilizados no estudo.

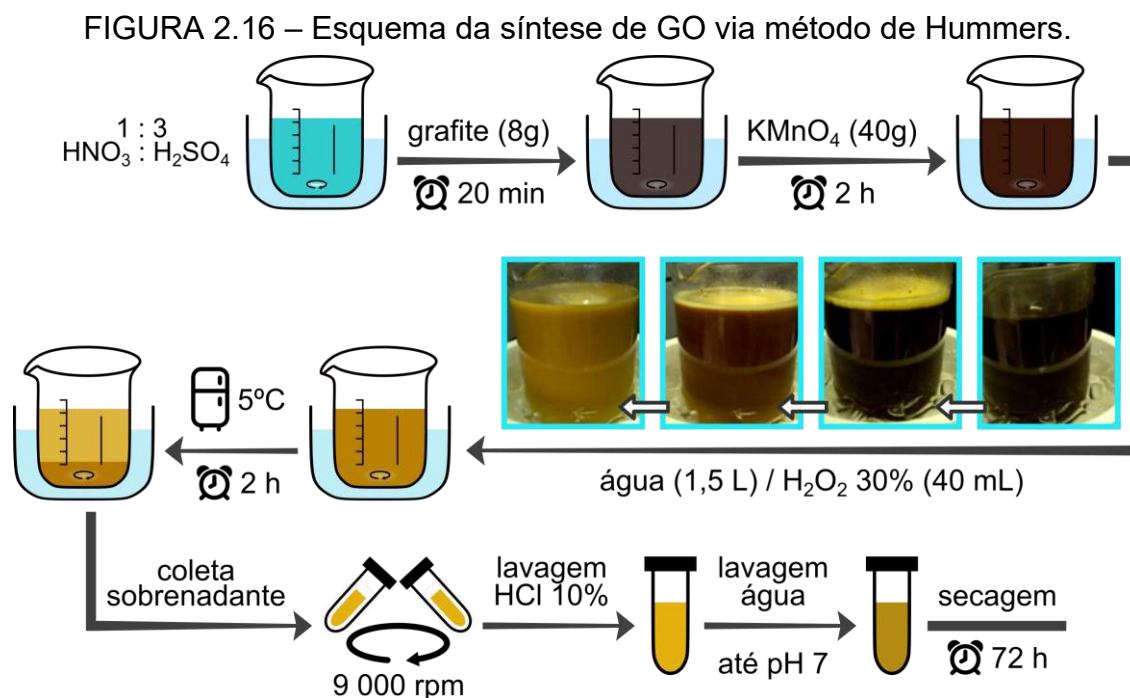
Reagente	Fórmula	Fornecedor	Teor
Ácido clorídrico	HCl	Synth	37%
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth	65%
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Synth	85%
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Synth	98%
Cloreto de rutênio hidratado	RuCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Synth	-
Grafite	C	Timrex	-
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	Synth	30%
Isopropanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Synth	-
Permanganato de potássio	KMnO <sub>4</sub>	Synth	-
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Synth	30%
Tetraclorobis(tetraidrofurano)titânio	TiCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	97%
Tetraisopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97%

## 2.3.2 - Síntese de GO

Foram utilizadas e comparadas duas abordagens de síntese de óxido de grafeno: via método de Hummers adaptado [170] e via método de Tour [171]. As duas metodologias empregadas são descritas a seguir.

### 2.3.2.1 - Método de Hummers

O procedimento adotado para a síntese de GO via método de Hummers modificado é descrito a seguir (FIGURA 2.16). Sob banho de gelo, foi adicionado 8 g de grafite à 500 mL de uma mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% e  $\text{HNO}_3$  65% (3:1 v/v), mantendo sob agitação por 20 minutos. Seguiu-se adição de 40 g de  $\text{KMnO}_4$ , mantendo agitação e banho de gelo por 2 horas. Posteriormente, foi adicionado 1.500 mL de água deionizada, seguido da adição lenta de 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Por fim, os frascos foram fechados com filme de PVC e armazenados na geladeira por cerca de 20 horas. Após, com a sedimentação da mistura, o óxido de grafite foi recuperado via centrifugação do sobrenadante a 9.000 rpm por 15 minutos. O material foi lavado com  $\text{HCl}$  10% (v/v) por três vezes, seguida de lavagens com água ultrapura até que o pH alcançasse valor 7. Ao se chegar nesta condição, o material foi seco por 72 horas em estufa à 70 °C.

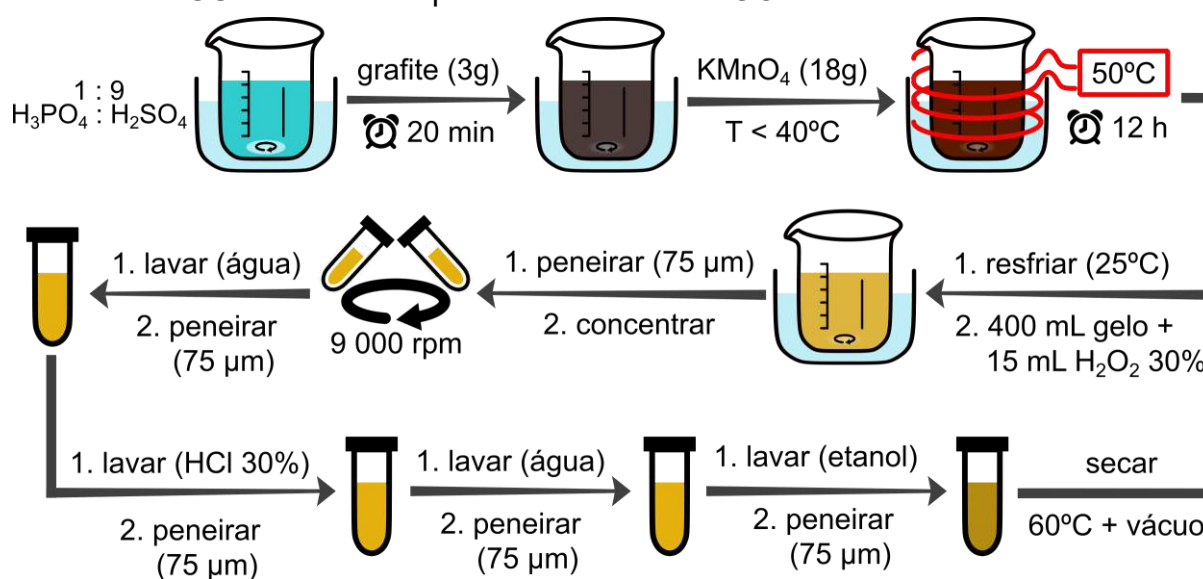


FONTE: Autoria própria.

### 2.3.2.2 - Método de Tour

O procedimento adotado para a síntese de GO via método de Tour é descrito a seguir e apresentado na FIGURA 2.17. Sob banho de gelo, foi adicionado 3 g de grafite à 400 mL da mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% (9:1 v/v), mantendo sob agitação por 10 minutos. Seguiu-se adição lenta de 18 g de KMnO<sub>4</sub>, mantendo agitação e banho de gelo por 30 minutos. O sistema reacional foi então aquecido em banho-maria a 50 °C por 12 horas. Após, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e posteriormente, derramada sobre 400 mL de gelo de água ultrapura e 15 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Durante esta etapa, a coloração do meio reacional passou de marrom escuro para amarela. A mistura reacional foi então filtrada em filtro de poliamida de 75 µm de tamanho de poro. O filtrado foi lavado a 9.000 rpm por 15 minutos com água, HCl 30% (v/v), água e etanol, respectivamente. Entre cada filtragem, a etapa de filtração em filtro de poliamida foi repetida. Por fim, o material foi seco a 60 °C sob vácuo.

FIGURA 2.17 – Esquema da síntese de GO via método de Tour.



FONTE: Autoria própria.

### 2.3.3 - Síntese de GRT (GO/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)

Dada a impossibilidade de se determinar uma massa molar para o óxido de grafeno, a fim de se padronizar a proporção entre precursores metálicos e massa de GO, definiu-se que a soma das proporções de precursores de íons titânio e rutênio ( $p_{\text{Ti+Ru}}$ ) seria:

$$p_{\text{Ti+Ru}} = \frac{n_{\text{Ti}} + n_{\text{Ru}}}{m_{\text{GO}} / 12 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% \quad (2.16)$$

Onde  $n_{\text{Ti}}$  é o número de mols de precursor de íons titânio,  $n_{\text{Ru}}$  é o número de mols de precursor de íons rutênio e  $m_{\text{GO}}$  é a massa de GO. Deve-se destacar aqui que durante todo o processo de otimização, foi mantida a relação  $n_{\text{Ti}} = n_{\text{Ru}}$ , sendo que para o caso do rutênio foi desconsiderado do cálculo de massa molar a presença de hidratação no precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

A fim de avaliar a influência de variáveis na síntese do compósito, após definido o meio a ser estudado, foi desenvolvido um planejamento fatorial  $2^2$  variando temperatura de síntese ( $T_s$ ) entre 110 °C ou 140 °C e proporção de precursores metálicos ( $p_{\text{Ti+Ru}}$ ) entre 10% e 2%. O nome das amostras foi dado conforme apresentado na TABELA 2.5 a seguir, sendo que tal nomenclatura foi adotada para todas as sínteses apresentadas neste Capítulo 2.

TABELA 2.5 – Nome das amostras de acordo com a proporção de precursores metálicos e a temperatura de síntese.

Nome codificado	$p_{\text{Ti+Ru}}$	$T_s$
02%_110 °C	02%	110 °C
02%_140 °C	02%	140 °C
10%_110 °C	10%	110 °C
10%_140 °C	10%	140 °C

### 2.3.3.1 - Síntese do compósito GRT: reator *homemade*

As primeiras sínteses foram realizadas em reator *homemade* conforme apresentado na FIGURA 2.18. O sistema compreende um micro-ondas caseiro (Electrolux, 2,45 GHz frequência e 800 W de potência máxima) adaptado com controlador externo (FIGURA 2.18a) e um reator com corpo em politetrafluoretileno (PTFE) e tampa em aço inoxidável fixada por parafusos (FIGURA 2.18b). À tampa está fixado um manômetro para leitura da pressão interna, uma válvula de segurança de escape de pressão e uma bainha para encaixe do termopar utilizado para registro da temperatura do reator. Para evitar a possibilidade de arco voltaico, todas as partes metálicas (tampa, parafusos e a própria casca metálica do equipamento) foram aterradas. A escolha do PTFE se deve a seu baixo valor de tangente de perda (em torno de  $1,5 \times 10^{-4}$ ), alta resistência térmica (funde-se a cerca de 330 °C) e boa resistência a ataques químicos [172].



FIGURA 2.18 – Micro-ondas adaptado (a) e reator (b) utilizado na síntese hidrotérmica.

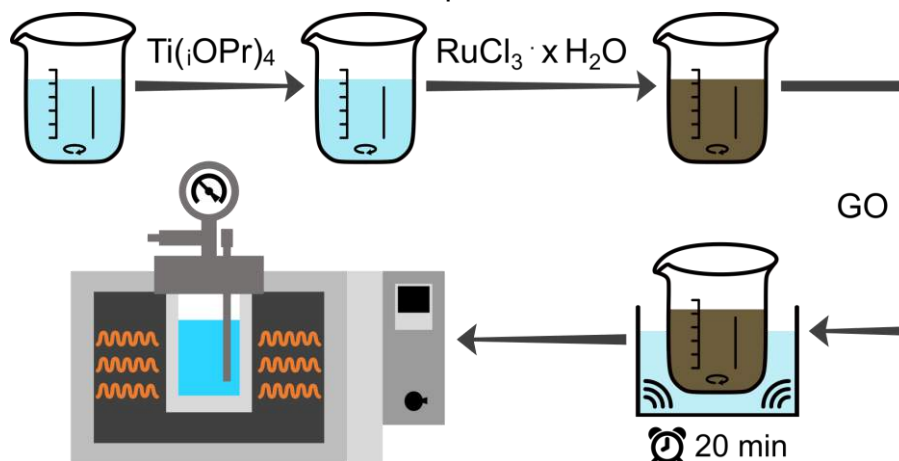


FONTE: Autoria própria.

O tetraisopropóxido de titânio (TTIP), utilizado como fonte de íons  $Ti^{4+}$ , é facilmente hidrolisado em meio aquoso, sendo necessário manter o pH ácido para mantê-lo solúvel. Por este motivo, o primeiro estudo refere-se à comparação dos materiais obtidos quando a síntese é realizada em  $HNO_3$  3,5%. A escolha da concentração 3,5% de ácido deveu-se ao fato de que foi encontrado que esta é a menor concentração onde se observa solubilização do precursor de íons  $Ti^{4+}$ .

As etapas da síntese estão esquematizadas na FIGURA 2.19. Primeiramente, houve a solubilização de 150  $\mu$ mol de TTIP em 30 mL do solvente. Após, a mesma quantidade em mols de  $RuCl_3$  foi adicionada, seguida da adição 36 mg de GO. A mistura foi então irradiada em banho de ultrassom por 30 minutos e, por fim, transferida para o reator. Os parâmetros da síntese hidrotérmica foram mantidos em 140  $^{\circ}C$  por 20 minutos. Após resfriamento, o material particulado foi recolhido via centrifugação a 8.500 rpm, lavado com água e seco em estufa a 60  $^{\circ}C$ .

FIGURA 2.19 – Síntese do composto GRT via reator *homemade*.

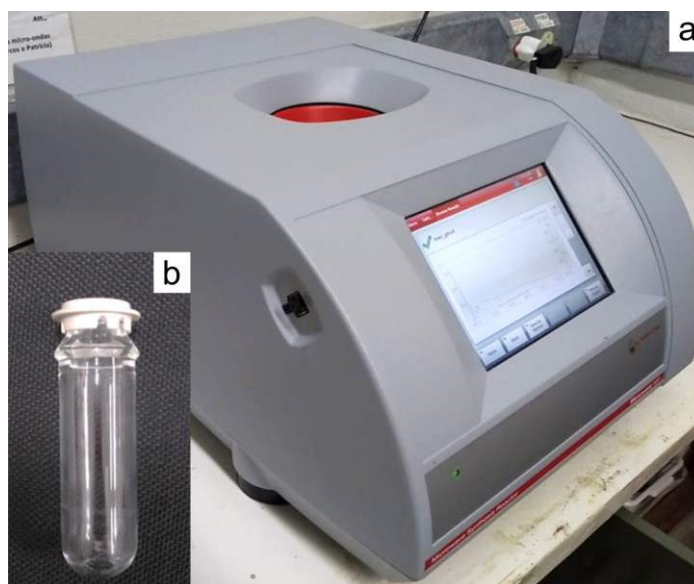


FONTE: Autoria própria.

### 2.3.3.2 - Síntese do compósito GRT: reator comercial

A fim de se avaliar a influência do tipo de reator micro-ondas nas características morfológicas e estruturais do compósito GRT, foi realizada síntese nas mesmas condições descritas na Seção 2.3.3.1, em reator comercial monomodo (Anton Paar, 2,45 GHz frequência e 850 W de potência não pulsada), conforme apresentado na FIGURA 2.20. O sistema compreende um reator de borossilicato de capacidade máxima de 30 mL e tampa com revestimento de PTFE, havendo a possibilidade de agitação do meio reacional durante a irradiação de micro-ondas. O controle da temperatura é feito por meio de sensor de infravermelho, enquanto a pressão do sistema é monitorada durante a reação por um sistema hidráulico que atua no topo da tampa do frasco reacional. No que se refere a segurança de uso, o sistema possui um sistema de ventilação que é acionado automaticamente em caso de sobrepressão via liberação de pressão pneumática. Dado esta questão de segurança e por se tratar de sistema de potência não pulsada bastante controlado, o que leva a menores flutuações de temperatura, decidiu-se avançar o estudo de otimização de síntese de GRT fazendo uso deste reator comercial.

FIGURA 2.20 – Micro-ondas comercial (a) e frasco reacional (b) utilizados nas sínteses.

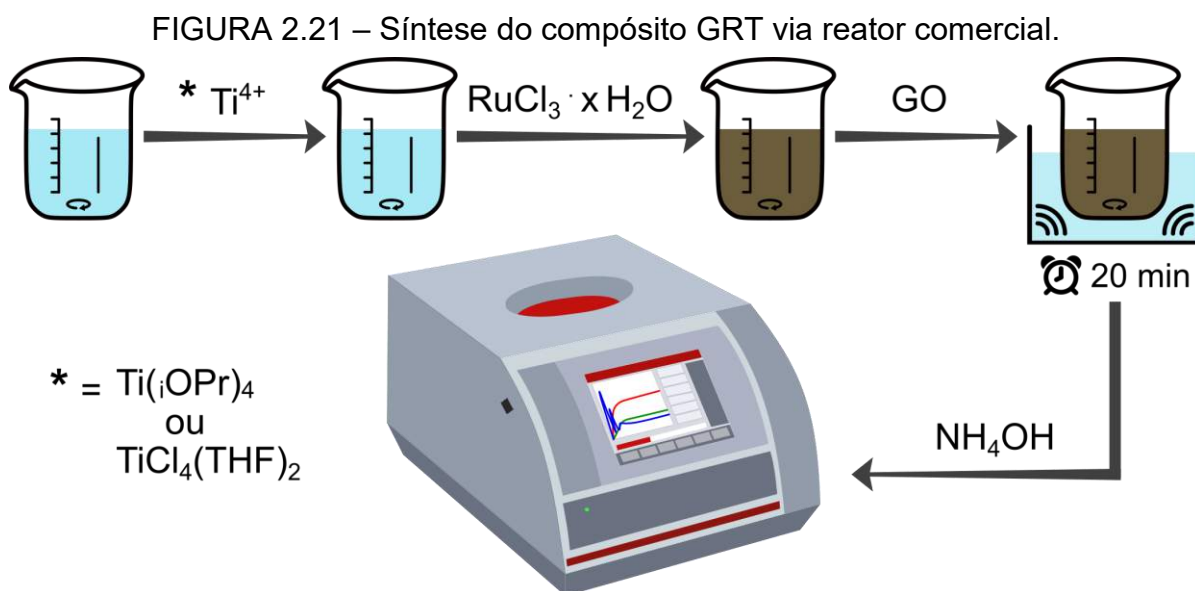


FONTE: Autoria própria.

A comparação dos resultados obtidos em reator *homemade* e reator comercial será detalhada na Seção 2.4.2.1. Conforme será melhor explicado em tal Seção, foi necessário ajustar o pH da síntese para que o material seja formado. Assim, um novo conjunto de resultados foi obtido por meio da neutralização do meio reacional

até alcançar pH 8. O procedimento realizado foi similar ao anterior (FIGURA 2.21), diferenciando-se somente pela adição ao meio reacional, imediatamente antes à etapa hidrotérmica, de  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% até que fosse atingido pH 8. Como anteriormente, o material particulado foi recolhido via centrifugação a 8.500 rpm, lavado com água e seco em estufa a 60 °C. Aqui também foi avaliada a influência das variáveis  $T_s$  e  $p_{\text{Ti+Ru}}$  na síntese do compósito via planejamento fatorial  $2^2$  sendo que tais variáveis foram avaliadas utilizando os mesmos níveis estudados anteriormente.

Analisados os resultados, viu-se a necessidade de se estudar valor de pH levemente ácido além da substituição do precursor de  $\text{Ti}^{4+}$ , dado que o TTIP é hidrolisado facilmente em meio em que o pH não esteja extremamente ácido. Por este motivo, no estudo subsequente foi utilizado tetraclorobis(tetraidrofurano)titânio  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  como precursor de íons  $\text{Ti}^{4+}$ , um complexo solúvel em meio aquoso sem a necessidade de acidificação do meio. A solubilização tanto do  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  quanto do  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  leva à diminuição do pH do meio a valores próximos a zero, logo, para se realizar o estudo em pH levemente ácido foi necessária a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% até pH 4, sendo que tal adição foi novamente feita imediatamente antes à etapa hidrotérmica. Mais uma vez foi utilizado o recurso do planejamento fatorial para avaliar a influência das variáveis  $T_s$  e  $p_{\text{Ti+Ru}}$ .



FONTE: Autoria própria.

## 2.3.4 - Caracterização físico-química

Nesta Seção são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas no estudo de otimização de síntese do compósito GRT. Para cada uma das técnicas são apontados os princípios básicos, bem como as especificações de marca e modelo dos equipamentos utilizados.

### 2.3.4.1 - Difração de raios-X

Ao atingir um material, um feixe de raios-X incidente pode ser espalhado elasticamente. Se os átomos que geraram este espalhamento possuírem um arranjo sistemático e o comprimento de onda incidente for da ordem de grandeza da distância entre centro espalhadores, há periodicidade nas relações de fase dos espalhamentos como resultado de interferências construtivas, de modo que a periodicidade entre os átomos leva a um padrão de difração. A lei de Bragg (EQUAÇÃO 2.17) é decorrência deste fenômeno, sendo uma maneira simplificada de entender/predizer o fenômeno de difração [101].

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.17)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios-X,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração (ângulo de Bragg). Assim, o ângulo de difração está relacionado com as dimensões da célula unitária e orientação dos planos específicos do material cristalino, de modo que materiais com mesmo arranjo cristalino e mesmas dimensões de célula unitária apresentam picos de difração nas mesmas posições. Entretanto, as intensidades relativas dependem da composição do material, além do ângulo de Bragg.

Outra equação importante relacionada a medidas de difração de raios X é a Equação de Scherrer (EQUAÇÃO 2.18), a qual relaciona a largura do pico com o tamanho de cristalito:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.18)$$

Onde  $L$  é a dimensão média do cristalito,  $K$  é uma constante de proporcionalidade relacionada com a forma da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Assim, fica clara a relação inversamente proporcional entre largura de pico e tamanho de cristalito.

As medidas de difratometria de raios-X (XRD, do inglês *X-ray diffractometry*) foram obtidas em um difratômetro Shimadzu XRD-600 com radiação

Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). A velocidade de varredura utilizada foi de  $0,5^\circ/\text{min}$  para um intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ .

### 2.3.4.2 - Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é sensível a composição química e estrutura molecular, fornecendo informações acerca da ordem e desordem local, diferentemente da difração de raios-X, a qual fornece informações de sistemas que apresentam ordenação de longo alcance [103]. A espectroscopia Raman é uma importante ferramenta não-destrutiva para caracterizar materiais carbonáceos, sendo também útil para identificar a formação dos materiais compósitos.

Os espectros Raman apresentados neste estudo foram obtidos utilizando um espectrômetro B&W Tek, modelo BWS 415-785H, operando com laser vermelho ( $\lambda = 785 \text{ nm}$ ) de potência máxima de 420 mW. Foi utilizado tempo de integração de 60 s e um nível de potência de no máximo 15%.

### 2.3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

O comportamento de materiais sólidos, com relação às suas propriedades físicas e químicas, está relacionado não somente com fatores como composição química e arranjo cristalino, mas também com a morfologia do material (forma, tamanho e distribuição de partículas). Desta forma, para análise morfológica do GO bem como dos compósitos sintetizados, avaliando a distribuição das partículas na superfície do material carbonáceo, fez-se uso de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) com canhão de elétrons por emissão de campo.

A SEM é uma técnica que dá informações sobre a superfície da amostra, isto é, sua morfologia/topografia. A técnica consiste em incidir um feixe de elétrons finamente focalizado na superfície da amostra sólida, de modo que, por diferentes mecanismos, a interação entre feixe de elétrons e material produz elétrons e fótons que são coletados e convertidos em um sinal que irá gerar a imagem [173]. Diferentes detectores podem ser acoplados ao SEM, o que possibilita a detecção de diferentes sinais emitidos pela amostra. Dentre estes, os eventos decorrentes da interação feixe de elétrons - amostra mais utilizados para obtenção da imagem de SEM são originários de elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*) e de elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*).

O preparo de amostra consistiu em suspender cada material em isopropanol, submetendo a ultrassom por cerca de 20 minutos. Em seguida, uma alíquota desta suspensão (cerca de 3  $\mu\text{L}$ ) foi depositada sobre um substrato de silício aderido ao porta-amostra por meio da utilização de fita de carbono, sendo então o material deixado a temperatura ambiente para evaporação do solvente. O processo de deposição de alíquotas da suspensão foi repetido até que se observasse a olho nu algum material depositado sobre o substrato. As imagens de SEM deste estudo foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo Zeiss, modelo Supra 35-VP.

#### **2.3.4.4 - Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia**

Para estimular a emissão de raios X característicos, na técnica de EDS um feixe de raios-X de alta energia é focado na amostra. O feixe excita um elétron de uma camada interna, fazendo com que ocorra a ejeção deste elétron e criando um buraco na camada onde este se encontrava. Em seguida, um elétron de uma camada mais externa (maior energia) preenche o buraco, de modo que a diferença de energia entre camadas é liberada na forma de raio-X. Como a energia emitida é característica da estrutura atômica do elemento emissor, a técnica de EDS permite determinar a composição elementar da amostra [173].

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) é uma técnica espectroscópica que se baseia na interação da amostra com uma fonte de excitação de raios-X para determinação da composição da amostra. A técnica foi empregada aqui para determinar se há a ancoragem de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  e qual a proporção entre estes óxidos. As determinações semiquantitativas por EDS foram realizadas neste estudo fazendo uso de um SEM Fei Inspect F50 acoplado a um sistema de microanálise por EDS Oxford Link ISIS 300.

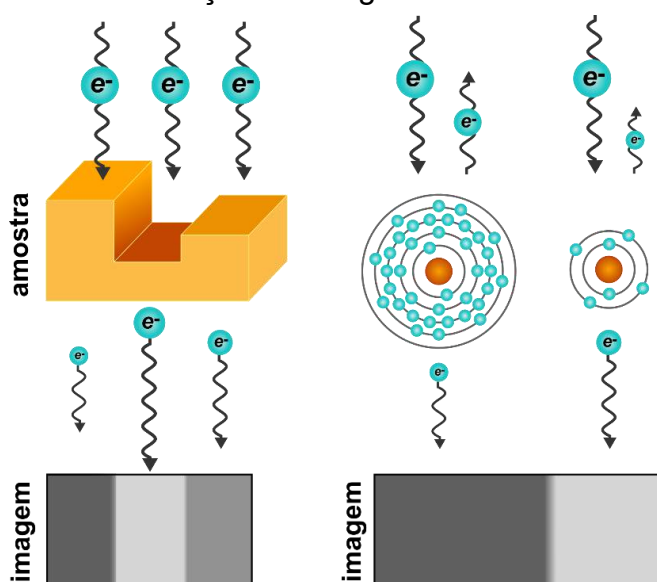
#### **2.3.4.5 - Microscopia eletrônica de transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) é uma técnica na qual a imagem é formada devido a interação de um feixe de elétrons acelerados que atravessa uma amostra. Ao atravessar uma amostra, o feixe de elétrons interage com a nuvem eletrônica dos átomos que constituem o material e são espalhados elasticamente, emergindo assim na face

oposta desviados da direção do feixe original. Assim, a diferença de contraste observada nas imagens de TEM é resultado das diferentes densidades eletrônicas, de modo que a espessura da amostra e o número atômico (FIGURA 2.22) são os dois fatores relevantes na formação da imagem de TEM [174].

As análises de TEM apresentadas neste estudo foram realizadas com microscópio eletrônico de transmissão Fei Tecnai F20. O preparo da amostra consistiu em, primeiramente, limpar as grades de suporte (Ted Pella, Lacey Formvar/Carbon, 300 mesh) com acetona e clorofórmio. Posteriormente, uma pequena porção da amostra foi suspensa em isopropanol e 3 gotas desta suspensão foram depositadas sobre as grades e deixadas em temperatura ambiente por 12 horas. Utilizando o software ImageJ® foram feitas medidas do tamanho das nanopartículas e, a partir da medida de cerca de 100 partículas, foram construídos histogramas.

FIGURA 2.22 – A influência da espessura da amostra e do número atômico na formação de imagens de TEM.



FONTE: Adaptado de [175].

#### 2.3.4.6- Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico dos materiais sintetizados foi verificado por análise termogravimétrica. A condição empregada foi de taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até a temperatura de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para as medidas, foram utilizados cadinhos de alumina e atmosfera de oxigênio a um fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . Em todas as medidas, a quantidade em massa analisada foi em torno de  $8\text{ mg}$ . O equipamento utilizado para as análises é da marca Netzch modelo Iris 209 F1.

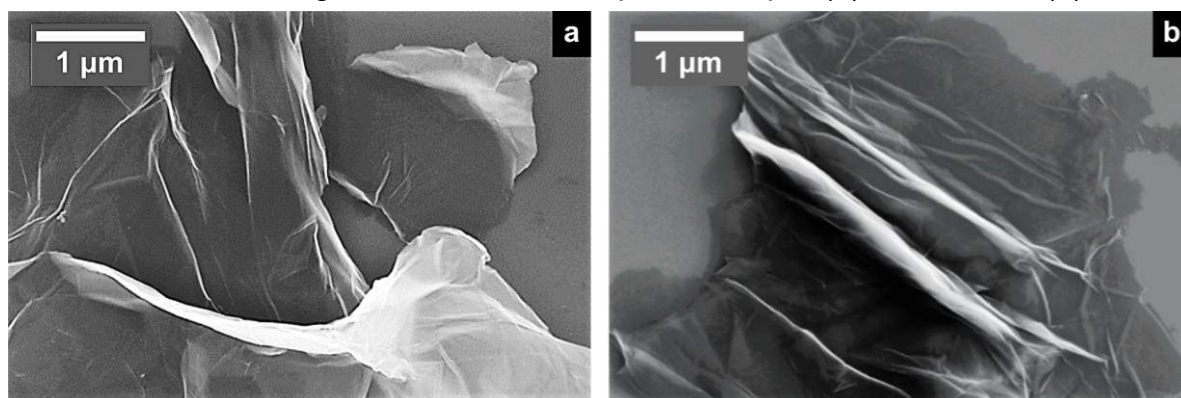
## 2.4- Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados da otimização da síntese do compósito GRT. Para tanto, primeiramente será apresentada a caracterização do GO sintetizado por ambas as metodologias descritas no procedimento experimental (Seção 2.3). Definida a melhor metodologia a ser empregada na síntese do GO, são relatadas e discutidas as etapas que foram desenvolvidas para que se obtivesse a decoração deste material com nanopartículas de RuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> (Seção 2.3.3). Logo, são apresentados os resultados de caracterização de cada etapa e justificando-se as escolhas tomadas.

### 2.4.1 - Óxido de grafeno

A primeira etapa da otimização da síntese do compósito GRT foi a obtenção do GO puro. Para tanto, dois procedimentos diferentes foram realizados: via método de Hummers [40] e via método de Tour [171], conforme descrito na Seção 2.3.2. A morfologia das folhas de GO puro obtidas é observada nas imagens de SEM apresentadas na FIGURA 2.23. As amostras sintetizadas por ambas as metodologias estudadas apresentam características morfológicas bastante similares, podendo ser observada formação de folhas de aspecto enrugado e sobrepostas em algumas regiões, o que é consistente com o encontrado na literatura [176].

FIGURA 2.23 – Imagens de SEM do GO produzido por (a) Hummers e (b) Tour.



Os difratogramas do grafite utilizado como material de partida e dos produtos obtidos por ambos os métodos de síntese são apresentados na FIGURA 2.24a, bem como a ficha catalográfica PDF para o grafite. O pico de maior intensidade, indexado como (002) para o grafite e (001) para o óxido de grafeno, correlaciona-se com o espaçamento intercamadas nestes materiais (FIGURA 2.24b). Assim,



comparando-se os difratogramas (TABELA 2.6), observa-se que o pico (001) do óxido de grafeno está em  $2\theta = 10,4^\circ$  enquanto o pico (002) do grafite está em maior ângulo, a  $2\theta = 26,5^\circ$ , o que pela lei de Bragg corresponde a um espaçamento entre camadas de 8,3 Å e 3,4 Å, respectivamente. Este aumento do espaçamento entre camadas reflete a introdução de funcionalidades oxigenadas na estrutura quando da oxidação para óxido de grafeno, e está em concordância com dados da literatura [56].

FIGURA 2.24 – Difratogramas de raios-X do grafite e das amostras de GO produzido por Hummers e Tour (a). Espaçamento entre camadas no grafite e no GO (b).

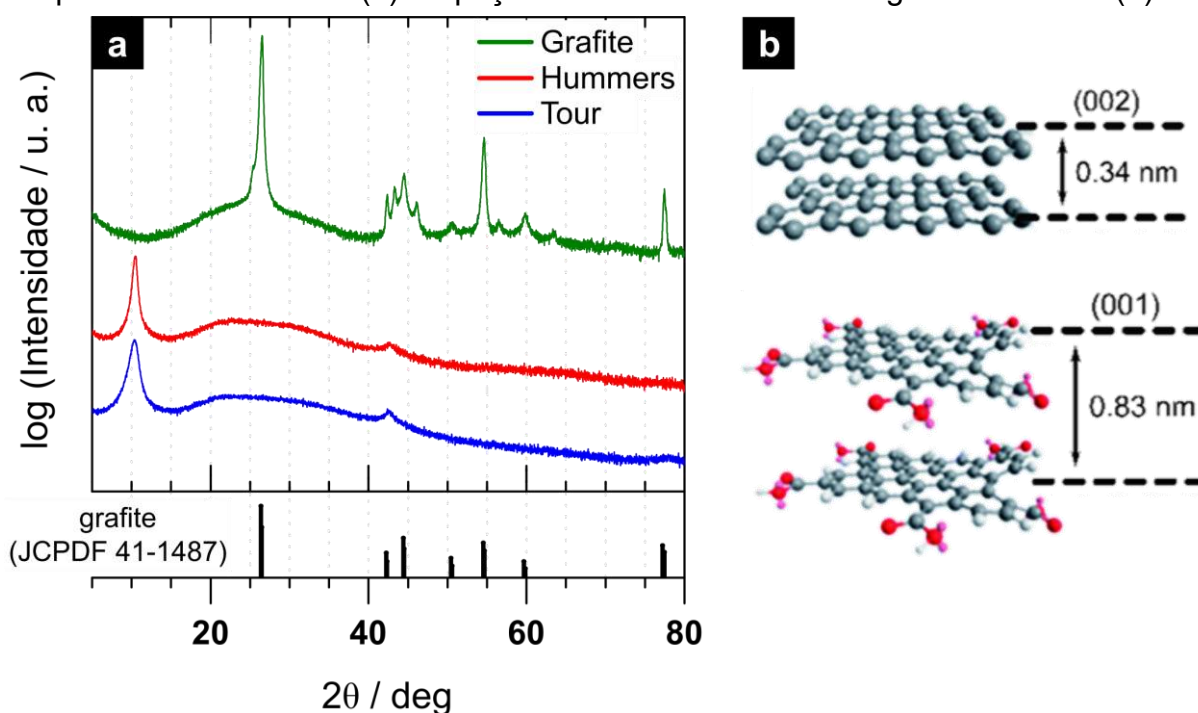


TABELA 2.6 – Posição, intensidade e FWHM para os planos (002) do grafite e (001) do GO.

Amostra	Plano	Posição ( $2\theta$ )	Intensidade (u. a.)	FWHM ( $2\theta$ )
Grafite	(002)	$26,52^\circ$	59167	$0,30^\circ$
GO-Hummers	(001)	$10,48^\circ$	4439	$0,68^\circ$
GO-Tour	(001)	$10,36^\circ$	4462	$1,20^\circ$

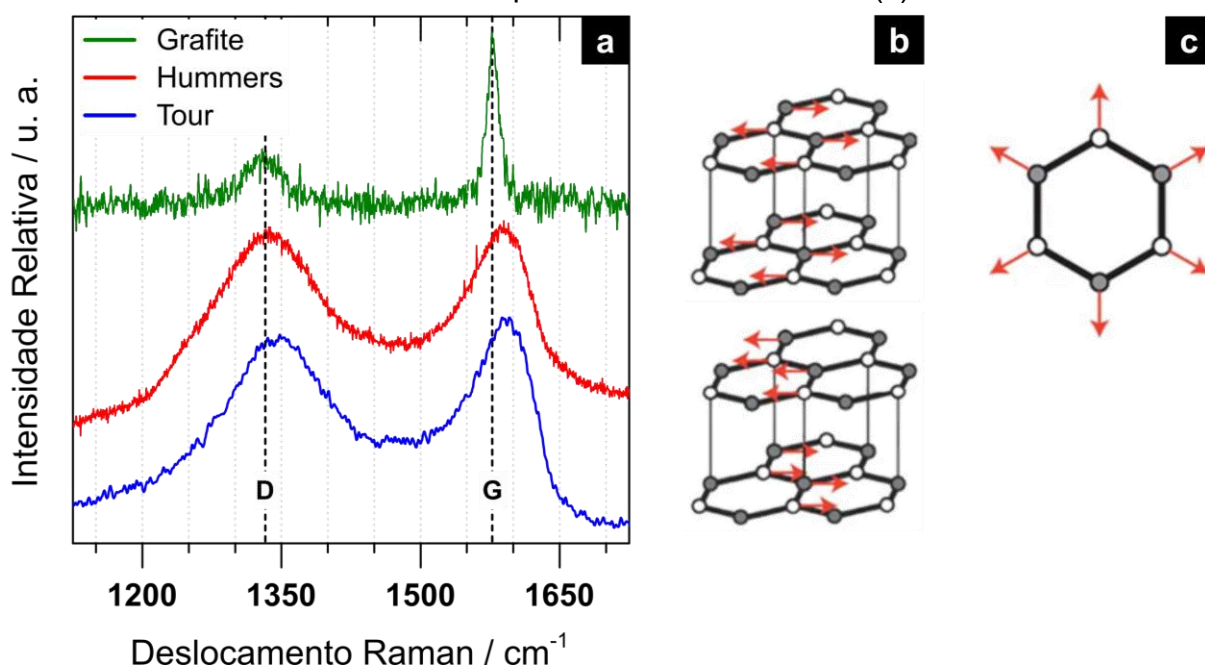
O difratograma do grafite utilizado apresenta alguns picos não característicos do material para valores de  $2\theta$  iguais a  $43,3^\circ$  e  $46,1^\circ$ , indicando a presença de contaminação. Apesar de tal contaminação não ter sido identificada, tais picos estranhos às amostras não são observados nos difratogramas dos produtos, sugerindo que, qualquer que fosse, a contaminação não foi mantida no GO, seja pela

síntese ser realizada em ambiente extremamente ácido ou ainda pelo extensivo número de lavagens feitas no material oxidado.

É possível observar que a posição e intensidade do GO sintetizado por ambos os métodos são bastante similares, embora pelo método de Tour a banda referente ao plano (001) é mais alargada. Com o alargamento das bandas, pode-se inferir que o método de Tour levou a um produto onde as camadas estão mais afastadas, embora este pode significar maior teor de umidade na amostra. Além do pico referente ao plano (001), o GO apresenta ainda um segundo pico, de baixa intensidade, em  $2\theta = 43^\circ$ . Este é indicado na literatura como decorrente de desordem turbostrática<sup>1</sup> presente em materiais carbônicos [177].

A espectroscopia Raman é uma técnica bem estabelecida para caracterização e investigação das propriedades de materiais carbônicos em geral, e grafíticos especificamente [178]. A excitação no visível ressona com os estados  $\pi$ , de modo que o espectro Raman de materiais a base de carbono é majoritariamente composto de assinaturas correspondentes a domínios  $sp^2$ , embora se possa observar pico relativo a domínio  $sp^3$  em cerca de  $1330\text{ cm}^{-1}$  em amostras contendo porção significativa de fase diamante. A FIGURA 2.25a apresenta os espectros Raman do grafite usado como material de partida e do GO sintetizado por ambas as rotas descritas aqui.

FIGURA 2.25 – Espectro Raman do grafite e das amostras de GO produzido por Hummers e Tour (a). Modo de vibração degenerado  $E_g$  (b). Modo de vibração associado ao aparecimento da banda D (c).



<sup>1</sup> As camadas, embora permaneçam perfeitamente paralelas, possuem orientação randômica na direção dos planos.

As assinaturas principais do espectro de Raman de materiais carbônicos são os picos G e D, os quais estão presentes em todos hidrocarbonetos poliaromáticos [179]. Grafeno possui seis modos normais sendo que o modo degenerado  $E_{2g}$  é ativo no Raman [180]. A banda G é consequência deste modo  $E_{2g}$  duplamente degenerado, se relacionando ao estiramento da ligação de átomos  $sp^2$  em anéis e cadeias [181]. Para as amostras analisadas, tal banda aparece em cerca de  $1590\text{ cm}^{-1}$  para o GO e  $1575\text{ cm}^{-1}$  para o grafite (FIGURA 2.25b). O deslocamento para o azul quando da oxidação do grafite para óxido de grafeno é apontado na literatura e atribuído a defeitos relacionados ao padrão alternado de carbonos em ligação simples e dupla dentro de um domínio  $sp^2$  [182].

A banda D, à aproximadamente  $1360\text{ cm}^{-1}$ , é devida ao modo de respiração do anel de seis átomos e requer a presença de defeito na estrutura para sua ativação. Também é descrito na literatura [180, 183] que tal banda é produzida por fônons óticos transversais (TO), envolvendo processos de dupla ressonância intervale (entre dois cones de Dirac não-equivalentes). Conforme definido por Bokobza et al. [183], processos de dupla ressonância refere-se a possíveis diferentes acoplamentos entre a transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  (gerada pela incidência de laser) e a dispersão de luz inelástica envolvendo fônons e elétrons. A banda D é resultado do modo respiração dos anéis  $sp^2$  (FIGURA 2.25c), aparecendo em números de onda próximos a  $1330\text{ cm}^{-1}$ . A banda D somente é ativada em regiões de borda de cristalitos ou com a presença de defeitos, tais como desordem no ângulo e comprimento de ligação ou mudança de hibridização induzida pela presença de heteroátomo [184]. O alargamento das bandas G e D apresentadas no GO indica redução dos domínios  $sp^2$  pela inserção de defeitos e distorções da estrutura durante o processo de oxidação.

O processo de dupla ressonância intravale leva ao aparecimento de outra banda característica de amostras que apresentam defeitos, a banda D', centrada em cerca de  $1620\text{ cm}^{-1}$  [185]. Como a banda D' está relacionada a presença de defeitos, no espectro relacionado ao grafite, a intensidade desta banda é proporcional ao tamanho de cristalito. Entretanto, para amostras com elevada densidade de defeitos, espera-se que a banda D' seja muito mais intensa e com energia baixa o suficiente para coincidir com o modo G, de modo que a banda medida a números de onda próximos a  $1580\text{ cm}^{-1}$  seja, na verdade, a superposição dos modos G e D' [186]. A origem do deslocamento de energia do modo D' não é claro, mas especula-se que dependa da constante de força do segundo vizinho mais próximo. A banda D+D' também é ativada por defeitos e aparece em cerca de  $2940\text{ cm}^{-1}$ . Já em relação as bandas que não dependem da presença de defeitos para se tornarem ativas tem-se, além da banda G, as bandas 2D em cerca de  $2670\text{ cm}^{-1}$  e 2D' em cerca de  $3240\text{ cm}^{-1}$ ,

correspondentes a segunda ordem<sup>2</sup> da banda D e da banda D', respectivamente. Portanto, as bandas 2D e 2D' aparecem nos números de onda 2670 cm<sup>-1</sup> e 3240 cm<sup>-1</sup>, respectivamente[183].

Sendo a banda D diretamente relacionada a presença de defeitos na amostra, uma maneira de se quantificar os defeitos seria relacionar as bandas D e G, de modo que o aumento da intensidade da banda D possui relação inversamente proporcional com o tamanho de cristalito dos domínios sp<sup>2</sup>, ou ainda, possui relação diretamente proporcional com o grau de desordem encontrado no material [187]. Jorio *et al.*[188] afirmam que a melhor maneira de fazer esta relação seria pela avaliação da razão das intensidades das bandas D e G (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>). A comparação das áreas destas bandas não é indicada pois leva a resultados incoerentes quando a distância média entre defeitos é menor que determinado valor crítico (cerca de 5 nm). Ainda que a avaliação da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> seja uma análise recorrente, não há consenso na literatura sobre a forma de avaliação ou mesmo se esta avaliação é válida para amostras com alta concentração de defeitos, dada a dificuldade em se distinguir a contribuição da banda D' na banda G aparente.

Ainda que haja esta dificuldade em determinar o real valor para I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, um claro aumento dos valores desta razão é observado quando comparadas a amostra de grafite utilizada como material de partida e as amostras de óxido de grafeno (TABELA 2.7). Assim, a inserção das funcionalidades oxigenadas na estrutura gráfica é corroborada pelo aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> uma vez que leva a aumento no grau de desordem da estrutura. A presença da banda D no grafite (FIGURA 2.25a) pode ser atribuída a presença de regiões de borda, indicando pequenas dimensões das folhas, bem como eventual processo de queima da amostra pela potência do laser incidido. É possível observar também a similaridade entre os espectros Raman das amostras de GO sintetizadas pelo método de Hummers e Tour. Esta similaridade leva a valores mais próximos da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>.

TABELA 2.7 – Razão I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> do grafite utilizado como material de partida e das amostras de GO produzido por Hummers e Tour

<b>Amostra</b>	<b>I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub></b>
Grafite	0,28
GO-Hummers	1,36
GO-Tour	1,06

<sup>2</sup> Modo de primeira ordem é o modo de vibração fundamental, enquanto os modos de segunda ordem correspondem aos modos harmônicos e combinação de modos.

Com bases nas análises apresentadas, as das duas metodologias de síntese de GO levaram a materiais com características estruturais e morfológicas bastante similares. Entretanto a quantidade de material produzido por cada metodologia é bastante destoante (TABELA 2.8). Como não é possível definir um valor de massa molar para o grafite e o GO, o que se pode analisar em termos de rendimento é a razão entre a massa de GO obtida e a massa de grafite utilizado como material de partida. Pode-se observar desta maneira que no método de Hummers é obtida uma massa de GO correspondente a somente 4% da massa de grafite empregado inicialmente. Por outro lado, no método de Tour a massa de GO ao final do processo é correspondente a 1,5 vezes a massa de grafite inicial. Esta variação pode ser explicada pelo fato de que foi necessário utilizar uma etapa de decantação na metodologia de Hummers modificada com intuito de separar o GO do grafite não oxidado. Assim, além de se observar que nesta metodologia a oxidação do grafite não foi uniforme, perde-se rendimento pelo processo de arraste de GO juntamente com o material de partida não-oxidado.

TABELA 2.8 – Razão entre a massa de GO obtida e a massa de grafite utilizado como material de partida.

<b>Amostra</b>	<b>Razão entre massas GO / grafite (%)</b>
GO-Hummers	4
GO-Tour	150

Devido a esta grande variação no rendimento de síntese, decidiu-se que a metodologia de Tour seria a utilizada para compor o estudo de otimização da síntese de GRT. Assim, para estudar a estabilidade térmica do material sintetizado via método de Tour, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) deste material em atmosfera oxidante e inerte, as quais são apresentadas na FIGURA 2.26. A partir das curvas de TGA, pode-se observar que em temperaturas menores que 300 °C dois distintos processos de perda de massa (TABELA 2.9) podem ser claramente observados. No primeiro processo, que ocorre a temperaturas menores que 120 °C, é perdido cerca de 18,5% de massa e está associado a remoção de moléculas de solvente, etanol e água, adsorvidas no material [189]. Entre 120 °C e 300 °C, ocorre o principal processo, em que é perdido cerca de 36% de massa. Perda de massa nesta faixa de temperatura é descrita como a decomposição de funcionalidades oxigenadas lábeis presentes no material, incluindo hidroxila, epóxi e carboxila [190]. Após 300 °C, as curvas em atmosfera inerte e oxidante se mostram diferentes. Em atmosfera inerte, observa-se uma perda de massa menos brusca de 16% no intervalo de 300 °C a 800

°C, que pode ser correlacionada a remoção de funcionalidade oxigenadas mais estáveis [191]. Assim, na temperatura de 800 °C, observa-se uma massa correspondente a cerca de 30% da massa inicial. Já em atmosfera oxidante, o intervalo de temperatura em que se observa uma perda de massa mais linear ocorre entre 300 °C e 450 °C, no qual perde-se aproximadamente 4,5% de massa. Após esta perda de massa estável, um processo entre 450 °C e 600 °C leva a perda de cerca de 38% de massa, descrita como combustão de grafeno [192]. Após esta perda de massa segue-se um patamar correspondente a aproximadamente 2,2% da massa inicial. Este resíduo apresentado após a combustão do óxido de grafeno pode ser relacionado a possível presença de resíduo de impurezas como o manganês [193], que permaneceu na amostra mesmo após grande número de lavagens do material.

FIGURA 2.26 – TGA (vermelho) e DTG (azul) da amostra de GO sintetizada via método de Tour em atmosfera inerte (a) e oxidante (b).

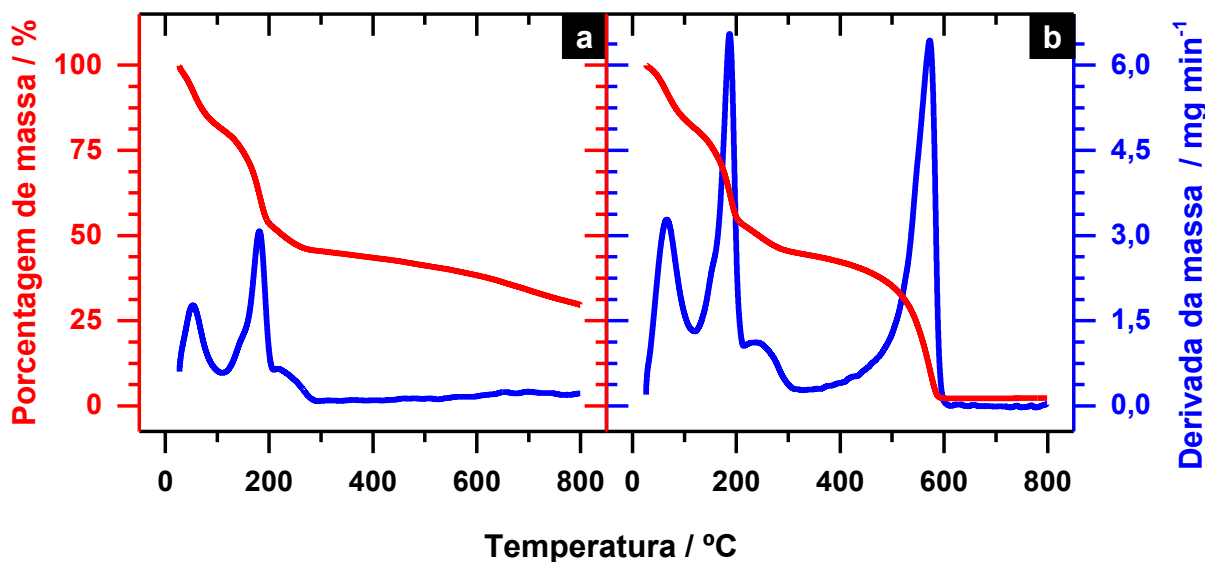


TABELA 2.9 – Perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas de GO.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
	Atmosfera oxidante	Atmosfera inerte
25-120	18,4	18,7
120-210	28,3	28,9
210-300	8,2	6,8
300-800	43,2	15,7

## 2.4.2 - Óxido de grafeno / TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>

Sendo definida a metodologia de síntese do GO, bem como realizada a completa caracterização deste material, seguiu-se a otimização da síntese de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub> sobre o GO sintetizado. As etapas desenvolvidas durante este processo de otimização são descritas a seguir.

### 2.4.2.1 - Influência do reator de micro-ondas: *homemade* vs. comercial

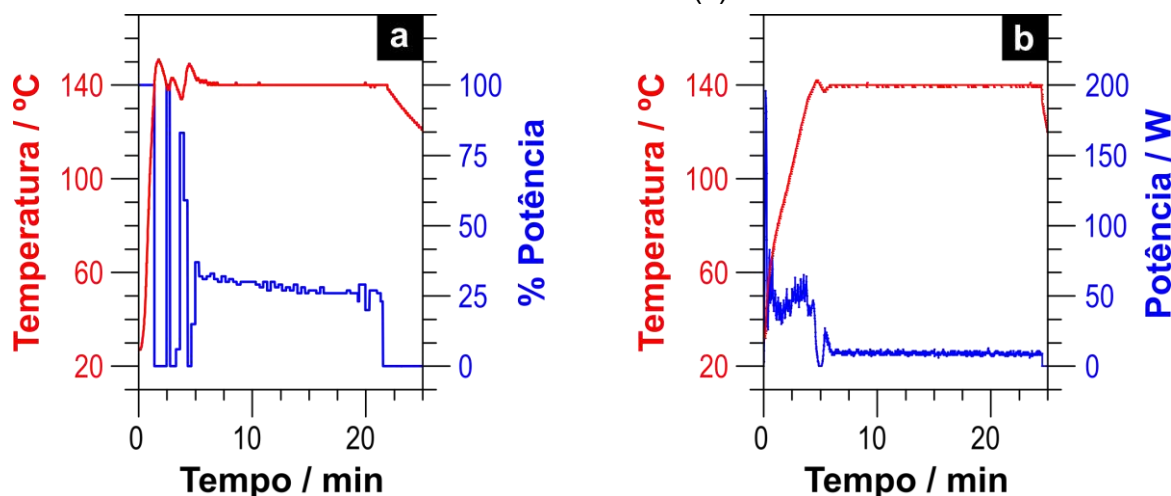
Conforme apontado na Seção 2.3.3.2, foi realizado estudo de comparação acerca do tipo de sistema MAH utilizado:

- O primeiro sistema consiste em um forno de micro-ondas doméstico (e, portanto, multimodo) adaptado com controlador externo de potência. O tipo de aplicação de potência é pulsado. O reator neste sistema possui 100 mL de capacidade máxima, sendo utilizado nas sínteses volume correspondente a 30% da capacidade máxima (volume mínimo para se obter uma leitura correta de temperatura pelo termopar). Este sistema não possui nenhum tipo de agitação externa.
- O segundo sistema consiste em um forno de micro-ondas comercial monomodo cujo tipo de aplicação de potência não é pulsado. O reator neste sistema possui 30 mL de capacidade máxima, sendo utilizado nas sínteses volume correspondente a 66% da capacidade máxima (volume máximo recomendado pelo fabricante). Este sistema possui agitação, a qual foi configurada para 600 rpm.

Por se tratar de reatores com características tão distintas, o perfil de temperatura dentro do reator também se mostrou bastante distinto (FIGURA 2.27). No sistema *homemade*, pode se observar que nos minutos iniciais há saltos de potência, oscilando entre 0 e 100%, o que leva a uma grande oscilação inicial no valor de temperatura, chegando a temperaturas maiores em até 20% do que a temperatura-alvo. Entretanto, após cerca de 5 minutos de experimento há estabilização da temperatura, sendo que a potência se mantém em valores entre 15% e 35%. Apesar do sistema não apresentar registrador de pressão, por meio do manômetro acoplado ao reator foi possível constatar que, durante a síntese, a pressão aumenta até um valor máximo quando se atinge o primeiro pico de temperatura e, posteriormente, a pressão cai até se estabilizar em patamar que persiste enquanto há irradiação de micro-ondas. Para as sínteses a 140 °C, observou-se que a pressão alcança um máximo em torno de 6 bar e estabiliza em cerca de 3 bar.

Comparando estes dados com os apresentados pelo sistema comercial, observa-se que este último apresenta menor amplitude de oscilação inicial de temperatura, da ordem de 1% da temperatura-alvo. A rampa de temperatura escolhida no reator comercial foi para ser alcançada a temperatura-alvo em 5 minutos, que é o tempo levado no reator *homemade* para se observar estabilização da temperatura. A forma de funcionamento do controlador de potência é diferenciada no reator comercial, uma vez que não há incidência de grandes valores de potência aplicada. Pelo contrário, a potência máxima aplicada foi de cerca de 200W, o que corresponde a menos de 25% da potência nominal do equipamento. Quanto a pressão, enquanto o reator *homemade* apresenta um perfil em que há um pico de pressão que posteriormente estabiliza em determinado patamar, o reator comercial apresenta um aumento suave de pressão até se estabilizar. Para as sínteses a 140 °C, esta estabilização ocorre em cerca de 2 bar para o reator comercial e 3 bar para o reator *homemade*.

FIGURA 2.27 – Perfil de potência e temperatura em reator *homemade* para síntese a 110 °C (a) e 140 °C (b) e perfil de potência e temperatura em reator comercial para síntese a 140 °C (c).

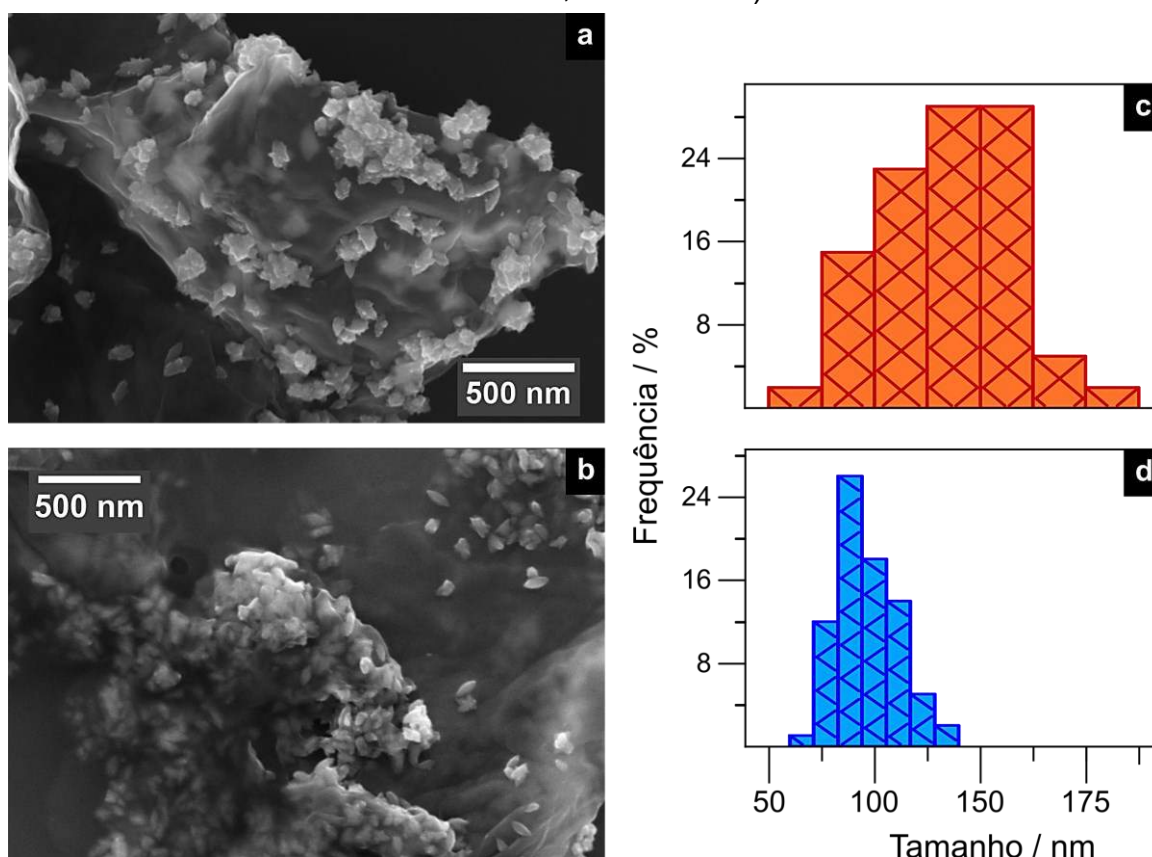


Cabe ressaltar aqui que, conforme apresentado na Seção 2.3.3, o  $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ , utilizado inicialmente como precursor de  $\text{TiO}_2$ , somente é solúvel em meio aquoso em pH ácido, desta forma, as primeiras tentativas de síntese do compósito GRT foram realizadas em meio de  $\text{HNO}_3$  3,5 % (Seção 2.3.3.1). As imagens de SEM de amostras sintetizadas neste meio na condição  $p_{\text{Ti+Ru}} = 10\%$  e  $T_s = 140$  °C são apresentadas nas FIGURA 2.28a e FIGURA 2.28b. Assim como apresentado na FIGURA 2.23, observa-se folhas de grafeno de aparência enrugada e translúcida, indicando que a estrutura é pouco espessa [194]. É possível observar, tanto para amostra sintetizada em reator comercial quanto sintetizada em reator *homemade*, que há distribuição de partículas ao longo de toda a folha de GO. As partículas não são



uniformemente distribuídas ao longo da folha, possivelmente porque as regiões de maior defeito do GO são as regiões mais ricas em funcionalidades oxigenadas e, portanto, são estas regiões que devem funcionar como pontos de ancoragem de partículas. Diferentemente das amostras sintetizadas em reator *homemade*, as quais apresentam morfologia tipo flor, as amostras sintetizadas em reator comercial apresentam majoritariamente morfologia tipo pétala. Nas FIGURA 2.28c e FIGURA 2.28d, observa-se a distribuição de tamanho de partícula para os materiais obtidos em ambos os reatores. As partículas formadas utilizando reator comercial apresentam uma distribuição de tamanho mais estreita comparadas as formadas em reator *homemade*. Além disto, no reator comercial obtém-se partículas de tamanho médio igual a 95 nm, valor este menor que os 133 nm de tamanho médio observado para o reator *homemade*.

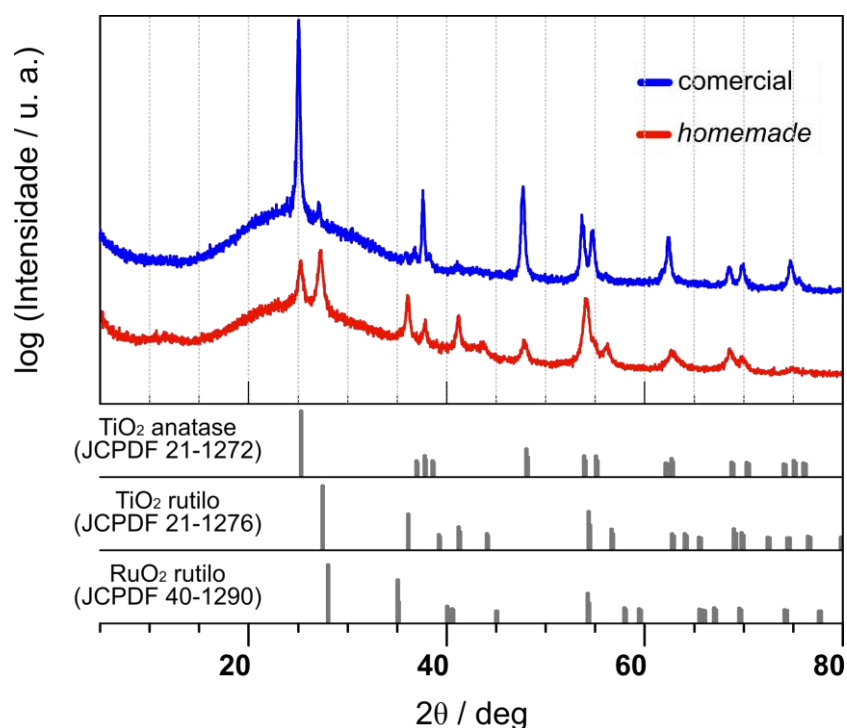
FIGURA 2.28 – Imagens de SEM de amostras sintetizadas em meio de HNO<sub>3</sub> 3,5 % na condição  $p_{\text{Ti+Ru}} = 10\%$  e  $T_S = 140\text{ }^\circ\text{C}$  para o reator (a) *homemade* e (b) comercial, bem como a distribuição do tamanho de partícula destas amostras (c: *homemade*; d: comercial).



O perfil de difração das amostras sintetizadas na condição  $p_{\text{Ti+Ru}} = 10\%$  e  $T_S = 140\text{ }^\circ\text{C}$  é apresentado na FIGURA 2.29. Observa-se a presença de picos dos óxidos metálicos, tanto em fase rutilo quanto em fase anatase. Aqui cabe ressaltar que, devido à estrutura bastante semelhante entre as fases rutilo de TiO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>, o

padrão de difração destes materiais também é bastante semelhante, dificultando a atribuição dos picos a um ou outro material, principalmente dada a possibilidade de formação de solução sólida [195]. Pode ser observado que a fase anatase é majoritária para o reator comercial, diferentemente do observado para o reator *homemade*, no qual foi observado que a intensidade do pico A(101) corresponde a 75% da intensidade do pico R(110).

FIGURA 2.29 – Padrão de difração de raios-X das amostras sintetizadas em meio de  $\text{HNO}_3$  em reator comercial e *homemade*.



Utilizando a equação de Scherrer para estimar o tamanho de cristalito da fase anatase na direção (101), obtém-se um valor igual a 23,2 nm para a amostra sintetizada em reator comercial. Este valor é aproximadamente o dobro do valor estimado encontrado para o reator *homemade* (TABELA 2.10). Assim, como no reator comercial obtém-se material com menor tamanho médio de partícula e maior tamanho de cristalito, sugere-se que a cristalização da partícula neste reator é facilitada quando comparado ao reator *homemade*.

TABELA 2.10 – Posição, FWHM e tamanho de cristalito tomando como base os planos (101) da fase anatase e (110) da fase rutilo das amostras sintetizadas em meio de HNO<sub>3</sub> para os reatores comercial e *homemade*.

Amostra	Plano	Posição (°)	Intensidade (u. a.)	FWHM (°)	Tamanho de cristalito (nm)
comercial	A(101)	25,19	1711,15	0,34	23,2
	R(110)	27,26	127,48	0,35	23,1
<i>homemade</i>	A(101)	25,26	402,13	0,63	12,8
	R(110)	27,25	548,37	0,69	11,7

Tais diferenças observadas de morfologia, tamanho de partícula e razão entre fases anatase e rutilo (TABELA 2.11) podem ser resultado de diversos fatores:

- Diferentes tamanhos de reatores e volume de reação;
- Diferente tipo de equipamento (monomodo ou multimodo);
- Perfil diferenciado de aplicação de potência (por pulsos ou não);
- Controle fino de variação de temperatura;
- Variação na pressão do sistema durante a síntese;
- Sistema de agitação mecânica durante o processo hidrotérmico.

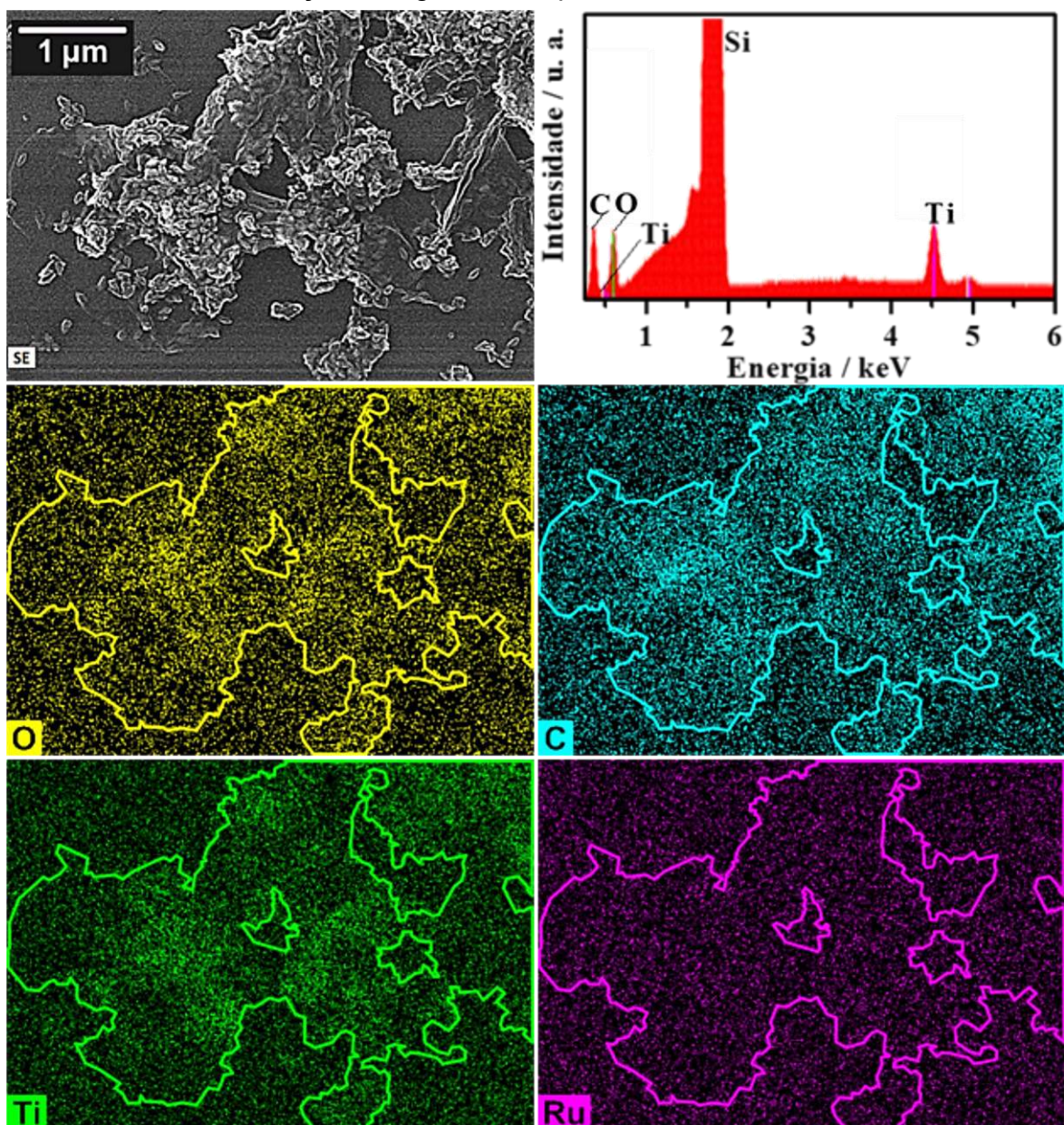
TABELA 2.11 – Influência do tipo reator hidrotérmico nas características do GRT sintetizado em meio acidificado por HNO<sub>3</sub>.

Reator	Tamanho médio de partícula (nm)	Morfologia da partícula	Razão intensidade I <sub>A(101)</sub> /I <sub>R(110)</sub>
<i>Homemade</i>	133	Flor	100,33
Comercial	95	Pétala	821,39

Após realizada esta comparação, as amostras sintetizadas em meio de HNO<sub>3</sub> foram analisadas quanto a composição elementar por EDS. Para a amostra sintetizada em reator comercial, a imagem de SEM, bem como o mapeamento de composição e o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula, são apresentados na FIGURA 2.30. É possível observar que, além do substrato de silício, os únicos elementos detectados são C, O e Ti em porcentagens atômicas iguais a 39%, 56% e 5%, respectivamente. Desta forma, não é detectada a presença do elemento rutênio mesmo quando estudada a maior proporção de precursor metálico. Analisando as suspensões do material antes da etapa de lavagem, observa-se que o material particulado apresenta coloração preta, enquanto a fase

líquida apresenta coloração levemente avermelhada. Suspensões de complexos simples de rutênio apresentam coloração avermelhada, desta forma, tem-se como hipótese que, com a lavagem do material, o rutênio incorporado ao meio reacional é removido. Portanto, nas condições empregadas não há a deposição de  $\text{RuO}_2$ .

FIGURA 2.30 – Imagem de SEM com mapeamento de composição elemental por EDS e espectro de EDS pontual, para a amostra sintetizada em reator comercial. Para melhor visualização, a região correspondente a folha de GO foi demarcada.



Assim, como resultado importante desta parte do estudo, ficou evidenciado que as condições de síntese empregadas até o momento, não são adequadas para incorporação de rutênio nas amostras, logo não há obtenção de óxido de rutênio. Desta forma, todos os picos de difração e bandas do espectro Raman correspondiam somente ao  $\text{TiO}_2$ . Sugeriu-se que o motivo da não formação de  $\text{RuO}_2$

seria o meio extremamente ácido, uma vez que é relatado na literatura que tal óxido pode ser obtido na forma amorfa pelo simples envelhecimento de uma solução aquosa de GO e  $\text{RuCl}_3$ , sem a necessidade de se fazer qualquer tratamento térmico [196]. Assim, uma metodologia alternativa foi proposta, conforme será apresentado na Seção 2.4.2.2 a seguir. Devido a comprovação de que o uso do reator comercial leva a um maior controle dos parâmetros referentes a síntese MAH, os resultados apresentados a partir daqui foram todos obtidos de materiais sintetizados por meio da utilização do reator comercial.

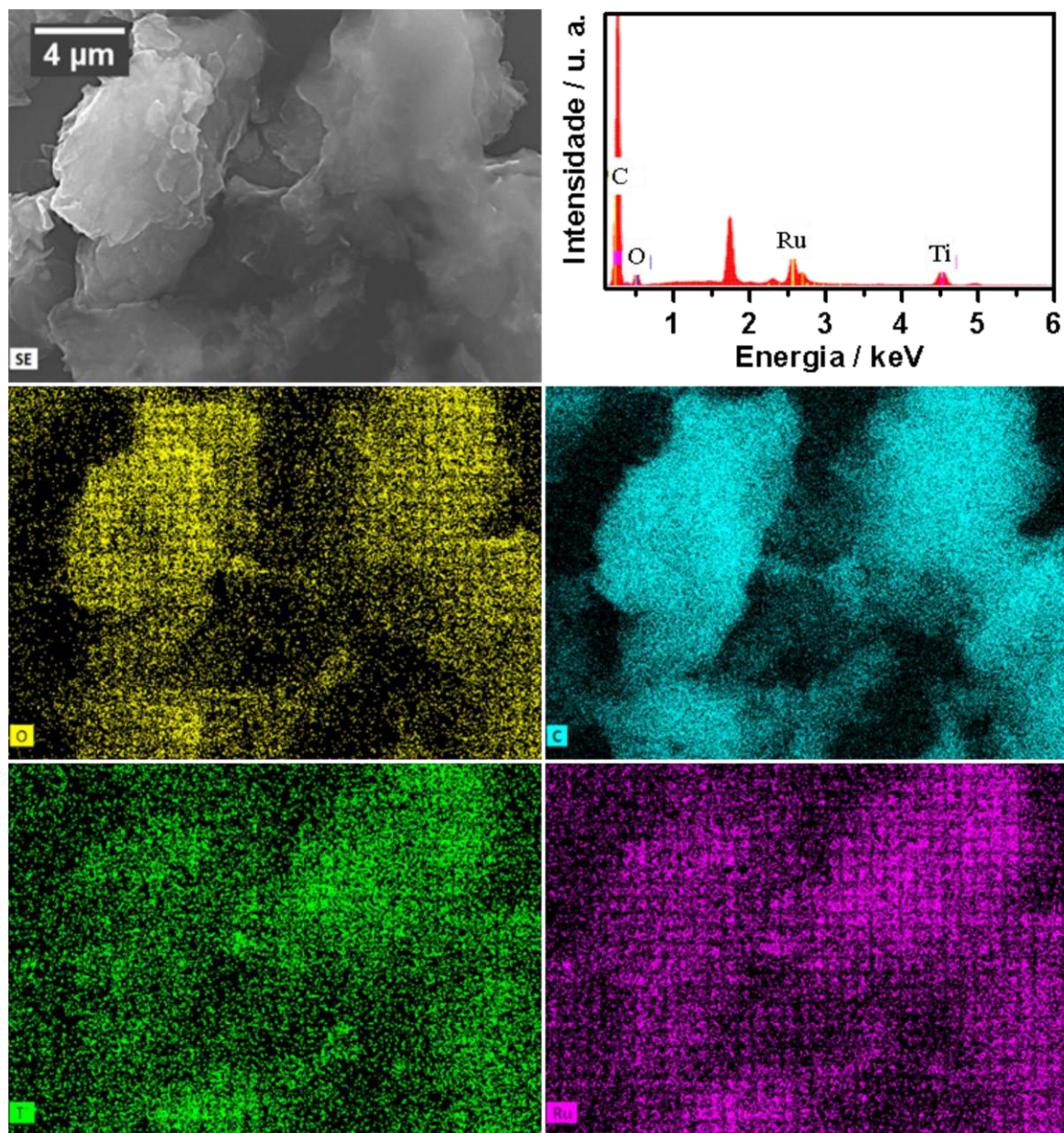
#### 2.4.2.2 - Influência do pH da síntese: pH 8

Baseando-se em trabalhos relatados na literatura [197–199], verificou-se que em condições de síntese química sem auxílio de micro-ondas o pH do meio é crucial para formação de  $\text{RuO}_2$  sendo que, empregando cloreto de rutênio como precursor, o óxido é formado tão somente quando da neutralização do meio em pH 7. Desta forma, como tentativa inicial de contornar o problema de deposição de  $\text{RuO}_2$  sobre as folhas de grafeno, recorreu-se a neutralização do meio reacional até meio levemente básico antes de submetê-lo a radiação micro-ondas, conforme procedimento descrito na Seção 2.3.3.2. O pH final da mistura reacional medido era igual a 8, pH este que se garante que os precursores de ambos os metais foram hidrolisados.

O mapeamento de composição elementar por EDS bem como o espectro de EDS pontual para as amostras 02%\_110 °C e 10%\_140 °C são apresentados em FIGURA 2.31 e FIGURA 2.32. É possível constatar pelas imagens de SEM que não são observadas estruturas isoladas com morfologia tipo folha, como o esperado para o óxido de grafeno, mas sim, obtém-se morfologia composta de estruturas mais irregulares e empilhadas. Conforme indicado pelas imagens de SEM, o mapeamento de composição indica que de fato não há regiões em que se pode definir um contorno de partícula de óxido metálico, mas sim há a distribuição homogênea de átomos de C, O Ti e Ru ao longo de toda a extensão do material.

Os espectros de EDS pontual das amostras sintetizadas em pH 8 mostram que, ao neutralizar o meio, há a deposição de  $\text{RuO}_2$  independentemente da temperatura do tratamento hidrotérmico, o que já se era esperado dada a possibilidade de o cloreto de rutênio utilizado como precursor ser hidrolisado a  $\text{RuO}_2$ , mesmo sem qualquer tratamento térmico. Assim, os espectros apresentam tanto C, O, Ti e Ru, os elementos constituintes do compósito GRT, quanto o Si do substrato.

FIGURA 2.31 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 02%\_110 °C sintetizada em pH 8.



A TABELA 2.12 resume os dados de análise elementar das amostras preparadas em pH 8, podendo ser observado em todas as condições experimentais a presença tanto de Ti quanto de Ru. Também pode ser destacado que o Ti está presente em maior quantidade, de modo que as proporções atômicas Ti:Ru se aproximam de 64:36. A menor quantidade de Ru comparada à de Ti pode ser explicada pelo fato de que, por simplificação, foi desconsiderada a presença de moléculas de água de hidratação do cálculo da massa molar do cloreto de rutênio, conforme descrito na Seção 2.3.3. Também deve-se ter em mente que, por se tratar de análise pontual semiquantitativa, a proporção atômica Ti:Ru varia ao longo da amostra.

FIGURA 2.32 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 8.

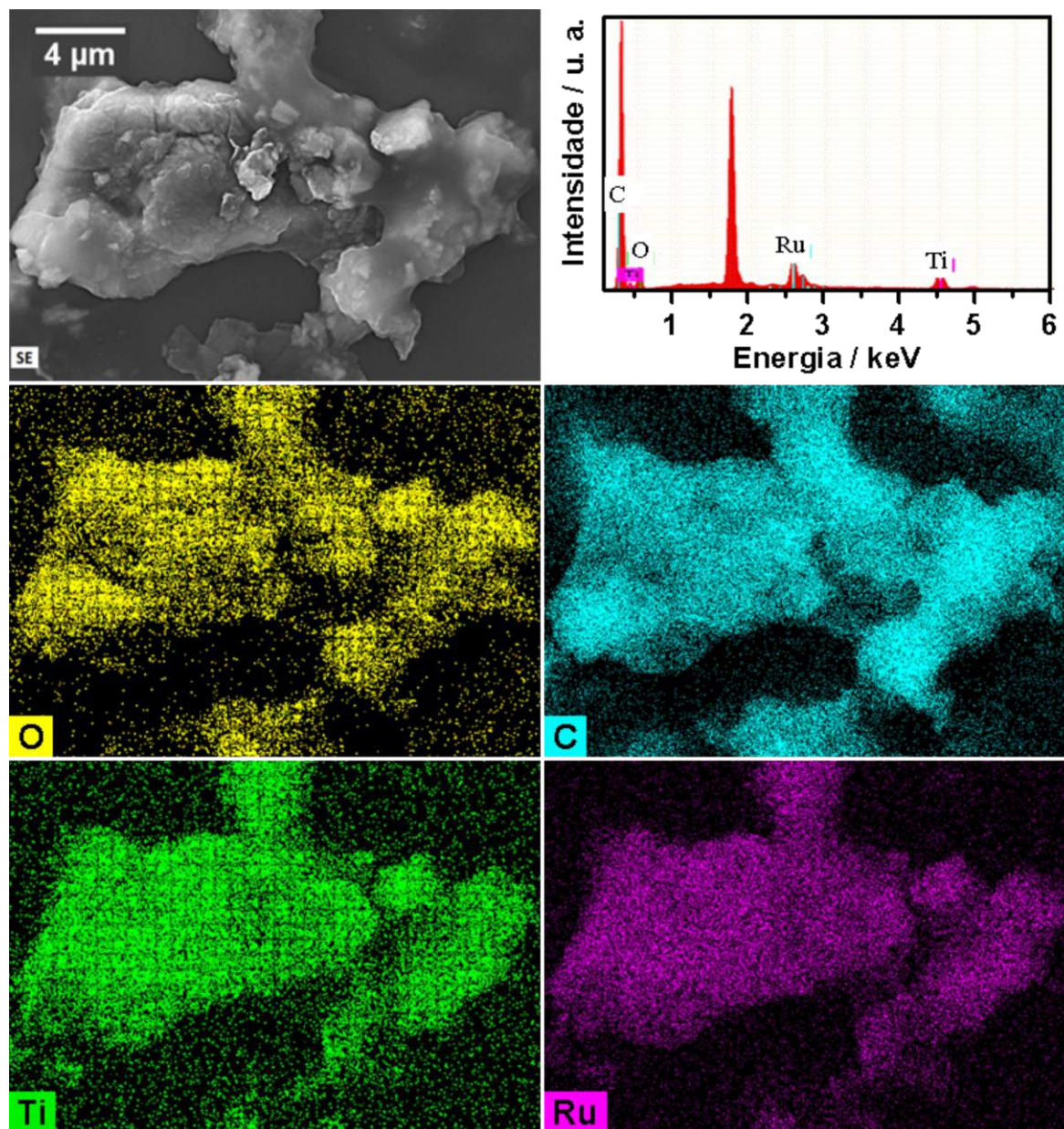
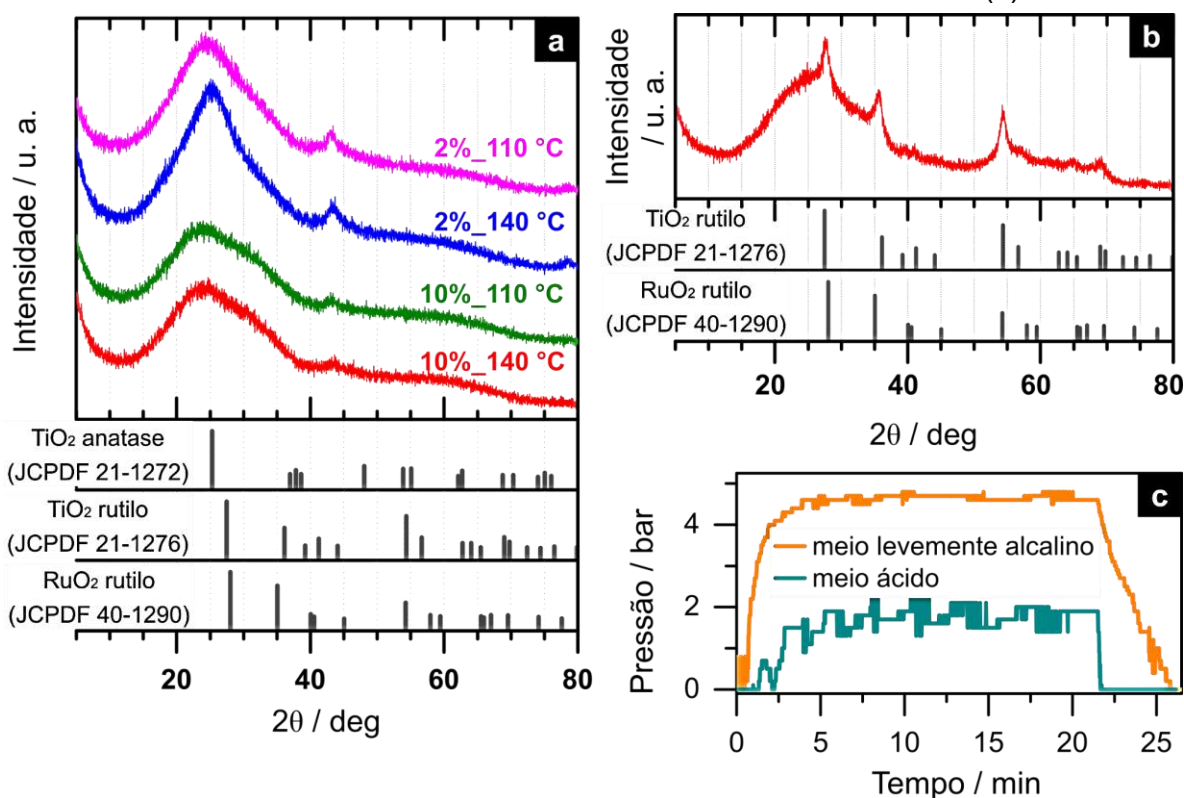


TABELA 2.12 – Análise elementar por EDS de amostras preparadas em pH 8.

Amostra	%at C	%at O	%at Ti	%at Ru	%at Ti:Ru
02%_110 °C	83,43	11,48	3,21	1,88	63:37
02%_140 °C	73,76	22,79	2,39	1,06	69:31
10%_110 °C	61,44	30,44	4,74	3,38	58:42
10%_140 °C	78,63	16,14	3,35	1,89	64:36

Para determinar a parâmetros relativos à cristalinidade do material, foram realizadas então medidas de XRD. Entretanto, conforme apresentado na FIGURA 2.33a, em nenhuma das condições de síntese foi observado pico, exceto aquele correspondente a desordem turbostrática do material carbônico. Por este motivo, foi realizado o tratamento térmico das amostras em forno tubular sob atmosfera de argônio a 400 °C por 1 hora. Estas condições foram escolhidas tanto para evitar a degradação do GO a CO<sub>2</sub> (FIGURA 2.26) quanto para garantir que quaisquer possíveis óxidos metálicos formados durante a etapa MAH se tornem cristalinos. O difratograma da amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 8 após tratamento térmico é apresentado FIGURA 2.33b. Como pode ser observado, o compósito após tratamento térmico possui picos de difração correspondentes a fase rutilo do RuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, não sendo observada formação de fase anatase. Deste modo, estes dados confirmam a presença dos óxidos metálicos desejados, ainda que formados amorfos pelo procedimento MAH. Estes resultados indicam que, para a T<sub>s</sub> e tempo de síntese estudado, o método MAH não atua como agente promotor de cristalização dos materiais se estes forem submetidos ao tratamento hidrotérmico após a hidrólise promovida pelo pH. Isto é, os materiais compósitos submetidos ao método MAH só se tornam cristalinos se o crescimento das partículas sobre a folha de GO ocorrer durante a etapa hidrotérmica.

FIGURA 2.33 – XRD das amostras sintetizadas em pH8 (a); XRD da amostra 10%140 °C sintetizada em pH 8 após tratamento térmico (b); perfil de pressão durante as sínteses em meio ácido e levemente alcalino (c).





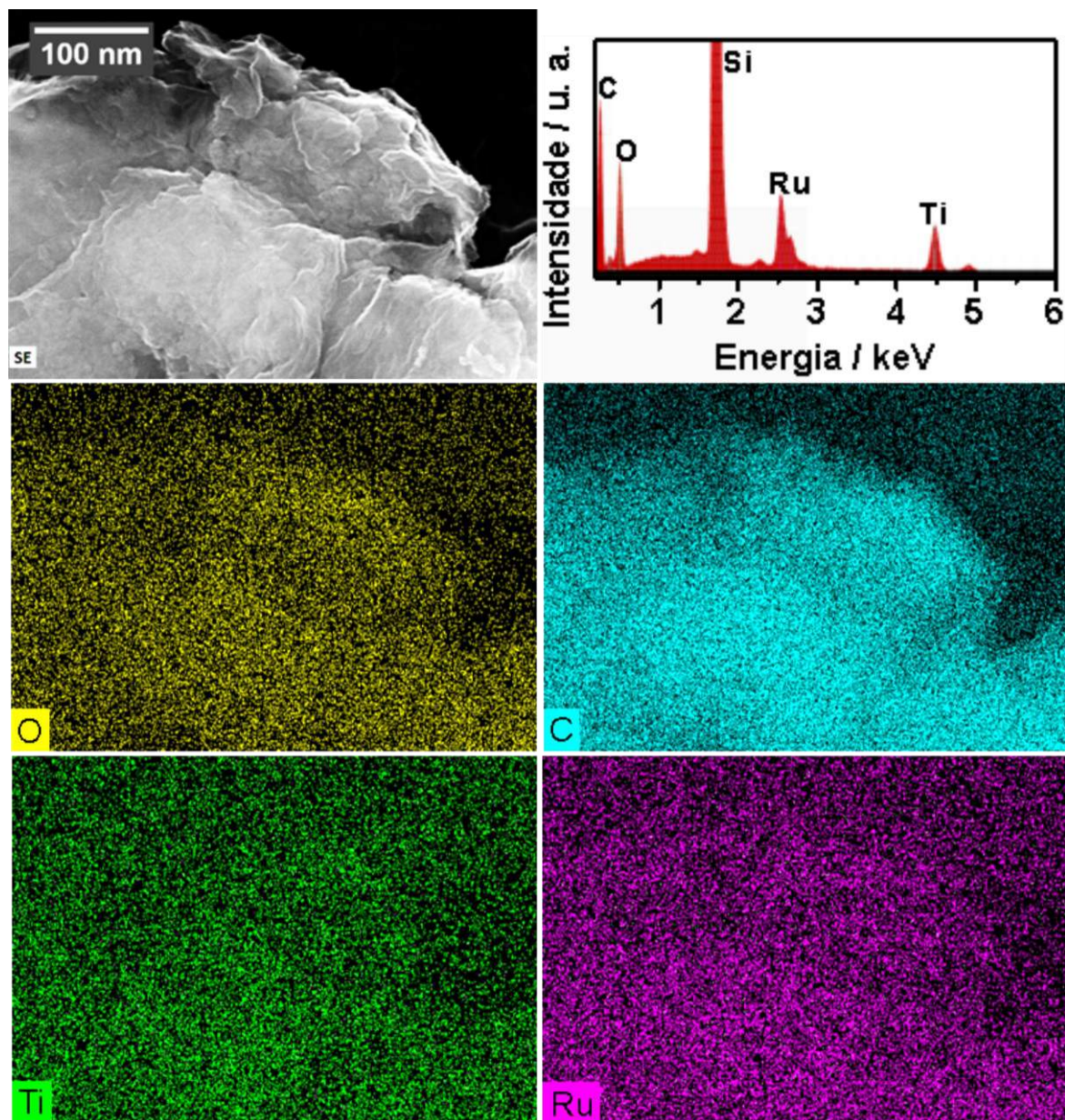
Não somente a temperatura, mas também a pressão tem papel fundamental na formação de materiais cristalinos em sistemas hidrotermais. Os perfis de potência, temperatura e pressão em função do tempo para as sínteses realizadas em pH 8 e em meio de  $\text{HNO}_3$  são apresentados na FIGURA 2.33c. Observa-se que a pressão atingida no sistema neutralizado é 2,5 vezes a pressão atingida no sistema acidificado, uma vez que o ajuste do pH é feito por meio de adição de hidróxido de amônio. Entretanto, mesmo atingindo maior pressão dentro do reator, a síntese MAH realizada em pH 8 resulta em material amorfo, indicando novamente que as condições estudadas não permitem a cristalização do compósito GRT amorfo.

#### **2.4.2.3- Influência do pH da síntese: pH 4**

Neste ponto, ao analisar os resultados anteriores chega-se a resultados aparentemente conflitantes. Primeiramente, não há incorporação de rutênio quando a síntese é realizada em meio acidificado embora o TTIP só se solubilize em meio aquoso acidificado. Por outro lado, quando a síntese é realizada em meio levemente básico ocorre a hidrólise dos precursores metálicos previamente a etapa hidrotérmica e, por este motivo, não se observa a formação de nanopartículas, nem a formação de óxidos cristalinos. Por este motivo, como alternativa viável a síntese do GO decorado com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{RuO}_2$ , foi necessária a utilização de precursor de titânio que seja solúvel em meio aquoso em pH próximo ao neutro, o que justifica a utilização do complexo  $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ . Foi observado que a simples solubilização deste complexo em água leva a diminuição do pH a valores menores do que 1. Como foi observado anteriormente que para valores tão baixos não há a incorporação de rutênio à amostra (FIGURA 2.30), decidiu-se por incluir no procedimento experimental etapa de adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ao meio reacional até que fosse atingido pH 4 (Seção 2.3.3.2). Neste pH foi verificado que não ocorre a hidrólise dos precursores metálicos nas concentrações trabalhadas.

Para verificar se nestas condições de síntese há a incorporação de rutênio à amostra foram realizadas análises por EDS. Pode ser observado pelo mapeamento de composição elementar, uma distribuição homogênea de átomos de C, O Ti e Ru ao longo de toda a extensão do material, tanto para a condição 02%\_110 °C quanto para 10%\_140 °C, que são apresentadas na FIGURA 2.34 e FIGURA 2.35, respectivamente.

FIGURA 2.34 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elementar, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 02%\_110 °C sintetizada em pH 4.



A TABELA 2.13 apresenta dados de análise elementar obtidos via EDS para as amostras sintetizadas em pH 4, indicando que em todas as condições estudadas há a incorporação de rutênio na amostra. Assim como observado em pH 8, o Ti está presente em maior quantidade, de modo que as proporções atômicas Ti:Ru se aproximam de 57:43. Deve-se manter em mente que esta proporção varia ao longo da amostra, por se tratar de análise pontual semiquantitativa. Apesar da simplificação de cálculo (Seção 2.3.3) levar a uma menor quantidade de Ru comparada à de Ti, verifica-se que a proporção entre estes dois átomos metálicos se mantém similar a encontrada na síntese realizada em pH 8. Além disso, conforme o

esperado, a porcentagem de átomos de titânio e rutênio comparativamente a de átomos de carbono é significativamente menor nas amostras em que  $p_{\text{Ti+Ru}}=2\%$ .

FIGURA 2.35 – Imagens de SEM e seu mapeamento de composição elemental, bem como o espectro de EDS pontual focado em região de maior aglomeração de partícula para a amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 4.

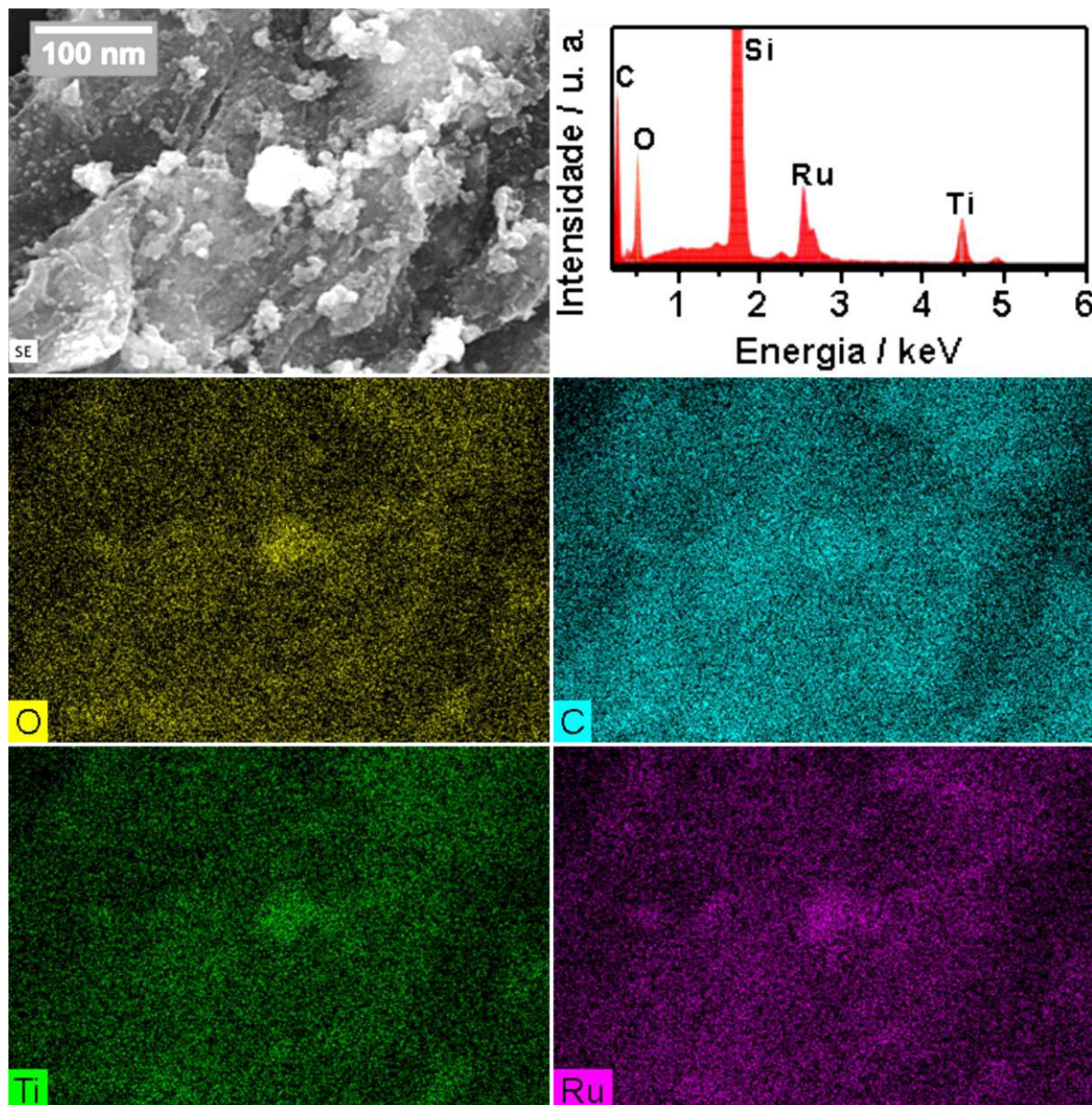
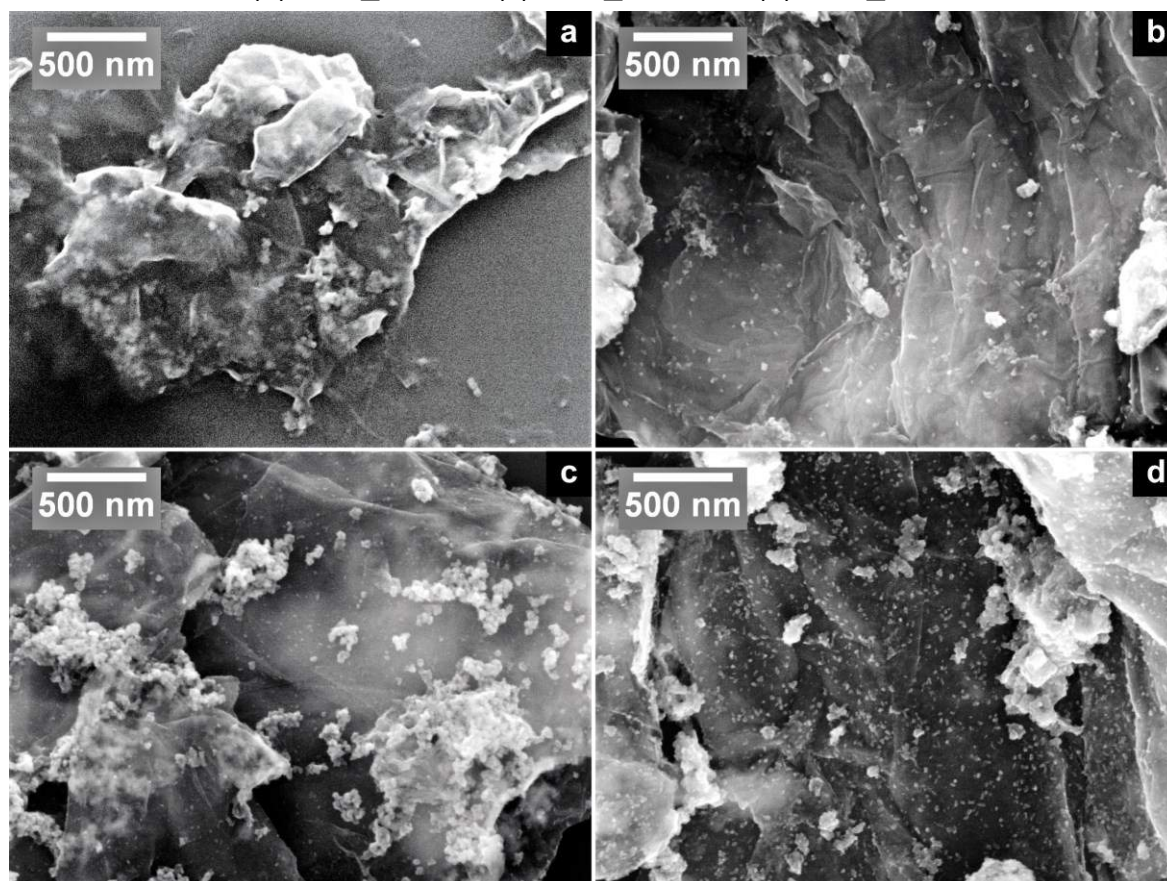


TABELA 2.13 – Análise elementar por EDS de amostras preparadas em pH 4.

Amostra	%at C	%at O	%at Ti	%at Ru	%at Ti:Ru
02%_110 °C	75,93	21,07	1,79	1,21	60:40
02%_140 °C	59,93	34,94	3,16	1,97	62:38
10%_110 °C	54,05	37,3	4,07	4,57	47:53
10%_140 °C	41,39	48,05	6,13	4,43	58:42

Definido que estas condições de síntese permitem a incorporação de rutênio, o próximo passo é analisar se são formadas nanopartículas sobre as folhas de GO. As imagens de SEM das amostras sintetizadas neutralizando parcialmente o meio até pH 4 são apresentadas na FIGURA 2.36. Em todas as amostras é possível identificar com clareza e definir estruturas correspondentes a folhas de GO individuais, possuindo dimensões variáveis e apresentando enrugamento, dobras e, em alguns casos, sobreposição de folhas empilhadas. Em todas as condições experimentais, é observada a presença de nanopartículas bem distribuídas ao longo da folha translúcida de GO, podendo ser observadas partículas acima e abaixo das folhas.

FIGURA 2.36 – Imagens de SEM das amostras sintetizadas em pH 4 (a) 02%\_110 °C, (b) 02%\_140 °C, (c) 10%\_110 °C e (d) 10%\_140 °C.



Comparando as diferentes condições experimentais, pode-se observar que, conforme o esperado, as sínteses em que foram utilizadas maior quantidade de precursores metálicos apresentam maior concentração de partículas ancoradas nas folhas de GO. Observa-se ainda que, enquanto as sínteses realizadas a 110 °C apresentam, em sua maioria, partículas aglomeradas em determinadas regiões das folhas de GO, as sínteses realizadas a 140 °C apresentam partículas mais bem distribuídas ao longo das folhas, embora alguns aglomerados ainda sejam detectados. Quanto a distribuição de tamanho das partículas, observa-se que para qualquer condição de contorno estudada, o tamanho médio das partículas é em torno de 22 nm (FIGURA 2.37). Portanto, as sínteses realizadas em pH 4 e utilizando o complexo  $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$  levam a formação de partículas muito menores do que as que foram obtidas em condição de pH extremamente ácido. A morfologia, entretanto, não sofre alteração tão brusca, uma vez que são obtidas partículas em morfologia tipo pétala (FIGURA 2.38), apesar de não serem observadas a formação tipo flor.

FIGURA 2.37 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras sintetizadas em pH 4 (a) 110\_02%, (b) 110\_10%, (c) 140\_02% e (d) 140\_10%.

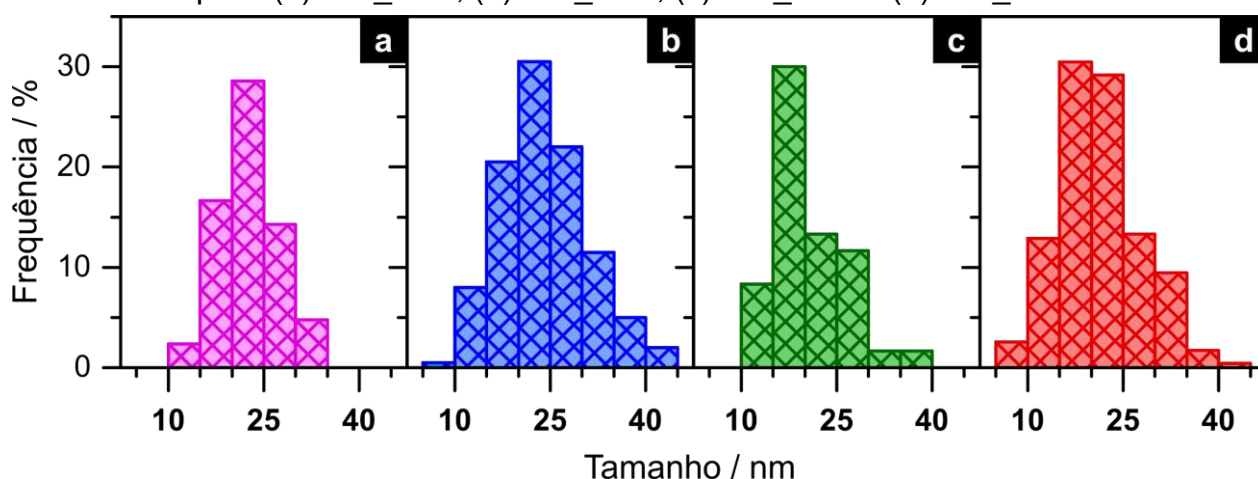
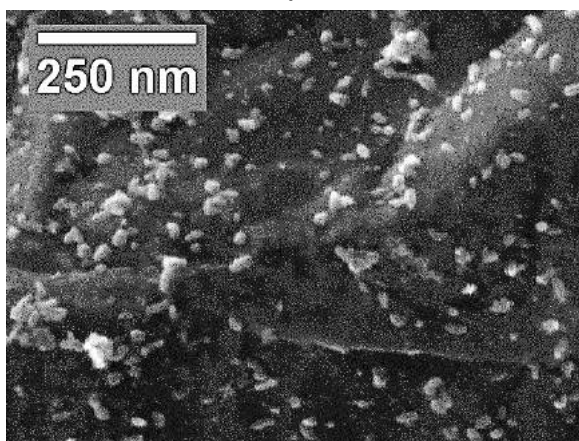


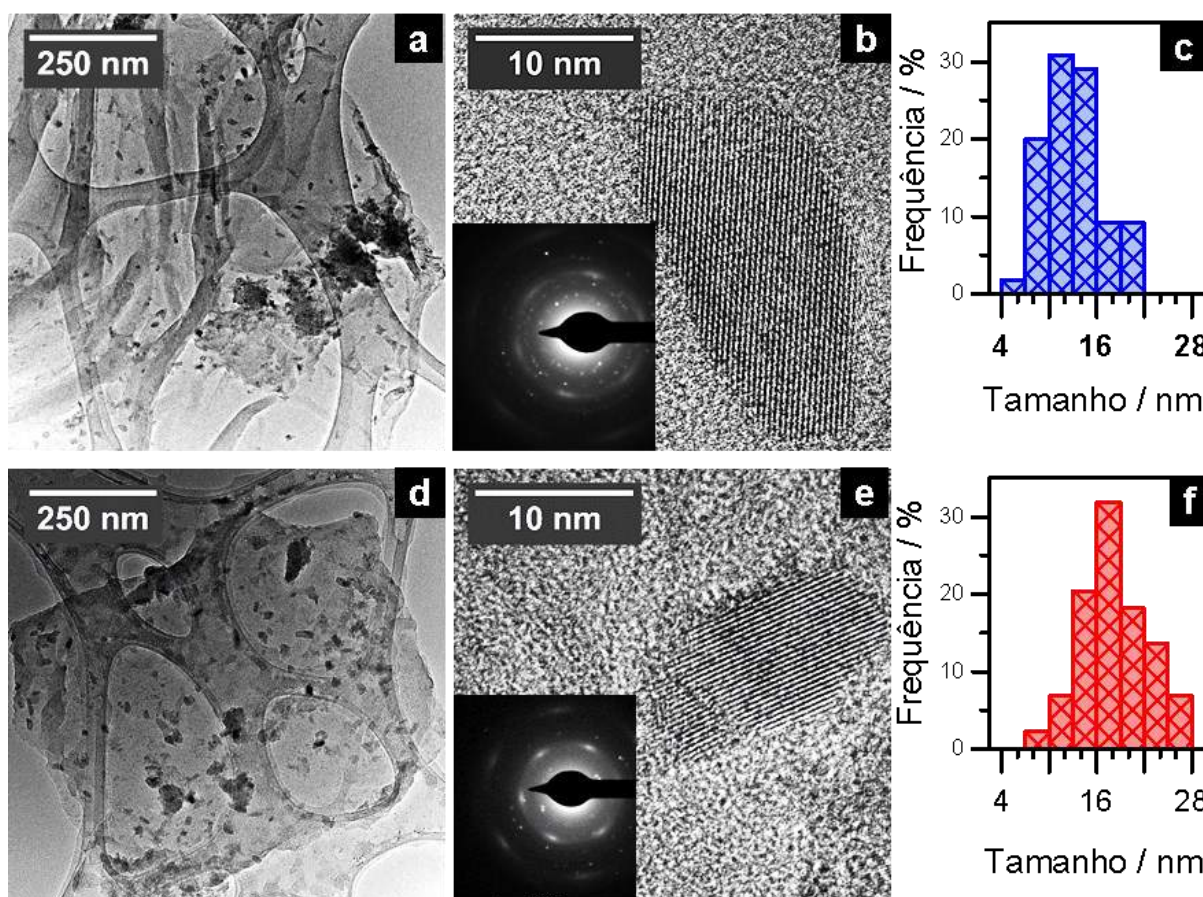
FIGURA 2.38 – Ampliação da imagem de SEM da amostra 10%\_140 °C sintetizada em pH 4.



Maiores detalhes a respeito da morfologia, dimensões e cristalinidade das amostras podem ser visualizados em imagens de TEM (FIGURA 2.39). Assim, foi confirmada a presença de partículas de morfologia tipo pétala, sendo que as médias de tamanho obtidas pela análise do TEM são 13 nm e 18 nm para as amostras 02%\_140 °C e 10%\_140 °C, respectivamente. Tais valores estão bastante próximos daqueles obtidos pela análise das imagens de SEM.

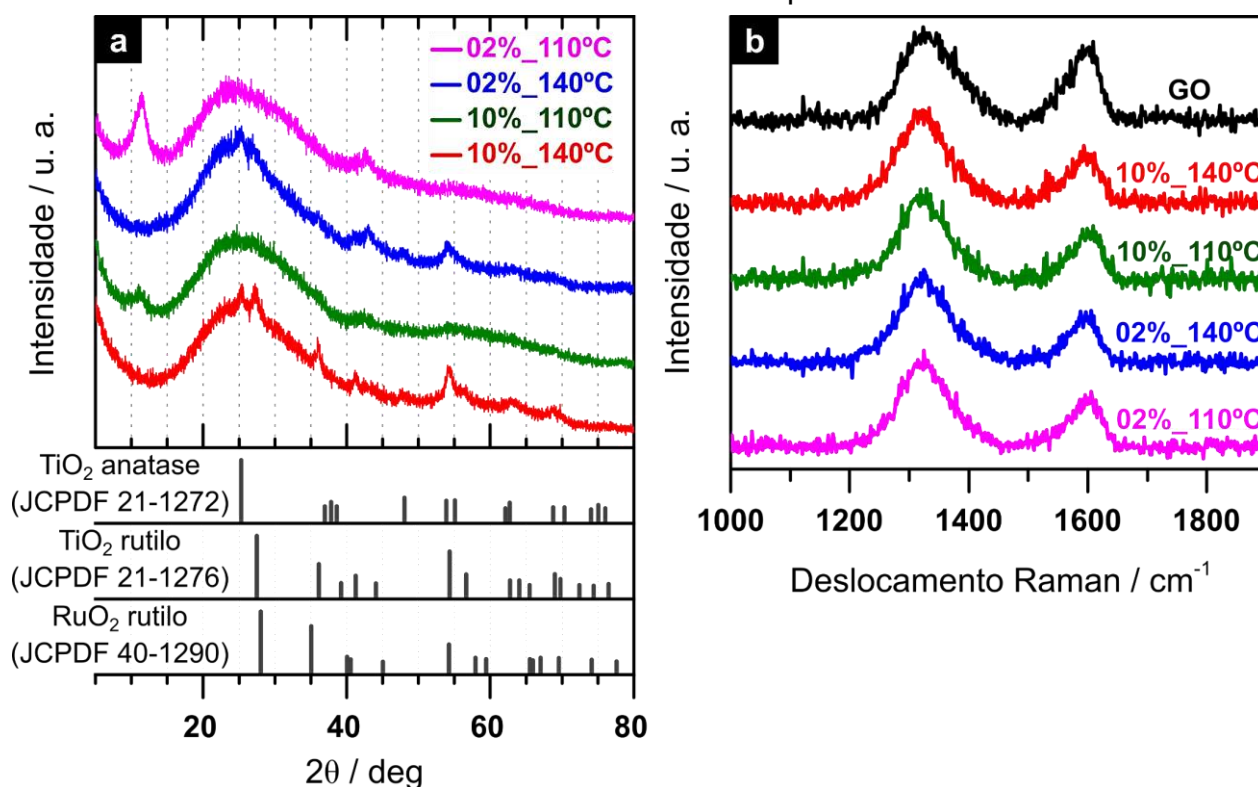
As imagens obtidas em alta resolução (HR-TEM) possibilitam a visualização dos planos cristalinos, de modo que estes podem ser identificados por meio do espaçamento característico entre tais planos (espaçamento entre linhas nas imagens de HR-TEM). Desta forma, pode ser identificado nas amostras a presença de dois tipos de região diferentes na amostra, uma apresentando espaçamento entre planos igual a 0,25 nm e outra apresentando espaçamento entre planos igual a 0,35 nm. A primeira região é característica do plano (101) das fases rutilo, tanto do  $\text{TiO}_2$  quanto do  $\text{RuO}_2$ , enquanto o segundo é característico do plano (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) confirma que as partículas formadas a 140 °C são cristalinas, havendo ambas as fases, anatase e rutilo.

FIGURA 2.39 - Imagens de HR-TEM para as amostras sintetizadas em pH 4.



A presença de fase anatase e rutilo nas amostras sintetizadas a 140 °C também pode ser confirmada pelas análises de XRD (FIGURA 2.40a), sendo que os picos correspondentes apresentam menor intensidade para as amostras sintetizadas com menor concentração de precursor metálico. Conforme esperado pelo tamanho nanométrico das partículas, os picos de difração correspondentes a  $\text{TiO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  são de baixa intensidade e alargados. Os tamanhos de cristalito no sentido do plano (101) da fase anatase e no sentido do plano (110) da fase rutilo foram estimados pela equação de Scherrer (EQUAÇÃO 2.3) para a amostra 10%\_140 °C, encontrando-se valores próximos a 10 nm. Os difratogramas mostram também que, a 140 °C, não são observados picos correspondentes a GO. A supressão destes é coerente com as imagens de SEM apresentadas, uma vez que as folhas que compõe o material não estão mais em arranjo empilhado devido a esfoliação térmica e incorporação de nanopartículas.

FIGURA 2.40 - Padrão de difração de raios-X (a) e espectros Raman (b) das amostras sintetizadas em pH 4.



Por outro lado, pode-se observar que a 110 °C, não somente obtém-se aglomerados de partículas como também não é observado picos de difração referentes aos óxidos de titânio e rutênio. Este fato pode estar relacionado a ausência de cristalinidade das partículas ou a seu tamanho nanométrico, que leva a um alargamento do pico e diminuição de intensidade, fazendo com que os picos se confundam com a linha de base. Entretanto, para esta temperatura de síntese, ainda

é observado pico de difração referente ao empilhamento dos planos basais do óxido de grafite. A FWHM (do inglês, *full width at half maximum*) deste pico é maior para os compósitos GRT do que para o GO, indicando esfoliação do material devido a ancoragem de partículas na superfície do GO, como é mostrado pelas imagens de SEM. O tamanho de cristalito no sentido do plano (001) das folhas de GO, estimado pela equação de Scherrer, é de 4,5 nm para a amostra 02%\_110 °C, valor menor que o apresentado pelo GO (6,6 nm).

As bandas referentes aos óxidos metálicos não são observadas no espectro Raman das amostras de GRT sintetizadas em pH 4 (FIGURA 2.40b). Entretanto, se observa variações na razão  $I_D/I_G$ . A TABELA 2.14 apresenta os valores determinados da razão de intensidades entre as bandas D e G em duas condições diferentes:

- Condição 1: leva em consideração a presença da banda D em cerca de 1330  $\text{cm}^{-1}$  e a banda G em cerca de 1593  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que o ajuste à curva foi feito considerando ambas as bandas funções lorentzianas;
- Condição 2: considera, além do apresentado na Condição 1, a presença da banda D' em cerca de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , sendo o ajuste desta banda foi realizado considerando uma função tipo Fano.

Como pode ser observado na TABELA 2.14 abaixo, a diferença entre o ajuste das curvas levando em consideração uma ou outra condição leva a diferentes características. No caso do tratamento fazendo ajuste com duas bandas lorentzianas, a razão  $I_D/I_G$  aumenta com a formação do compósito GRT. Esta tendência se inverte quando se leva em conta a presença da banda D', de modo a dificultar qualquer análise e considerações a respeito do grau de redução/oxidação das amostras quando submetidas a tratamento MAH.

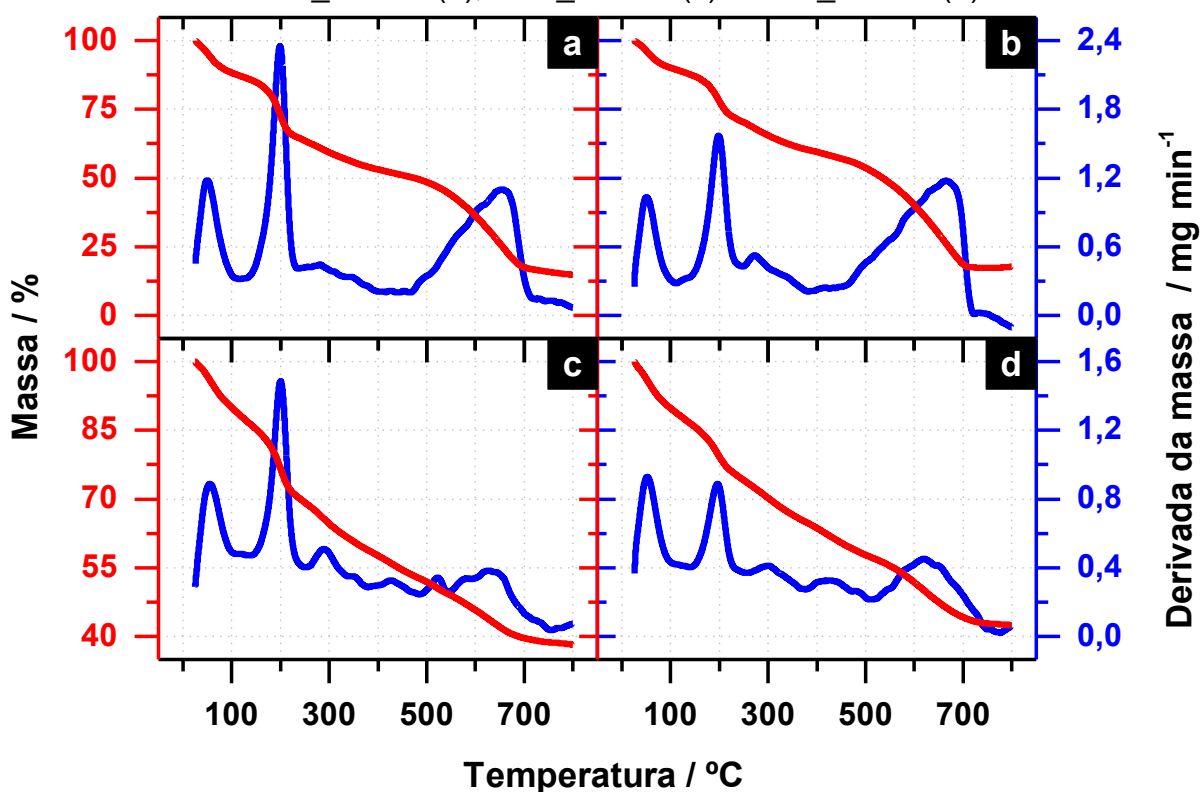
TABELA 2.14 – Razão de intensidade entre as bandas D e G para os compósitos GRT sintetizados em pH 4 e o GO.

Amostra	$I_D/I_G$	
	Condição 1	Condição 2
02%_110 °C	1,81	2,55
02%_140 °C	1,86	2,34
10%_110 °C	1,71	2,86
10%_140 °C	1,90	2,48
GO	1,24	3,06



As análises termogravimétricas dos compósitos GRT sintetizados em diferentes condições são apresentadas na FIGURA 2.41.

FIGURA 2.41 – Análise termogravimétrica (linha vermelha) e termogravimetria diferencial (linha azul) dos compósitos sintetizados em pH 4: 02%\_110 °C (a), 02%\_140 °C (b), 10%\_110 °C (c) e 10%\_140 °C (d)



Assim como nas curvas observadas para o óxido de grafeno, observa-se dois processos de perda de massa a temperaturas menores que 300 °C. O primeiro ocorre a temperaturas menores que 120 °C e pode ser associado a perda de moléculas de solvente adsorvidas. O segundo processo, entre 120 °C e 240 °C, relaciona-se com a decomposição de funcionalidades oxigenadas lábeis presentes no material, conforme descrito anteriormente. Neste processo, a perda de massa é quase a mesma para os compósitos 02%\_140 °C e 10%\_110 °C. Além disto, nesta faixa de temperatura, a maior perda de massa ocorre no compósito 02%\_110 °C e a menor perda de massa no compósito 10%\_110 °C. Logo, a perda de massa segue determinada tendência de acordo com a temperatura de síntese e a quantidade de precursores metálicos. Assim, no intervalo de temperatura de 120 °C e 240 °C, para uma mesma concentração de precursores metálicos, observa-se que a perda de massa é menor quanto maior a temperatura de síntese. Esta característica pode ser explicada pela degradação parcial das funcionalidades oxigenadas lábeis presentes no GO já durante o processo hidrotérmico, assim o óxido de grafeno presente no

compósito apresenta maior grau de redução que o GO puro. No mesmo intervalo de temperatura, em relação a mesma temperatura de síntese, observa-se que a perda de massa é menor quanto maior a concentração de precursores metálicos. Esta observação pode ser explicada pelo próprio mecanismo de formação de nanopartículas sobre a folha de GO. A radiação micro-ondas leva a polarização da nuvem eletrônica e a consequente perturbação dos dipolos associados aos grupos funcionais oxigenados do GO [200]. Assim, tais grupos atuam como pontos de nucleação das nanopartículas. Desta forma, como há a ancoragem das nanopartículas nas funcionalidades oxigenadas, estas perdem sua característica lábil.

Após 240 °C, observa-se uma perda de massa quase constante de aproximadamente 14,5% até 465°C (TABELA 2.15), que pode ser correlacionada a remoção de funcionalidade oxigenadas mais estáveis, além da cristalização e remoção de água de hidratação das partículas de TiO<sub>2</sub> e, principalmente, RuO<sub>2</sub> [106, 201]. Posteriormente, pode-se observar um processo de perda de massa até 720 °C. Neste processo é perdido cerca de 15% da massa nas amostras com maior concentração de precursor metálico e mais de 30% de massa nas amostras com menor concentração. Isto indica que este processo está relacionado a quantidade de material carbônico na amostra, ou seja, pode ser associado a combustão de carbono, assim como no GO puro. O processo de combustão parece ter início em temperaturas similares ao GO puro, mas se estende até maiores temperaturas, apesar de estar descrito na literatura que a presença de RuO<sub>2</sub> tem um efeito catalítico na combustão do esqueleto carbônico [106]. Por outro lado, também é descrito que a redução de GO leva a uma extensão no intervalo de temperatura em que ocorre a perda de massa devido a combustão do material [202]. Logo, o aumento do intervalo de perda de massa pode ser um indício da redução parcial do GO com o processo hidrotérmico.

TABELA 2.15 – Perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas dos compósitos GRT sintetizados em pH 4.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)			
	02%_110 °C	02%_140 °C	10%_110 °C	10%_140 °C
25 - 120	13,1	10,7	12,2	12,1
120 - 240	22,6	18,6	18,5	13,7
240 - 465	13,9	14,3	15,7	14,9
465 - 720	33,7	39,0	14,5	16,30

Após 720 °C, a massa se mantém quase estável de acordo com os valores apresentados na TABELA 2.16. Conforme o esperado, as amostras 02%\_110 °C e 02%\_140 °C apresentam menor porcentagem final de massa pois possuem menor concentração de precursores metálicos.

A partir dos dados de porcentagem atômica de átomos metálicos obtidos por EDS foi possível estimar a porcentagem em massa do óxido de um dos metais, frente a soma das massas dos dois óxidos metálicos, ou seja, o que foi estimado é:

$$\% \frac{m_{XO_2}}{m_{TiO_2} + m_{RuO_2}}, \text{ onde } X = \text{Ti ou Ru.} \quad (2.19)$$

TABELA 2.16 – Massa das amostras de GRT sintetizadas em pH 4 observada nas análises termogravimétricas a 800 °C.

<b>n</b>	<b>Massa (%)</b>
02%_110 °C	16,7
02%_140 °C	17,4
10%_110 °C	38,8
10%_140 °C	42,6

Partindo deste valor encontrado e considerando que a massa residual em 800 °C nas análises de TGA (TABELA 2.16) corresponde a soma das massas de RuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, foram definidas as porcentagens em massa destes óxidos. Considerando que o restante da massa é correspondente ao GO e utilizando a Equação (2.1) foi possível calcular o valor de  $p_{Ti+Ru}$  baseado nos valores experimentais (TABELA 2.17). É possível observar que os valores encontrados se aproximam dos valores definidos inicialmente de 2% e 10%. Considerando agora a massa esperada de compósito GRT, calculada baseando-se na quantidade de precursores colocada na síntese, foi possível calcular o rendimento da reação para cada uma das condições do planejamento fatorial (TABELA 2.17). Os resultados mostram que o rendimento da síntese é em torno de 70%, indicando boa recuperação do compósito formado em relação a quantidade precursores utilizados.

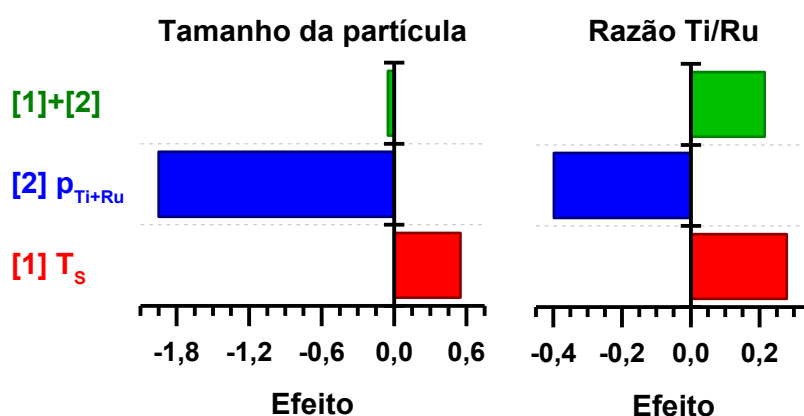
TABELA 2.17 – Proporção entre a quantidade molar de íons metálicos e a massa de GO considerando os valores experimentais e rendimento para cada condição de síntese.

Amostra	$p_{\text{Ti+Ru}}$ (%)	Rendimento (%)
02%_110 °C	2,81	70,4
02%_140 °C	2,89	56,6
10%_110 °C	8,80	82,4
10%_140 °C	11,04	78,6

Como foi realizado planejamento fatorial para avaliar a influência dos parâmetros  $p_{\text{Ti+Ru}}$  e  $T_s$  nas características do compósito GRT formado, foi construído um gráfico de efeito em relação ao tamanho de partícula e à razão Ti/Ru (FIGURA 2.42). A partir destes dados, foi possível observar que, para o tamanho de partícula o maior efeito é da  $p_{\text{Ti+Ru}}$ , além disso se trata de um efeito negativo, ou seja, quanto maior  $p_{\text{Ti+Ru}}$  menor o tamanho de partícula observado. Entretanto, ao analisar os valores absolutos do tamanho de partícula, é possível observar que a variação encontrada é de somente 2 nm quando comparado a média dos valores encontrados para a síntese realizada a 02% com a realizada a 10%. Em relação a razão Ti/Ru, observa-se novamente que a  $p_{\text{Ti+Ru}}$  seria a variável que possui maior efeito, entretanto, ao analisar os valores absolutos da razão Ti/Ru observa-se que a variação é muito pequena para ser considerada significativa.

Por fim, pode-se dizer que, dentre as variáveis estudadas, a única que se pode dizer realmente significativa é a  $T_s$ , pois foi observado que somente na temperatura de 140 °C foi observada presença de fase cristalina referente aos óxidos de rutênio e titânio.

FIGURA 2.42 – Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis  $p_{\text{Ti+Ru}}$  e  $T_s$  e combinação de efeitos tomando como resposta o tamanho de partícula e a razão Ti/Ru nos compósitos GRT sintetizados em pH 4.



## 2.5 - Conclusões

Neste estudo, verificou-se a influência de parâmetros reacionais na obtenção do compósito de óxido de grafeno/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> produzido via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Em relação a síntese de GO, foram comparados os materiais obtidos por duas rotas distintas: Hummers modificado e Tour. Foi observado que, embora as caracterizações morfológicas e estruturais dos materiais se mostrem bastante semelhantes, a justificativa da escolha do método de Tour é baseada na relevante variação no rendimento de síntese.

Quanto a síntese do compósito GRT, diversos parâmetros relacionados à metodologia hidrotérmica foram estudados: quantidade relativa de precursores metálicos, meio de síntese, pH, reagentes de partida, composição e temperatura. Dentre tais variáveis, o efeito do pH deve ser destacado. Em pH extremamente ácido (pH<0), não há formação de partículas de RuO<sub>2</sub>, sendo as partículas de morfologia tipo pétala formadas sobre as folhas de GO atribuídas somente a presença de TiO<sub>2</sub>. Em pH levemente básico (pH 8), a hidrólise forçada dos precursores metálicos leva à formação de aglomerados de óxidos e hidróxidos amorfos previamente à etapa hidrotérmica, sendo o tratamento por micro-ondas ineficaz para promover cristalização. Em pH levemente ácido (pH 4) e alterando o precursor de Ti(IV) de tetraisopropóxido de titânio para tetraclorobis(tetraidrofurano)titânio, foram obtidas nanopartículas de tamanho médio em torno de 18 nm, nas quais se pode confirmar a presença de rutênio por EDX e a presença de fase anatase e rutilo por XRD.

A análise do planejamento fatorial dos parâmetros de síntese mostrou que ambos, temperatura de síntese e proporção de precursores metálicos, são fatores significativos nas respostas de tamanho de partícula e razão Ti/Ru nos materiais formados.

---

## 3 - SIMULAÇÃO DO EFEITO DE RETIFICAÇÃO DE CORRENTE IÔNICA EM NANOPOROS

---

Neste capítulo serão apresentados resultados de utilização de simulação por elementos finitos no transporte de íons em nanoporos. Para tanto, primeiramente é apresentado brevemente a importância da utilização de simulação no estudo de diversos problemas, bem como quais as características e princípios básicos da simulação por elementos finitos. Por fim, será apresentado, portanto, o resultado experimental que foi modelado e os resultados obtidos com a modelagem.

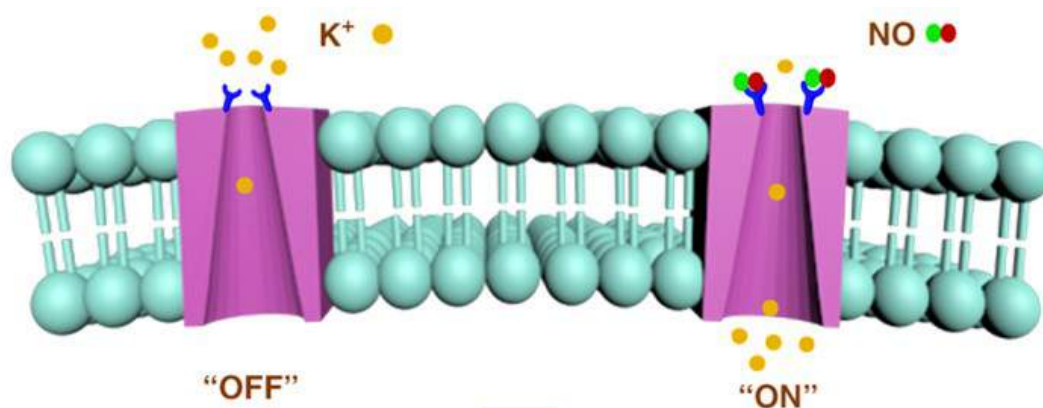
### 3.1 - Introdução

Nesta Seção, serão apresentados uma breve introdução sobre os fenômenos envolvidos no transporte de espécies em nanoporos, bem como os princípios da simulação por elementos finitos, base para o estudo relatado neste Capítulo 3.

#### 3.1.1 - Transporte de espécies em nanoporos

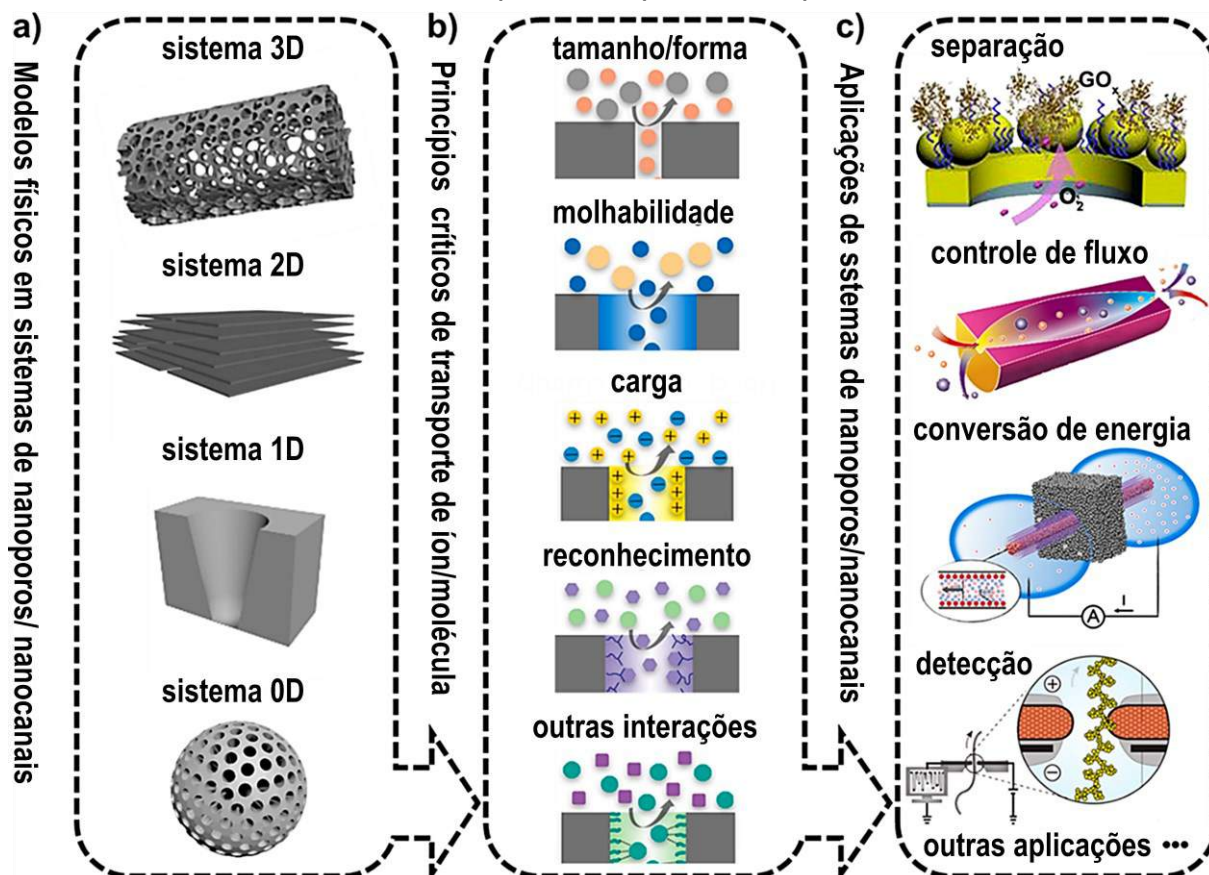
Muitas das atividades regulatórias e metabólicas de organismos vivos dependem da presença de nanocanais biológicos. Estes canais regulam o transporte de íons e moléculas, como água, glicose,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , através da membrana celular por meio de sua forma única e proteínas interfaciais (FIGURA 3.1) [203]. Inspirados nestes nanocanais biológicos presentes nas membranas celulares, nanoporos e nanocanais artificiais biomiméticos vêm sendo estudados e desenvolvidos. Estes biomiméticos possuem os mais diversos tipos de estrutura (FIGURA 3.2a): sistemas 3D, como em matrizes de alumina anodizada [204]; sistemas 2D, como em nitreto de carbono [205]; sistemas 1D, como em nanotubos de carbono [206]; e 0D (poros pontuais). Ao longo da última década, diversos trabalhos vêm sendo relatados no que diz respeito ao uso de membranas a base de grafeno para modular o transporte iônico [207–210].

FIGURA 3.1 – Representação esquemática de nanocanais biológicos, apresentando um canal de transporte de íons potássio sensível a presença de óxido nítrico.



FONTE: Retirado de [211].

FIGURA 3.2 – Resumo dos modelos, princípios e aplicações de nanoporos e nanocanais para transporte de espécies.



FONTE: Adaptado de [212].

O estudo dos princípios do efeito de regulamento do transporte de espécies é de fundamental importância para se conseguir modular as interações interfaciais e o transporte de direcional de íons/moléculas, de modo a aprimorar a função dos materiais biomiméticos para atender determinada aplicação. É relatado que diversos fatores influenciam no transporte de espécies (FIGURA 3.2b). Dentre

estes fatores, as características físicas dos nanoporos, como o tamanho e forma, são críticas no fenômeno de transporte diferencial de espécies dado que podem efetivamente separar íons/moléculas com diâmetros diferentes [213]. Características químicas que influenciam a interação entre as paredes do nanoporo e as espécies transportadas também contribuem nas características do transporte, como molhabilidade, carga (camada de Debye), reconhecimento *host-guest*, dentre outras interações [212]. Como exemplo do efeito da molhabilidade no transporte no interior de nanocanais, para distâncias menores que 100 nm entre duas placas hidrofóbicas, é relatado que a densidade da água possui valores próximos ao do vapor *bulk*, ou seja, água líquida não flui nesta região [214]. Assim, a modificação da superfície das paredes do poro com intuito de ajustar a molhabilidade permite controlar o fluxo de espécies através deste poro [215]. A carga presente nas paredes do poro é um dos principais fatores que influencia o transporte em nanoporos. Isto porque características de transporte únicas induzidas pela carga superficial são observadas quando as dimensões do nanoporo são comparáveis ao comprimento de Debye, dado que as paredes internas repelem íons de mesma carga e atraem os contra-íons. Assim, em nanocanais de dimensões menores que a escala de tamanho do comprimento de Debye, ocorre a sobreposição das duplas camadas elétricas das paredes carregadas, resultando na formação de uma solução unipolar de contra-íons no interior do poro [216]. Deste modo, o efeito da carga superficial governa a condutância iônica, difusão, transporte de espécies sob controle de pH e controle de fluxo de espécies sob efeito de campo elétrico. Por este motivo, esse transporte iônico unipolar pode ser aplicado na conversão de energia de vários recursos, como salinidade e pressão. Reconhecimento *host-guest* [217], bem como outros tipos de interações – como ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  e coordenação – também são importantes na definição de um transporte seletivo em nanoporos.

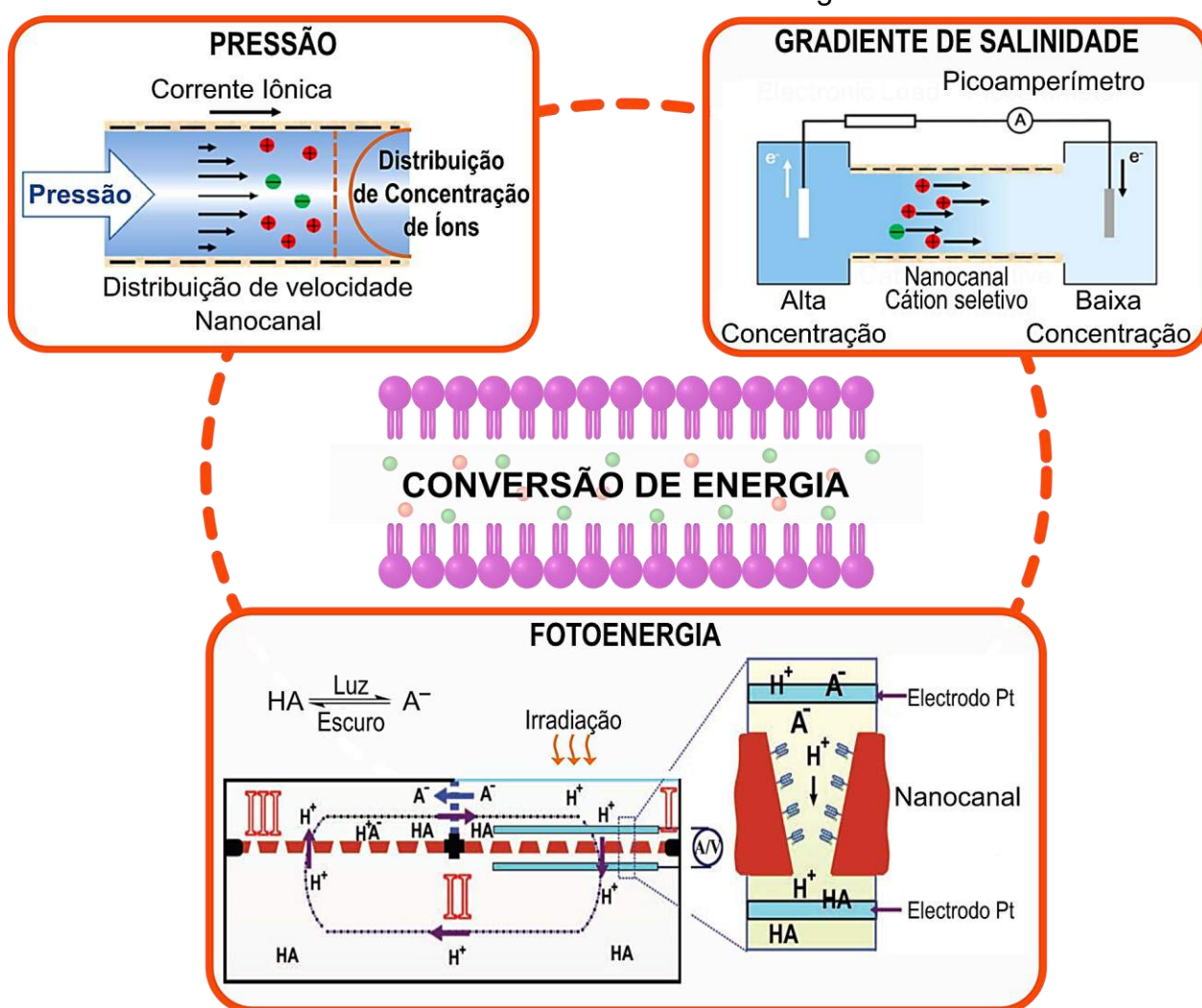
Com base na integração desses diversos fatores que influenciam o transporte de espécies em sistemas nanoporosos, diversas abordagens vêm sendo desenvolvidas para a construção de dispositivos funcionais. Tais dispositivos se enquadram em uma gama de aplicações (FIGURA 3.2c), como tratamento de águas residuais, dessalinização da água do mar, peneiração de íons, entrega controlada de medicamentos, dispositivos nanofluídicos, geração de energia baseada em gradiente de salinidade, conversão de energia [218] acionada por pressão, dentre outros [212].

A conversão de energia através de dispositivos baseados em nanocanais tem se tornado uma área de interesse recentemente devido a potencial característica de energia verde [203]. Entretanto, o estudo de nanocanais em áreas relacionadas à energia enfrenta desafios como baixa eficiência, processos complexos de preparação de material e altos custos de fabricação. A conversão de energia em



sistemas de nanocanais está relacionada a processos impulsionados por pressão, potencial osmótico ou fotoenergia (FIGURA 3.3). O primeiro processo descreve a conversão da força externa aplicada em energia elétrica, por meio da imposição de fluxo de íons através do nanocanal, o que gera corrente iônica. O segundo processo envolve a conversão de potência por gradiente de salinidade. Já o terceiro processo consiste da utilização de fotoácidos para liberação/absorção de prótons sob irradiação/escuridão de modo a se obter potenciais eletroquímicos induzidos por prótons dentro dos nanocanais [219].

FIGURA 3.3 – Esquema demonstrando a potencial utilização de sistemas de nanocanais na conversão de energia.



FONTE: Adaptado de [219, 220]

### 3.1.2 - Simulação por elementos finitos

Na tentativa de interpretar os resultados experimentais, a construção de modelos que descrevem o fenômeno físico é imprescindível. A criação destes modelos físicos, implica no desenvolvimento de uma descrição matemática capaz de explicar e prever resultados. O resultado destes modelos matemáticos deve ser então comparado com os resultados experimentais para validar o modelo proposto. O papel da simulação está em encurtar este caminho matemático de desenvolvimento do modelo, de modo a possibilitar a comparação mais direta entre os resultados do modelo físico/matemático e os resultados experimentais.

O modelo matemático desenvolvido, muitas vezes não possui solução analítica, ou esta é obtida, somente, para um conjunto de condições aproximadas que não se ajustam bem as condições experimentais. Por este motivo, o uso de *softwares* que possibilitam a resolução numérica dos modelos e suas condições de contorno são fundamentais, dada a possibilidade de se tratar o problema fazendo uso de um número menor de aproximações. Isto é de extrema importância principalmente ao considerar que cada vez mais a ciência aborda problemas cada vez mais complexos, como por exemplo o estudo de sistemas em dimensões nanométricas, o interesse por problemas não-lineares, e a análise de uma quantidade massiva de dados devido a aquisição rápida de dados.

No caso específico da eletroquímica, as equações mais fundamentais são equações diferenciais parciais. As principais equações envolvidas nos modelos de descrição de sistemas eletroquímicos são aquelas envolvendo transporte de espécies em solução, distribuição de potencial elétrico na solução e no eletrodo e cinética de transferência de carga. Para este tipo de equação diferencial, a resolução analítica envolve muitas aproximações e hipóteses simplificadoras, de modo que a análise quantitativa dos experimentos baseando na resolução destas equações se torna dificultada. De acordo com Lopes [221], as aproximações mais comumente utilizadas em eletroquímica envolvem a simplificação na geometria do sistema, no mecanismo de transporte de massa, no mecanismo cinético envolvido nas reações e simplificação da distribuição de potencial do sistema.

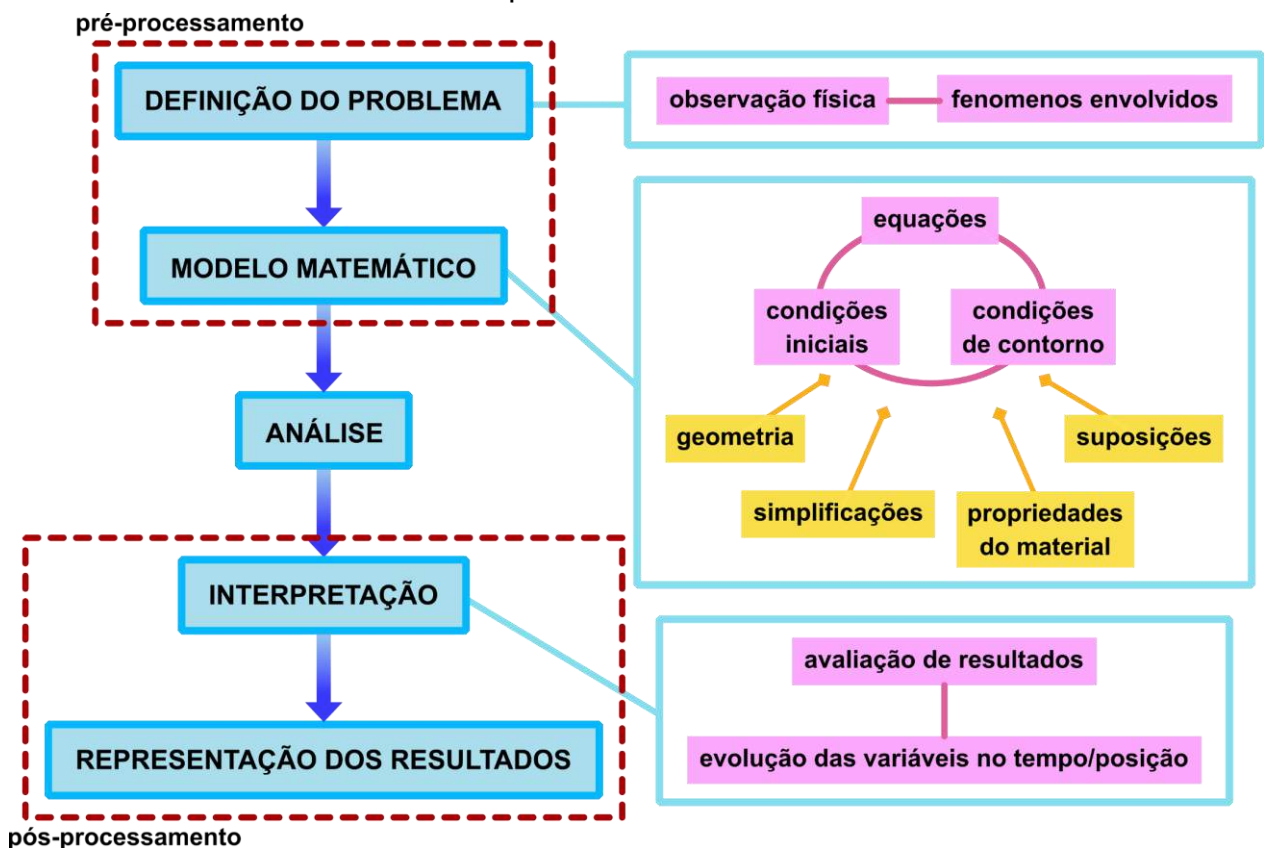
Os métodos numéricos podem ser definidos resumidos em 3 etapas principais: pré-processamento, análise e pós-processamento [222]. Estas etapas são resumidas na FIGURA 3.4 apresentada a seguir. Sánchez [223] define cada uma das etapas da seguinte maneira:

- Pré-processamento: é a etapa de preparo do problema, de modelagem do fenômeno pela definição das equações, condições de contorno e

simplificações a serem realizadas. Esta etapa subdivide-se na etapa de discretização e seleção das funções de interpolação.

- Análise: esta etapa depende de como o problema foi modelado e corresponde a resolução das equações definidas na etapa anterior.
- Pós-processamento: esta etapa depende do tipo de análise que se deseja observar do problema modelado e de quais resultados devem ser interpretados.

FIGURA 3.4 – Etapas de método numérico de análise.



FONTE: Adaptado de [222].

O objetivo principal dos métodos numéricos é transformar um conjunto complexo de equações diferenciais que descrevem o problema em um conjunto de equações de mais fácil resolução por meio da discretização do domínio [222]. A ideia consiste, portanto, em subdividir o domínio em sub-regiões, ou seja, resolver um problema de maior complexidade subdividindo-o em um conjunto de problemas de baixa complexidade. Esta subdivisão do domínio é chamada discretização.

Considerando um vetor  $u$  que representa os graus de liberdade do problema, o conjunto de variáveis com significado físico, pode-se então representar matematicamente o comportamento do sistema por um conjunto  $X(u)$  de  $n$  equações

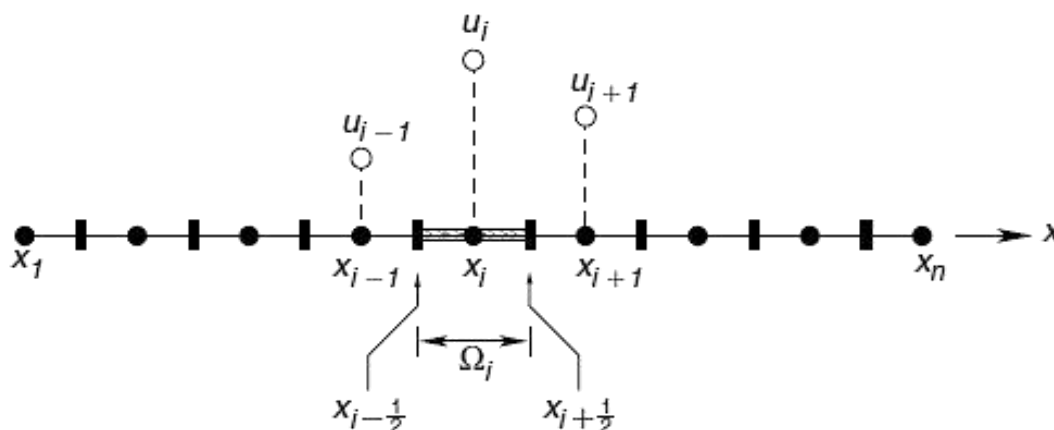
diferenciais e um conjunto  $y(u)$  de  $m$  condições de contorno que constituem a chamada formulação forte:

$$X(u) = \begin{cases} X_1(u) \\ X_2(u) \\ \vdots \\ X_n(u) \end{cases} \quad y(u) = \begin{cases} y_1(u) \\ y_2(u) \\ \vdots \\ y_n(u) \end{cases} \quad (3.1)$$

A solução do problema é o vetor  $u$  que satisfaz simultaneamente  $X(u)$  e  $y(u)$  dentro de um domínio genérico  $\Omega$  e sua fronteira  $\Gamma$ .

Por simplicidade, consideremos o caso em que o conjunto de variáveis dependentes é função somente de uma variável independente, ou seja,  $u = u(x)$ . Conforme ilustrado na FIGURA 3.5, dado o conjunto de pontos  $x_i$ , com  $i = 1, \dots, N$ , que estão contidos no domínio da função  $u(x)$ , então pode-se determinar que a solução numérica do problema é dada pelo conjunto discreto  $\{u_1, \dots, u_N\}$  em que  $u_i$  são os valores aproximados que a função  $u$  assume nestes  $i$  pontos, isto é,  $u_i \approx u(x_i)$ . Esta partição do domínio em subdomínios menores é conhecida como malha.

FIGURA 3.5 – Discretização do domínio. A subdivisão do domínio  $\Omega$  em  $N-1$  subdomínios  $\Omega_j$  constitui a malha criada na discretização do domínio



FONTE: Retirado de [224]

Dentre os métodos utilizados para resolução de equações diferenciais parciais, destaca-se em eletroquímica o método das diferenças finitas e o método dos elementos finitos. Embora haja uma discussão acerca de qual método seja mais adequado, na verdade, os *softwares* que fazem uso de elementos finitos utilizam, para problemas dependentes do tempo uma combinação destes dois métodos: enquanto o método das diferenças finitas é aplicado para resolução da parte temporal do problema, o método dos elementos finitos é mais adequado para tratar de problemas que apresentam domínios irregulares [221].

O método dos elementos finitos faz uso de método variacional e, a partir do cálculo de variações aproxima a solução ao minimizar a função erro associada. Já

o método das diferenças finitas faz aproximações acerca de equações diferenciais em que as derivadas apresentadas na equação são aproximadas por diferenças finitas.

O nome do método advém do princípio de discretização do domínio, já que a ideia principal destes métodos é subdividir o domínio em sub-regiões de geometria mais simples, chamadas elementos finitos. Estes elementos finitos podem possuir formas geométricas diversas e são conectados entre si em diversos pontos chamados nós. O conjunto de elementos finitos conectados por estes diversos pontos nodais é chamado de malha dos elementos finitos.

O processo de discretização do domínio é que define em quais pontos deste domínio (o qual é contínuo) as equações serão resolvidas, de modo que as equações diferenciais contínuas são transformadas em um sistema de equações discretas. Assim, quanto maior o número de variáveis ou maior o número de nós presentes na malha, maior o tamanho da matriz de cálculo a ser resolvida. Por este motivo, quanto mais densa a malha, maior a exatidão da aproximação e maior o número de equações a ser resolvidas. Por outro lado, isto resulta em cálculos mais demorados e maior o esforço computacional. Neste sentido, deve-se racionalizar sobre a malha a ser construída, de modo a adaptá-la ao problema a ser resolvido. Uma malha representativa é mais densa somente em regiões do domínio em que o cálculo é mais complexo, de modo a se melhorar a relação entre o esforço computacional e o erro do cálculo. No caso eletroquímico, por exemplo, seria interessante dividir a malha em ao menos duas regiões: nas proximidades da interface eletrodo-solução e em regiões mais distantes do eletrodo. Como a malha deve ser mais densa em regiões em que as variáveis do problema tratado sofrem variações mais abruptas, neste caso deve-se ter maior número de nós em regiões próximas a superfície do eletrodo.

Em alguns métodos numéricos, como é o caso do método das diferenças finitas, a discretização do problema é feita diretamente a partir da formulação forte, da forma diferencial das equações, sendo o procedimento realizado por meio de linearização e expansão polinomial das equações e condições de contorno. Por outro lado, outros métodos numéricos, como o método dos elementos finitos, fazem uso da formulação fraca do problema, ou seja, na sua forma integral. Se a solução do problema de formulação fraca for suficientemente regular, então tal solução também resolve a formulação forte e vice-versa, pois uma formulação é obtida através da outra, como apresentado a seguir.

Considere a formulação forte de uma equação diferencial parcial definida em um domínio  $\Omega = [0,1]$ , com condição de Dirichlet homogênea (ou seja,  $u(0) = u(1) = 0$ ), sendo dada por:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + s(x) = 0 \quad (3.2)$$

Definindo um espaço de funções  $W = \{w; w \text{ é contínua em } [0,1], w(0) = w(1) = 0 \text{ e } dw/dx \text{ é contínua por partes e limitada}\}$ .

A forma integral da equação no domínio  $\Omega$  dado é, portanto:

$$-\int_0^1 \frac{d^2u}{dx^2} w(x) dx = \int_0^1 s(x) w(x) dx \quad (3.3)$$

A escolha da função peso  $w(x)$  define o tipo de método empregado. Integrando por partes o lado direito da equação e empregando a condição de Dirichlet homogênea, tem-se:

$$\begin{aligned} -\int_0^1 \frac{d^2u}{dx^2} w(x) dx &= \int_0^1 s(x) w(x) dx \Rightarrow \\ -\left(w \frac{du}{dx}\right)_{x=0}^{x=1} + \int_0^1 \frac{dw}{dx} \frac{du}{dx} dx &= \int_0^1 s(x) w(x) dx \Rightarrow \\ \int_0^1 \frac{dw}{dx} \frac{du}{dx} dx &= \int_0^1 s(x) w(x) dx \end{aligned} \quad (3.4)$$

A equação acima é a formulação fraca do problema. A formulação forte também pode ser obtida através da formulação fraca, por meio da integração por partes desta:

$$\begin{aligned} \int_0^1 s(x) w(x) dx &= \int_0^1 \frac{dw}{dx} \frac{du}{dx} dx = \left(w \frac{du}{dx}\right)_{x=0}^{x=1} - \int_0^1 \frac{d^2u}{dx^2} w(x) dx \Rightarrow \\ \int_0^1 \left[ s(x) + \frac{d^2u}{dx^2} \right] w(x) dx &= 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Como a igualdade acima é válida  $\forall w \in W$ , então deve-se ter:

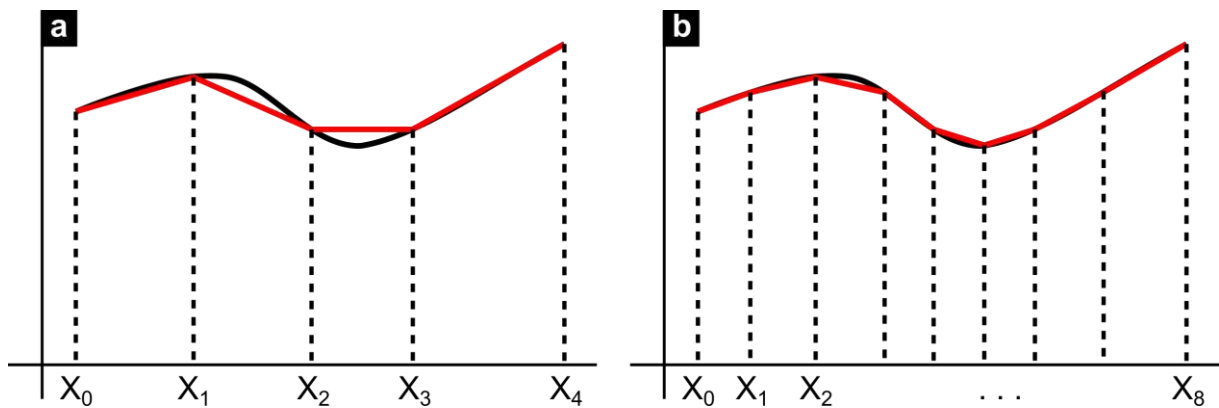
$$s(x) + \frac{d^2u}{dx^2} = 0 \quad (3.6)$$

A equação acima é a formulação forte do problema.

A discretização do problema é feita dividindo o domínio  $\Omega = [0,1]$ , contínuo, em um número finito de subintervalos  $\Omega_j = [x_{j-1}, x_j]$  com  $1 \leq j \leq N+1$  e  $0 = x_0 < x_1 < \dots < x_{N+1} = 1$ . Em cada um dos  $\Omega_j$  intervalos, a função original  $u$  é aproximada por um segmento de reta com extremos em  $u(x_{j-1})$  e  $u(x_j)$ . A função discretizada  $u_d$  definida é, portanto, contínua e composta por estes segmentos de

reta, de modo que quão menor o comprimento dos intervalos  $\Delta x_j = x_j - x_{j-1}$  mais a função discretizada  $u_d$  se aproxima da original  $u$  (FIGURA 3.6). Assim, apesar de um conjunto finito de intervalos ser um conjunto com um número de pontos não enumerável, a função aproximada é discreta pois é definida para cada subintervalo e não ponto a ponto.

FIGURA 3.6 – Função suave  $u$  (preto) aproximada por uma função  $u_d$  linear por partes. Divisão do domínio em quatro (a) e em oito (b) intervalos, demonstrando que quão menor o tamanho dos intervalos melhor a aproximação.



FONTE: Adaptado de [225].

Para discretizar a formulação fraca do problema, também deve-se definir um espaço de funções de dimensão finita  $W_d = \{w; w \text{ é contínua em } [0,1] \text{ e linear em cada } \Omega_j, \text{ e } w(0) = w(1) = 0\}$ . A formulação fraca do problema discretizado é então:

$$\int_0^1 \frac{dw}{dx} \frac{du_d}{dx} dx = \int_0^1 s(x)w(x)dx \quad \forall w \in W_d \quad (3.7)$$

E o intuito do problema é encontrar as soluções  $u_d \in W_d$ .

Como  $W_d$  foi discretizado e em cada  $\Omega_j$  tem-se que  $w \in W_d$  é linear então podemos definir funções  $\phi_j(x)$ , chamadas funções de forma, que compõe uma base de  $W_d$ .

$$\phi_j(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} & \text{se } x \in [x_{j-1}, x_j] \\ \frac{x_{j+1} - x}{x_{j+1} - x_j} & \text{se } x \in [x_j, x_{j+1}] \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.8)$$

Como  $u_d \in W_d$ , então podemos escrever  $u_d$  como combinação das funções  $\phi_j$ :

$$u_d(x) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \phi_j(x), \quad x \in [0,1] \quad (3.9)$$

Reescrevendo a formulação fraca do problema discretizado:

$$\int_0^1 \frac{d}{dx} \left( \sum_{j=1}^N \alpha_j \phi_j(x) \right) \frac{dw}{dx} dx = \int_0^1 s(x)w(x) dx \quad \forall w \in W_d \quad (3.10)$$

Na condição de Galerkin, a função peso é tomada como sendo a mesma que uma função de base, isto é,  $w = \phi_i$  para algum  $i \leq N$ , já que a função  $w$  é uma função qualquer de  $W_d$ . Assim, reescrevendo a equação acima:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \left( \sum_{j=1}^N \alpha_j \frac{d\phi_j}{dx} \right) \frac{d\phi_i}{dx} dx &= \int_0^1 s(x)\phi_i(x) dx \Rightarrow \\ \sum_{j=1}^N \alpha_j \int_0^1 \frac{d\phi_j}{dx} \frac{d\phi_i}{dx} dx &= \int_0^1 s(x)\phi_i(x) dx \end{aligned} \quad (3.11)$$

E o que se obtém a resolução do problema inicial se resume, portanto, a resolução de um sistema linear de  $N$  equações e  $N$  incógnitas:

$$\begin{bmatrix} \int_0^1 \frac{d\phi_1}{dx} \frac{d\phi_1}{dx} dx & \int_0^1 \frac{d\phi_2}{dx} \frac{d\phi_1}{dx} dx & \dots & \int_0^1 \frac{d\phi_N}{dx} \frac{d\phi_1}{dx} dx \\ \int_0^1 \frac{d\phi_1}{dx} \frac{d\phi_2}{dx} dx & \int_0^1 \frac{d\phi_2}{dx} \frac{d\phi_2}{dx} dx & \dots & \int_0^1 \frac{d\phi_N}{dx} \frac{d\phi_2}{dx} dx \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^1 \frac{d\phi_1}{dx} \frac{d\phi_N}{dx} dx & \int_0^1 \frac{d\phi_2}{dx} \frac{d\phi_N}{dx} dx & \dots & \int_0^1 \frac{d\phi_N}{dx} \frac{d\phi_N}{dx} dx \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \int_0^1 s(x)\phi_1(x) dx \\ \int_0^1 s(x)\phi_2(x) dx \\ \vdots \\ \int_0^1 s(x)\phi_N(x) dx \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

A matriz do membro direito do sistema acima é chamada matriz de rigidez enquanto o vetor é denominado vetor de carga.

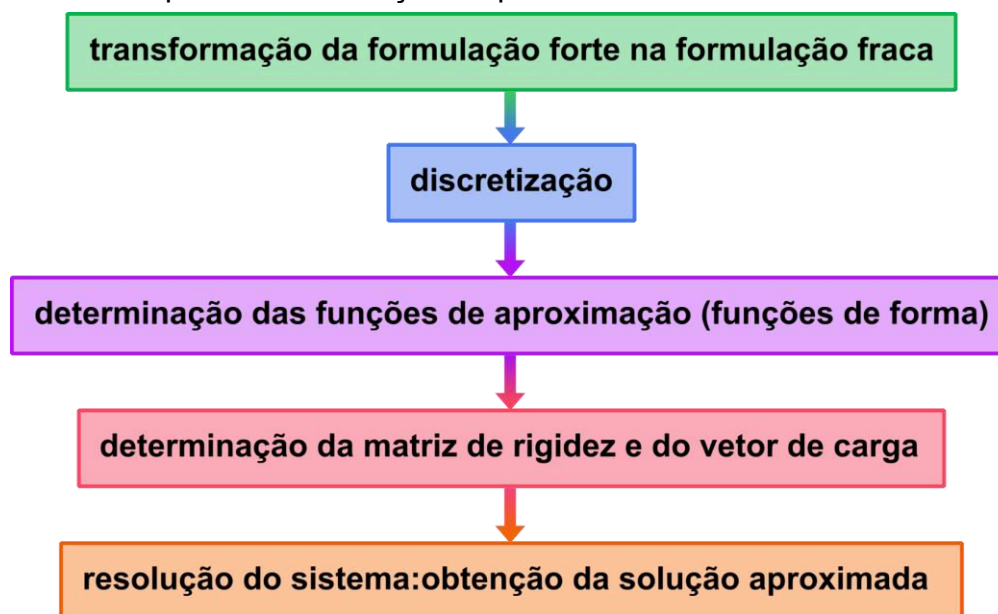
Assim, os passos para resolução de um problema pelo método dos elementos finitos podem ser resumidos conforme a FIGURA 3.7.

Diversos *softwares* vindo sido desenvolvidos para trabalhar não só no tratamento de dados como também para simular resultados baseando-se em equações e condições de contorno específicas. Dentre estes *softwares*, destacam-se aqueles baseados em elementos finitos, tais como o Comsol®. Estes programas que se baseiam na simulação por elementos finitos são muito utilizados em engenharia e possibilitam a aplicação em vários campos uma vez que possibilitam a inserção de diversas equações a serem resolvidas em diversas condições de contorno. Apesar desta versatilidade, isto torna a utilização destes *softwares* menos direta, pois cabe



ao usuário configurar diversos parâmetros, tais como a geometria do problema, as equações a serem resolvidas, as condições de contorno e os parâmetros relativo à solução numérica do problema.

FIGURA 3.7 – Esquema de resolução de problema via método dos elementos finitos.



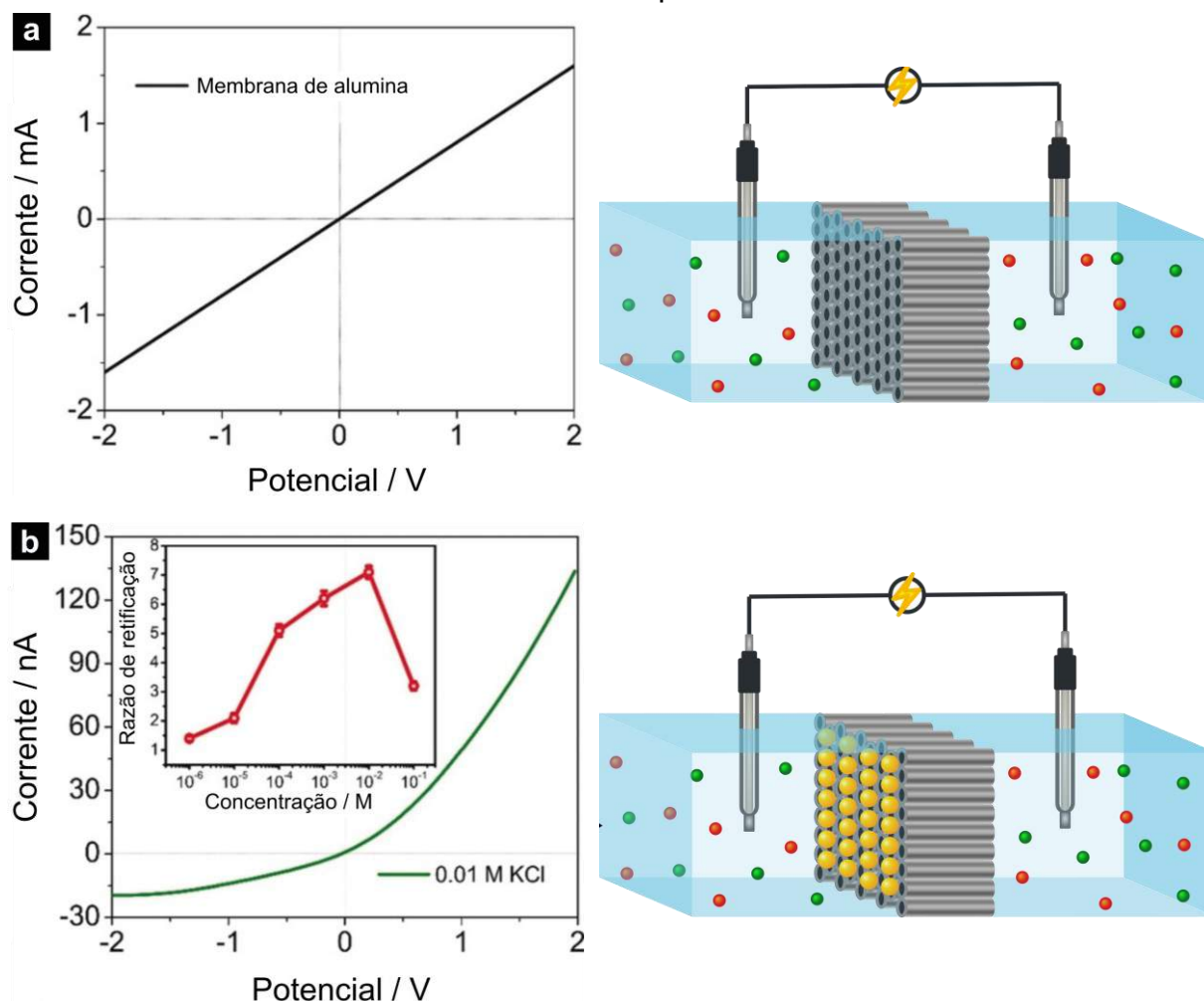
FONTE: Autoria própria.

### 3.2 - Descrição do problema

A observação experimental que se baseia a simulação aqui estudada é o efeito de retificação de corrente iônica, ou seja, a corrente que surge como resultado da aplicação de uma diferença de potencial entre dois reservatórios conectados exibe uma direção preferencial (comportamento tipo diodo). Estes resultados experimentais, bem como as simulações realizadas foram publicados em novembro de 2019 na revista *Angewandte Chemie International Edition* volume 58, no artigo intitulado “*Self-Assembled Gold Arrays That Allow Rectification by Nanoscale Selectivity*” [226].

A condição experimental estudada foi a inserção de uma membrana porosa modificada entre dois reservatórios contendo KCl. Foi observado que, quando a membrana é composta somente de alumina porosa formada de tubos de diâmetro de 20 nm, nenhum efeito de retificação de corrente é observado. Entretanto, quando uma das extremidades desta membrana é modificada pela presença de uma monocamada ordenada de nanopartículas de ouro, o efeito de retificação aparece (FIGURA 3.8).

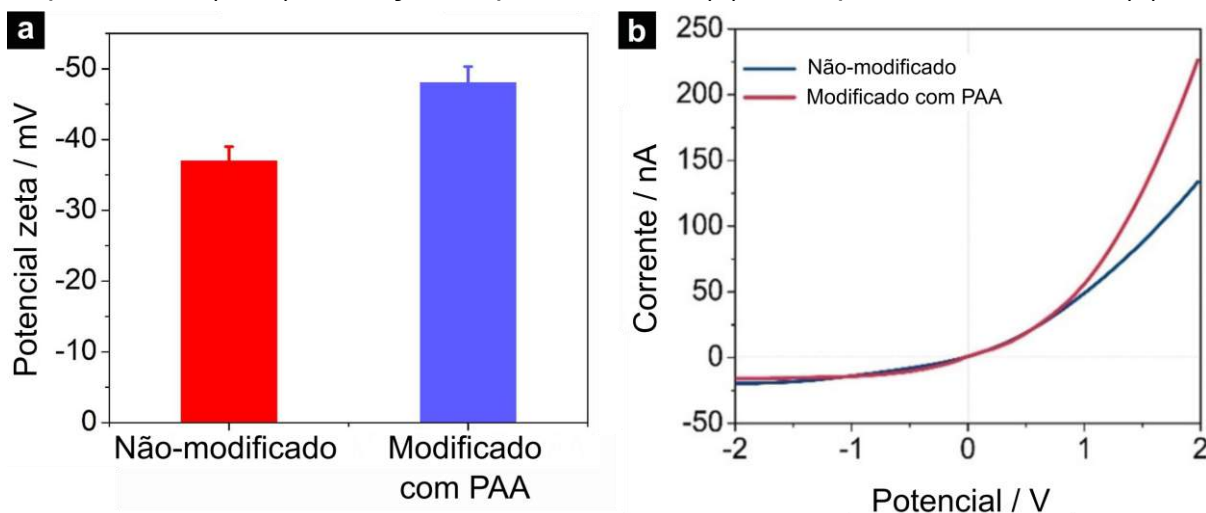
FIGURA 3.8 – Variação da corrente iônica em função do potencial aplicado para (a) a membrana de alumina sem modificação e (b) membrana modificada pela presença de monocamada de nanopartículas de ouro.



FONTE: Adaptado de [226].

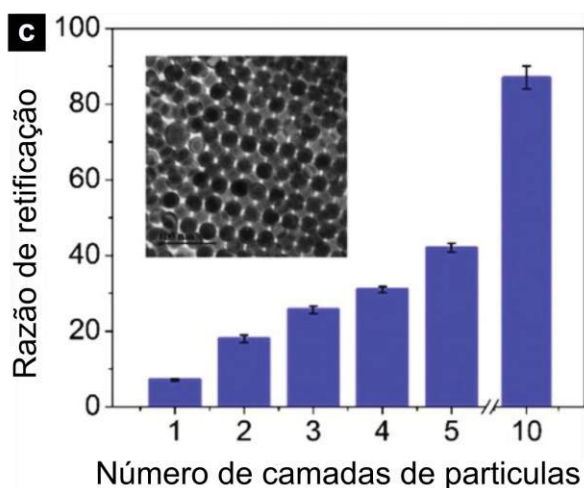
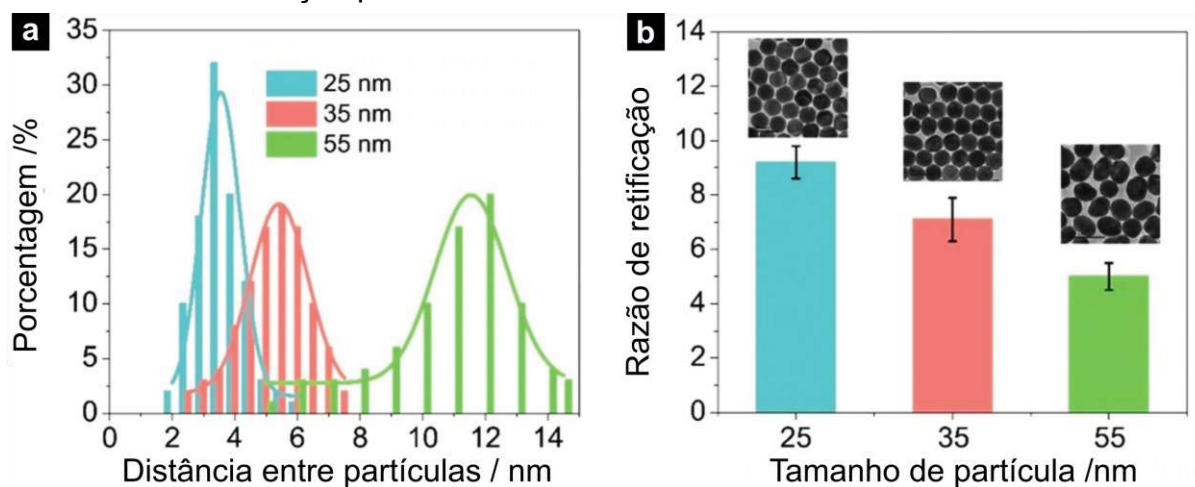
A metodologia de síntese das nanopartículas depositadas sobre a membrana de alumina inclui a modificação destas partículas com uma capa polimérica. Por medidas de potencial zeta, foi observado que a presença desta capa polimérica leva ao aumento da densidade de carga negativa superficial (FIGURA 3.9), o que também foi comprovado por estudos de DFT. Diferentes capas poliméricas levam a variações na densidade de carga superficial e, por fim, a diferenças no efeito de retificação observado. Foram estudados também três diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro, sendo que imagens de SEM mostram que devido aos diferentes tamanhos, as partículas se arranjam na monocamada de maneiras diferentes. Leva-se, assim, a diferentes distâncias entre partículas, variando entre 3 nm e 15 nm. Estudos voltamétricos mostram que menores tamanhos de partículas (e, portanto, menores distâncias entre partículas) levam a maiores efeitos de retificação de corrente (FIGURA 3.10). Foi observado também que a seletividade de íons é amplificada aumentando o número de camadas de ouro.

FIGURA 3.9 – Efeito da modificação da superfície de partículas de ouro com ácido poliacrílico (PAA): alteração no potencial zeta (a) e nos perfis voltamétricos (b).



FONTE: Adaptado de [226].

FIGURA 3.10 – Variação da distância entre partículas para as monocamadas de ouro sintetizadas com nanopartículas de diferentes diâmetros (a). Variação na razão de retificação para diferentes tamanhos de nanopartículas (b). Variação na razão de retificação para diferentes números de camadas de ouro.



FONTE: Adaptado de [226].

### 3.3 - Metodologia

Para entender melhor a origem do fenômeno de retificação de corrente, foram realizadas simulações por elementos finitos para estudar o fluxo iônico em nanoporos carregados. O efeito de retificação de corrente iônica em poros assimétricos foi descrito primeiramente por Wei, Bard e Feldberg [227]. A explicação mais aceita para o surgimento deste efeito foi proposta por Woermann [228], que defende que o efeito de retificação de corrente iônica está atrelado a três fatores fundamentais: presença de uma geometria assimétrica, diâmetro de pelo menos uma das extremidades do poro da ordem de comprimento de Debye, e presença de carga nas paredes do poro. Sugere-se que o efeito de retificação aparece como resultado da mudança da concentração de íons dentro do nanoporo à medida que a varredura de potencial ocorre [229]. Assim, o efeito de retificação de corrente requer uma dupla camada elétrica assimétrica dentro dos nanoporos, de modo a produzir um acúmulo ou esgotamento de íons portadores de carga em polaridades de tensão opostas [230].

A hipótese para o surgimento do efeito de retificação de corrente iônica no sistema estudado é, portanto, de que a presença da nanopartícula na extremidade dos poros de alumina funciona como um estreitamento com carga superficial. A abordagem matemática escolhida para resolver este problema foi escolhida de acordo com outros trabalhos da literatura [229, 231–234], com a equação de Poisson (Equação 3.13) descrevendo a distribuição de carga, a equação de Nernst-Planck incluindo os termos de difusão e migração (Equação 3.14) descrevendo o transporte de carga e a equação de Navier-Stokes (Equação 3.15) descrevendo o efeito eletroosmótico. O modelo foi resolvido numericamente com o software baseado em elementos finitos Comsol (versão 5.0) usando uma malha triangular livre.

$$\nabla^2 V + \frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i z_i c_i = 0 \quad (3.13)$$

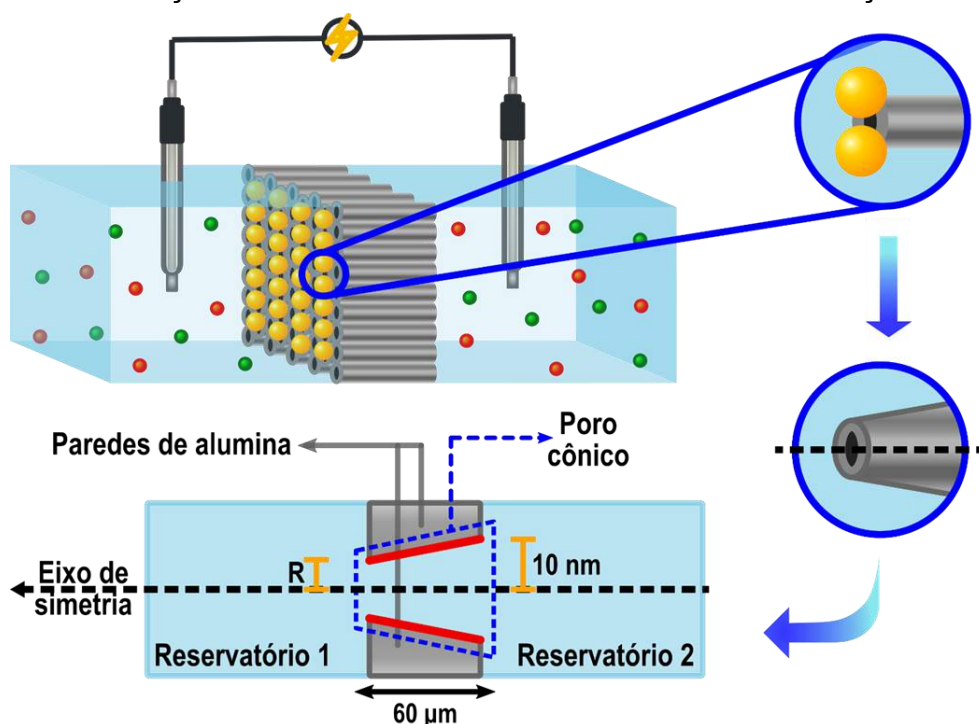
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i + z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l) \quad (3.14)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot (-p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}) + \mathbf{F} \quad (3.15)$$

Um esquema do sistema experimental utilizado nos estudos apresentados na Seção 3.2 é apresentado na FIGURA 3.11. Partindo deste esquema definiu-se a geometria do modelo a ser estudado, no qual foi considerado, por simplicidade, um único poro. Para construção do domínio do modelo empregado foi considerada uma geometria 2D axissimétrica. Inicialmente foi considerado uma geometria cônica conforme representado na FIGURA 3.11, onde um poro cilíndrico de 60µm de comprimento conecta dois reservatórios idênticos. Uma das extremidades

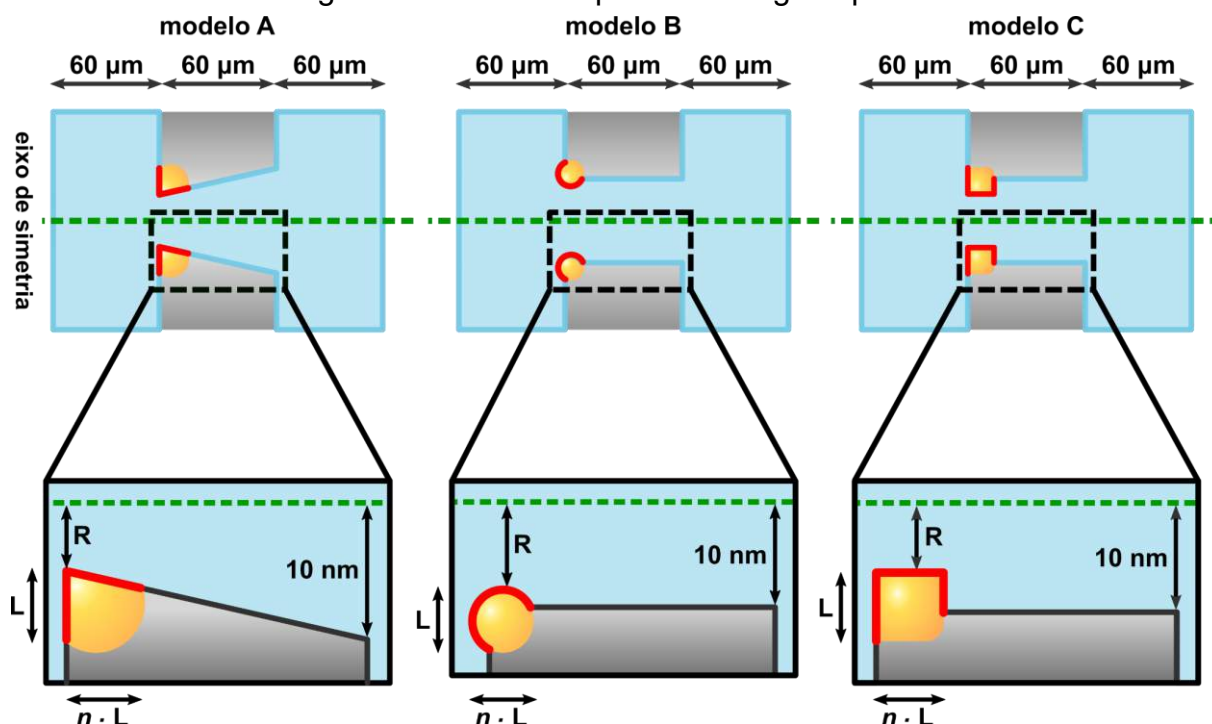
do poro apresenta raio fixo de 10 nm, raio dos poros da membrana de alumina. De outro modo, na outra extremidade foi estudado o raio  $R$  variando entre 2,5 nm, 4,5 nm e 7,5 nm, representando a variação nas distâncias entre partículas de ouro quando são usadas partículas de tamanhos diferentes. Nas paredes do cone (região em vermelho na FIGURA 3.11) foi definida uma carga superficial  $Q$  igual a 0, -500 ou -900  $\mu\text{C m}^{-2}$ .

FIGURA 3.11 – Esquema experimental de estudo de retificação de corrente e construção do modelo axissimétrico utilizado nas simulações.



Como a observação experimental é de que somente a região das nanopartículas apresenta carga superficial, então outras geometrias e condições de contorno foram estudadas (FIGURA 3.12). Primeiramente, foi mantida a geometria cônica, mas foi admitido que a carga superficial estava restrita a região nas proximidades do estreitamento menor de raio  $R$  (modelo A). Uma segunda abordagem estudada foi admitindo um poro cilíndrico em que o estreitamento foi definido como sendo uma região circular de raio  $L$ , a qual apresenta carga superficial e estava a uma distância  $R$  do centro do cilindro (modelo B). A terceira abordagem considerou que o estreitamento se apresenta como uma região de tamanho  $L$  em que o poro cilíndrico apresenta raio  $R$  menor que 10 nm (modelo C). Neste último caso, também foi considerado que esta região mais afunilada é a que apresenta carga superficial.

FIGURA 3.12 – Modelos axissimétricos empregados para o estudo em que somente a região mais estreita apresenta carga superficial.



Nestas três últimas abordagens, foram estudados dois valores de carga superficial  $Q$  na região do estreitamento  $-2,5 \text{ mC m}^{-2}$  e  $-5 \text{ mC m}^{-2}$ . Para se aproximar das condições experimentais observadas, os valores de  $R$  e  $L$  nos três últimos modelos apresentados foram variados. Como foi encontrado experimentalmente que a distância entre partículas é dependente do tamanho médio destas partículas, é importante ressaltar que  $R$  e  $L$  foram considerados parâmetros dependentes, sendo definidos de acordo com o apresentado na TABELA 3.1. Cabe também ressaltar que foi estudada a situação correspondente a diversas nanopartículas empilhadas. Para tanto, o tamanho  $L$  da região carregada foi multiplicado pelo fator  $n$ , correspondente ao número de camadas.

TABELA 3.1 – Condições empregadas para definir o domínio dos modelos apresentados na FIGURA 3.12.

Condição	L (nm)	R (nm)
1	25	2,5
2	35	4,5
3	55	7,5

Em todas as geometrias estudadas, um potencial elétrico variando de  $-2 \text{ V}$  a  $2 \text{ V}$  foi aplicado entre os reservatórios, simulando as condições voltamétricas a

uma taxa de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . O sistema foi preenchido com uma solução aquosa incompressível com íons de carga unitária com coeficientes de difusão de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . As paredes do domínio foram consideradas rígidas e impermeáveis e foi aplicada a condição de não deslizamento. Todas as paredes, à exceção daquelas mencionadas anteriormente, foram consideradas livre de carga superficial.

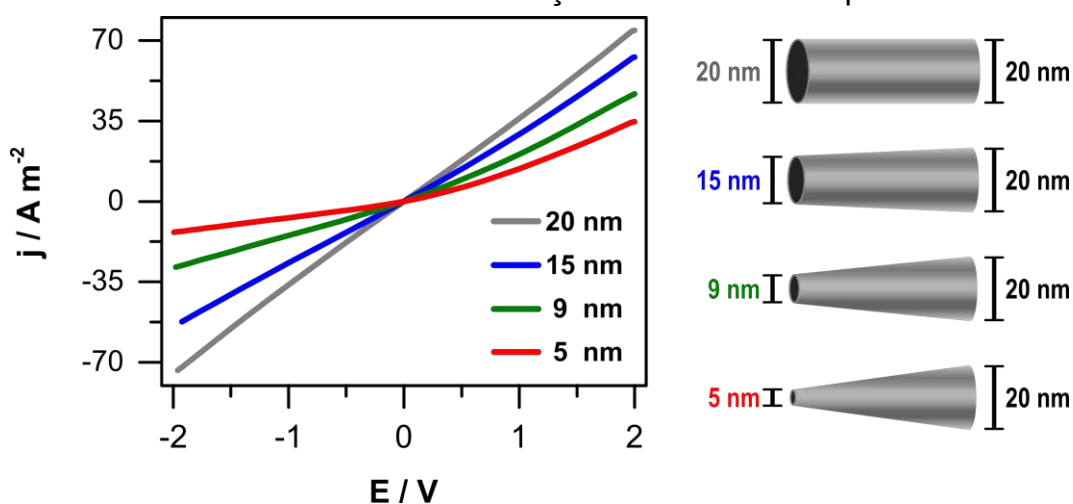
### 3.4 - Resultados e Discussão

Esta Seção apresenta resultados de simulação por elementos finitos realizadas a fim de descrever e interpretar os resultados experimentais obtidos. Assim, foram estudados os efeitos dos seguintes parâmetros sobre a retificação de corrente: carga no poro, dimensões do estreitamento, diferentes geometrias do modelo e efeito do número de camadas empilhadas.

#### 3.4.1 - Efeito do estreitamento em uma das extremidades do poro e presença de carga superficial

Conforme foi descrito na Seção 3.3, o primeiro estudo realizado consiste na simulação do fluxo de íons entre dois reservatórios conectados por meio de um nanoporo com as paredes carregadas. Os resultados desta simulação são apresentados nas FIGURA 3.13 e FIGURA 3.14. Coincidindo com a evidência experimental, o poro cilíndrico não apresenta efeito de retificação, enquanto o maior efeito é observado para a geometria com menor valor de  $R$ .

FIGURA 3.13 - Densidade de corrente em função do potencial eletrostático para diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro

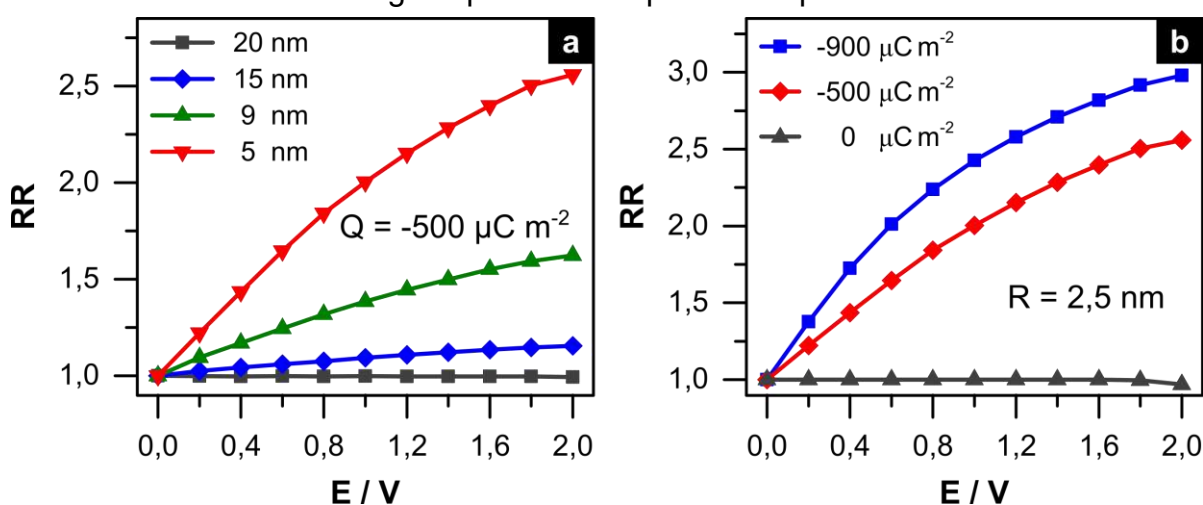


Estes resultados são melhor visualizados quando se define o parâmetro razão de retificação (RR), dado por:

$$RR = \frac{i_{ano}(V)}{i_{cat}(V)}$$

Com a definição de RR, pode-se melhor visualizar que tanto o raio do menor estreitamento (FIGURA 3.14a) quanto a carga das paredes do poro (FIGURA 3.14b) possuem grande influência na retificação de corrente iônica. Conforme já mencionado, na ausência de assimetria ou de carga, não se observa efeito de retificação. Quando o diâmetro do estreitamento triplica de 5 nm para 15 nm é observado que a RR em 2 V diminui a cerca de metade. Variação tão brusca não é observada no efeito da carga superficial, uma vez que quando a carga nas paredes passa de  $-900 \mu\text{C m}^{-2}$  para  $-500 \mu\text{C m}^{-2}$ , a RR em 2V diminui a 85% do valor. Estes resultados de razão de retificação são bastante coerentes com os apresentados experimentalmente e com resultados apresentados na literatura, uma vez que demonstram a importância dos parâmetros estudados.

FIGURA 3.14 - Razão de retificação em função do potencial aplicado para (a) diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro e (b) diferentes densidades carga superficiais na parede do poro.

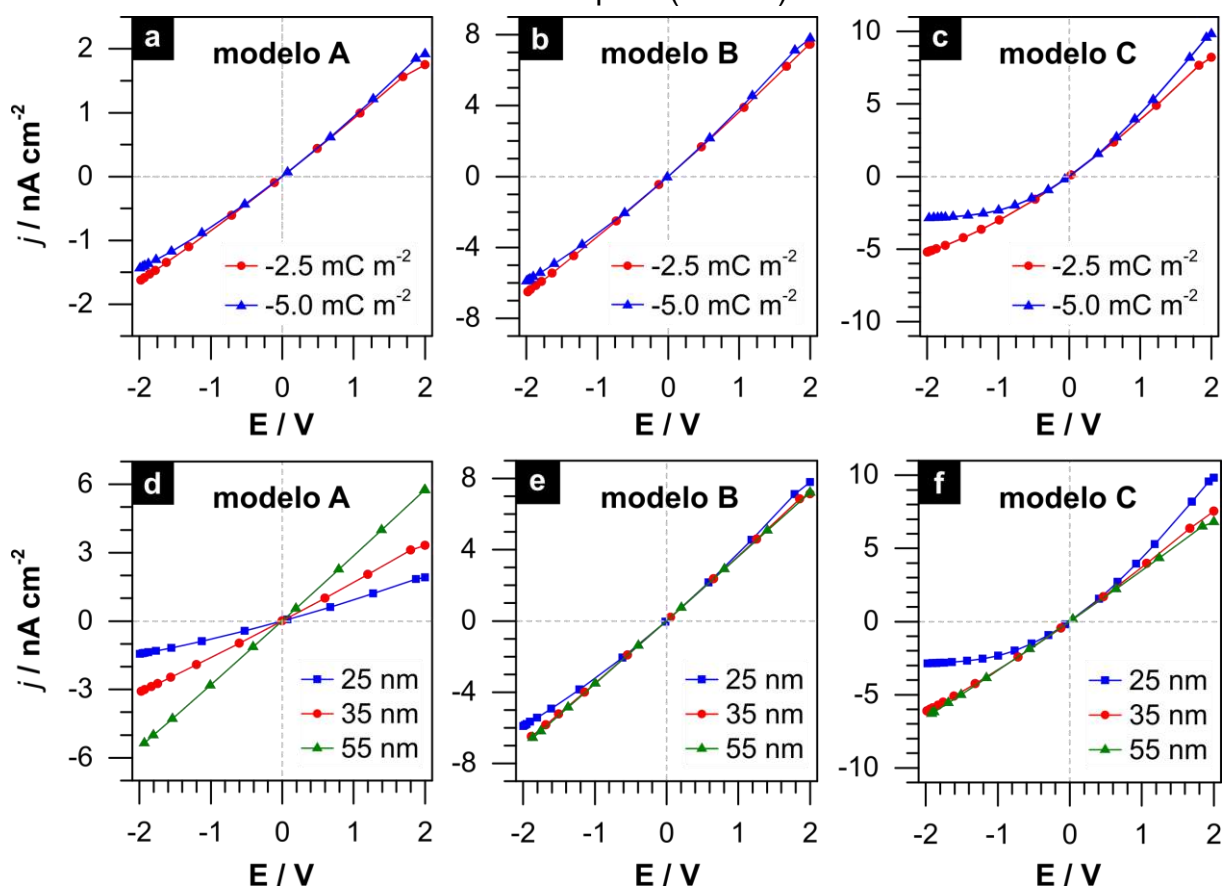


### 3.4.2 - Estudo comparativo de três diferentes geometrias de poro

Como a observação experimental é de que somente a região das nanopartículas apresenta carga superficial, na tentativa de se aproximar da geometria real do problema o modelo foi modificado, sendo que a carga superficial foi definida somente na região de maior estreitamento do nanoporo. A imposição de um fluxo de íons por meio da aplicação de um potencial entre os reservatórios leva as curvas voltamétricas apresentadas na FIGURA 3.15.



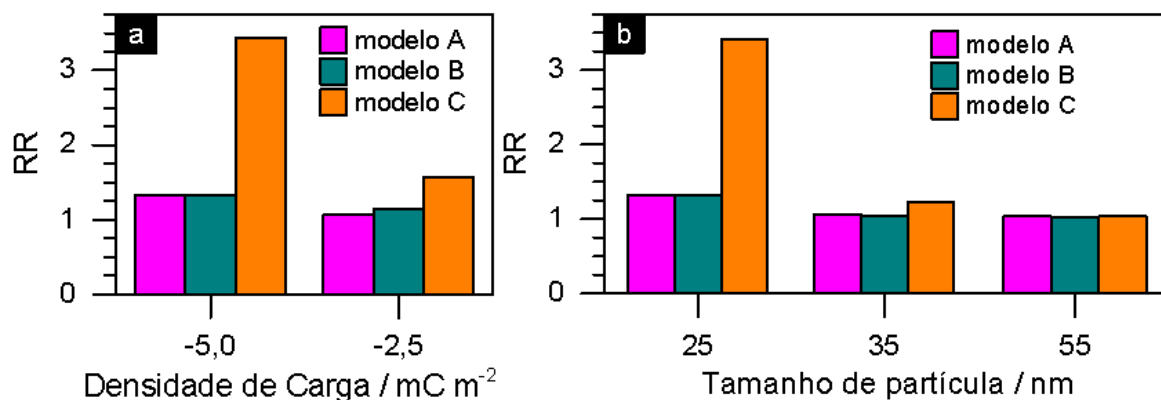
FIGURA 3.15 – Densidade de corrente em função do potencial aplicado para as três geometrias apresentadas na FIGURA 3.12, sendo estudado diferentes densidades carga superficiais na parede do poro (superior) e diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro (inferior).



No caso do modelo A, observa-se menor efeito de retificação do que aquele apresentado na FIGURA 3.14, no qual o poro também possui formato cônico. Isto demonstra que o carregamento da parede do poro possui efeito sobre o transporte iônico não somente na região delimitada mais próxima a seção mais estreita. Em relação a diferentes cargas no estreitamento, o perfil voltamétrico observado para o modelo A (FIGURA 3.15a) se aproxima bastante daquele apresentado pelo modelo B (FIGURA 3.15b), o qual melhor se aproxima da geometria real do problema. Assim, fica evidenciado que o modelo cônico é bastante representativo do sistema, sendo sua utilização uma boa aproximação. Também fica claro que para estes dois modelos, a carga superficial estudada não apresenta influência significativa na retificação de corrente iônica. Para o modelo B também não é observada variação significativa de razão de retificação quando da variação de  $R$  (FIGURA 3.15e). O mesmo ocorre para o modelo A (FIGURA 3.15d), mesmo que a densidade de corrente, em valores absolutos, varie significativamente neste caso. Estas pequenas flutuações na razão de retificação são melhor observadas na FIGURA 3.16, onde é possível observar que

nas condições estudadas, os modelos A e B apresentam valores de RR que não superam muito a unidade.

FIGURA 3.16 – Razão de retificação em função do potencial aplicado para (a) diferentes densidades carga superficiais na parede do poro e (b) diferentes tamanhos de partícula (e, conseqüentemente, diferentes diâmetros da seção mais estreita do poro).



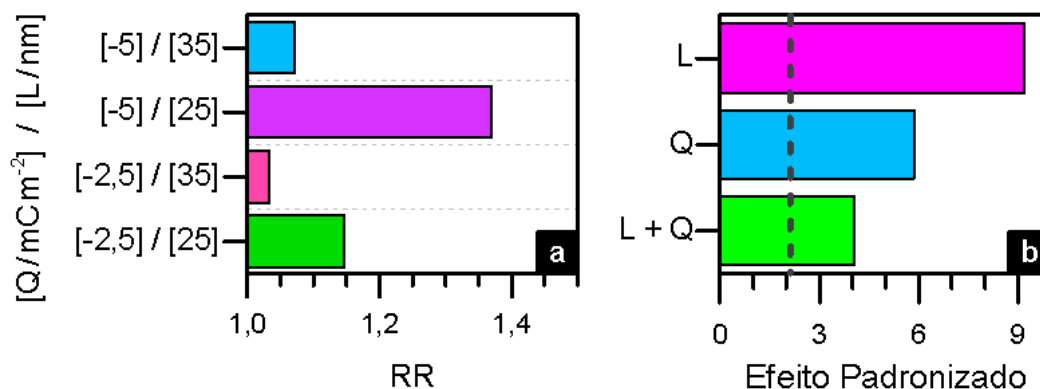
Dentre as geometrias estudadas, as maiores variações de retificação de corrente são observadas para o modelo C (FIGURA 3.15c e f). O perfil voltamétrico da condição de carga de  $-2,5 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $L=25\text{nm}$  se aproxima bastante do perfil dos resultados experimentais (FIGURA 3.8b). Nesta condição a razão de retificação chega a valores próximos a 3,4 enquanto nos modelos A e B a razão de retificação fica em torno de 1,3 (FIGURA 3.16). Estes resultados são consistentes pois no modelo C tem-se uma maior extensão do poro com raio de tamanho R, o que implicaria em maior região de interação. No modelo C, também é possível destacar a influência do raio do poro/ tamanho de partícula, dado que, embora não se observe variação significativa para valores de L iguais a 35 e 55 nm, quando se compara diâmetros de poro de 35 nm e 25 nm, observa-se que a razão de retificação aumenta em mais de duas vezes. Aumento similar também é observado comparando o aumento da densidade de carga no modelo C, indicando que ambas as variáveis estudadas são significativas.

### 3.4.3 - Planejamento fatorial: análise dos efeitos de carga e tamanho de poro sobre a razão de retificação

Para melhor analisar o efeito da carga e do tamanho do poro sobre a razão de retificação, foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$ . Apesar do modelo C ser o que apresentou os maiores valores de RR, decidiu-se por utilizar o modelo B neste estudo devido ao fato de se assemelhar mais a geometria real do sistema. Para

conseguir determinar quais variáveis são mais significativas, foi introduzido um erro padrão nos valores de RR assumindo que o desvio nos valores calculados é causado por uma flutuação de  $\pm 10\%$  nos valores de ambas as variáveis, R e Q. Os valores de retificação de corrente a 2V estão apresentados na FIGURA 3.17, bem como a influência na razão de retificação de cada efeito e do efeito combinado.

FIGURA 3.17 - Razão de retificação nas condições simuladas (a) e diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (b)

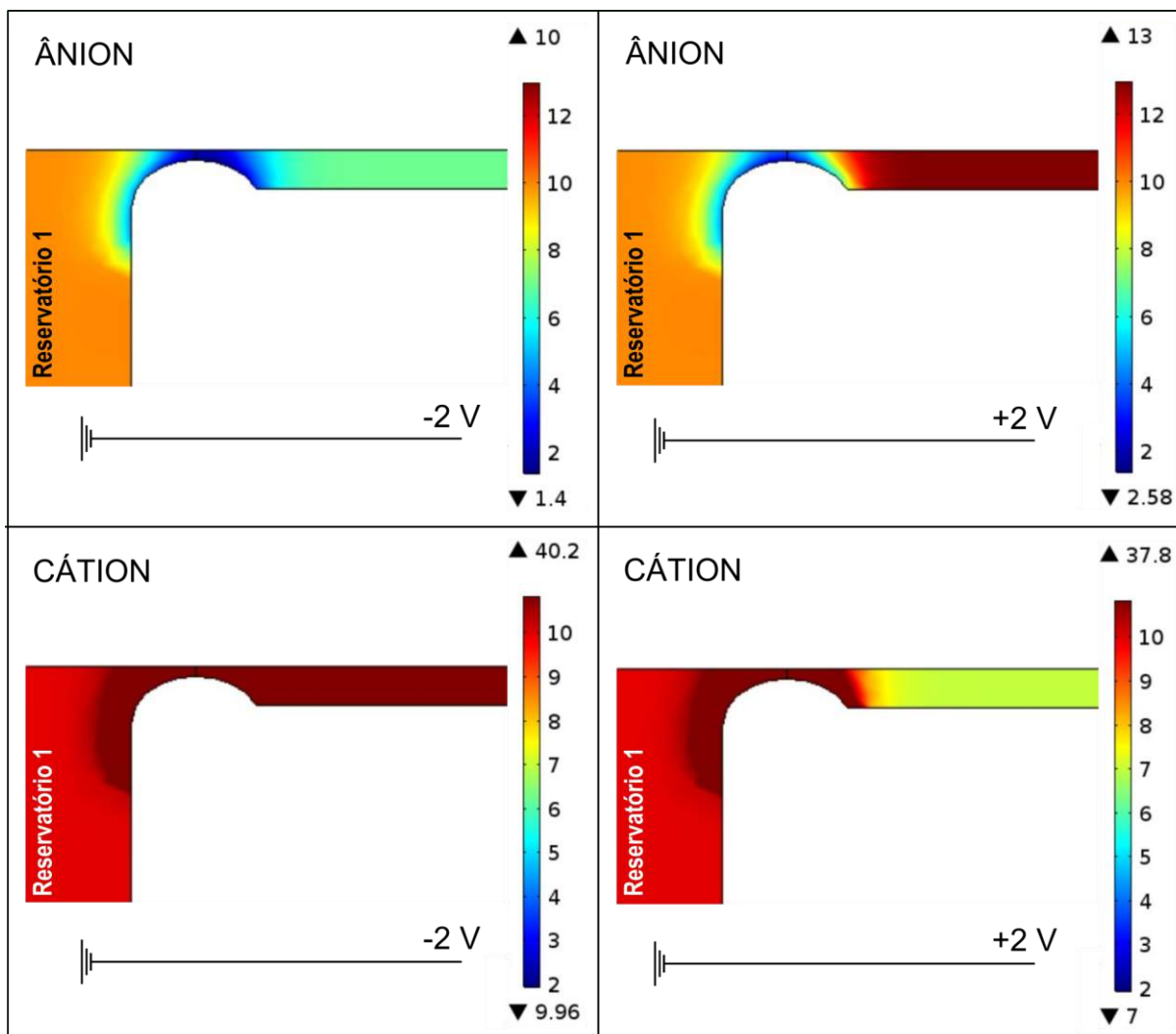


Nas condições especificadas, pode ser observado que ambas as variáveis estudadas e a interação entre elas são significativas na determinação da razão de retificação. Conforme esperado, o módulo do valor da carga tem efeito positivo enquanto o raio da seção estreita tem efeito negativo, isto é, o aumento do valor, em módulo, da carga leva a um aumento da razão de retificação, enquanto o aumento do tamanho da partícula (L) (e, conseqüentemente diminuição de R) leva a uma diminuição da razão de retificação. Pode-se observar que o parâmetro R é o mais significativo e apresenta efeito negativo sobre os valores de retificação. Assim, tal parâmetro tem forte influência sobre o efeito da interação entre R e Q, de modo que tal interação também apresenta efeito negativo sobre os valores de razão de retificação.

Para analisar mais a fundo a origem do fenômeno de retificação de corrente iônica, a

FIGURA 3.18 mostra os perfis de concentração do cátion e do ânion dentro da região mais estreita do poro quando aplicado um potencial igual a -2V e +2V. A retificação é uma resposta não linear do perfil voltamétrico devido a ocorrência de um transporte diferencial entre as espécies aniônicas e catiônicas. Assim, através do poro, o fluxo de ânions em uma direção difere do fluxo de cátions na direção oposta. Este fenômeno é decorrente da interação das espécies com a carga elétrica superficial na parede dos nanoporos, de modo que os ânions são rejeitados eletrostaticamente por poros que possuem cargas superficiais negativas e vice-versa.

FIGURA 3.18 – Perfil de concentração de cátions (abaixo) e ânions (acima) para diferentes momentos da varredura de potencial. A escala de cor representa a concentração em unidade de mM. O valor da concentração no seio da solução é 10 mM. A carga superficial definida é de  $-5 \text{ mC m}^{-2}$ .



Considere inicialmente a situação em que um potencial negativo é aplicado ao eletrodo contido no reservatório mais próximo a extremidade maior do poro (reservatório 2) enquanto o eletrodo do outro reservatório (reservatório 1) permanece em potencial constante. Nesta situação, o fluxo do cátion é direcionado do reservatório 1 ao reservatório 2, enquanto o ânion se move na direção oposta. Deste modo a concentração de cátion dentro do poro se torna maior que a concentração *bulk* e a concentração do ânion se torna menor. Como o poro possui carga superficial negativa, ele é seletivo ao cátion, de modo que os ânions são repelidos eletrostaticamente pela superfície carregada, fazendo com que sua taxa de translocação através do estreitamento menor do poro seja reduzida. Como consequência desta rejeição de ânions, tem-se um acúmulo de cátions ao redor do

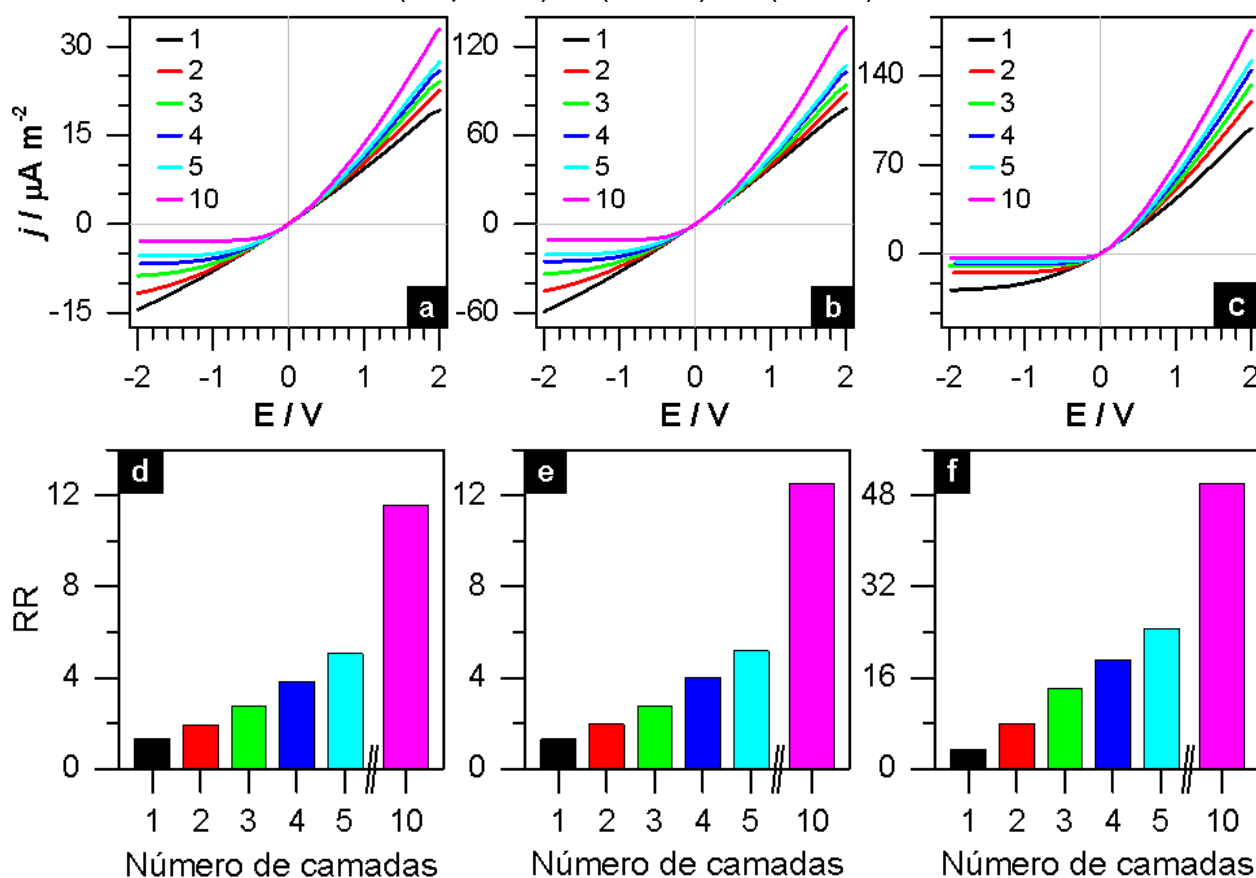
estreitamento menor, além de ser observado que a concentração de cátion no interior do poro chega a valores 4 vezes maiores que o valor de *bulk*.

Por outro lado, quando um potencial positivo é aplicado no reservatório 2 e o sentido do fluxo se alterna, devido a repulsão dos ânions pela parede do poro observa-se que o transporte destas espécies é dificultado. Assim, o acúmulo de ânions dentro do poro chega a somente 1,3 vezes o valor de *bulk* pois a parede é carregada negativamente.

### 3.4.4 - Efeito do número de camadas na razão de retificação

Outro estudo realizado por meio de simulação por elementos finitos foi a influência do número de camadas de nanopartículas colocadas sobre a membrana de alumina. Os perfis de corrente em função do potencial bem como a RR em função do número de camadas são apresentados na FIGURA 3.19.

FIGURA 3.19 – Voltamogramas simulados para diferentes números de empilhamento de partículas (acima) e as respectivas RR (abaixo) para os modelos A (esquerda), B (centro) e C (direita).



É possível observar que o perfil é bastante similar para os modelos A e B, conforme já foi visto para o caso de uma única camada. Para ambos estes modelos, a diferença entre a RR entre camadas consecutivas é maior para números de camadas mais altos. Entretanto, para o modelo C é observado que a diferença entre a RR entre camadas consecutivas varia ao redor de 5,3 ao longo de todo o intervalo de número de camadas estudado. Comparando os resultados apresentados na FIGURA 3.19 com os resultados experimentais apresentados na FIGURA 3.10c, pode-se observar que a tendência de crescimento da RR com o número de camadas é bastante similar, demonstrando que os modelos adotados estão condizentes com o esperado.

### 3.5 - Conclusões

A simulação por elementos finitos forneceu evidências de que o efeito de retificação de corrente é maior quanto maior a carga no estreitamento e quanto menor for a abertura do *nanogap*. Foram avaliadas diferentes geometrias na simulação do transporte em nanoporos. Para todas as condições, foi observada retificação de corrente iônica, de modo que tanto as curvas de densidade de corrente quanto as de RR se assemelham bastante aos dados experimentais. Foi possível observar que, embora o modelo B é o que melhor se assemelha morfológicamente à geometria experimental, o modelo C é o que apresentou maior razão de retificação. O efeito do empilhamento de camadas de nanopartículas de ouro no sistema real funciona como um aumento do comprimento da seção mais estreita do poro, fazendo com que o efeito de retificação de corrente se pronuncie. A análise dos perfis de concentração durante a aplicação de potencial mostra que no início da varredura, a -2V, há um acúmulo de cátions no interior do poro, chegando a valores quatro vezes maiores que a concentração de *bulk*. Por outro lado, a +2V, a tendência de acúmulo de ânions é menor, de modo que a concentração no interior do poro é somente 20% maior que na região de *bulk*.

Estes resultados da simulação demonstram o perfil assimétrico do transporte de espécies dentro do nanoporo carregado, e explicam as observações experimentais. Assim, fica clara a necessidade de uma combinação sinérgica entre carga, assimetria e dimensões nanométricas do poro para o surgimento de efeito de retificação de corrente iônica.

---

## 4- REFERÊNCIAS

---

- [1] LEWIS, N. S.; CRABTREE, G. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization. US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, 2005.
- [2] BP. Full report – BP Statistical Review of World Energy 2019. [s.l.: s.n.].
- [3] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 4 ago. 2010.
- [4] STUERGA, D. Microwave-Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes. In: *Microwaves in Organic Synthesis: 2 Ed.* Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, v. 1, p. 1–61, 2008.
- [5] HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. General Features of Microwave Chemistry. In: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. p. 25–37.
- [6] KOMARNENI, S.; ROY, R. Titania gel spheres by a new sol-gel process. *Materials Letters*, v. 3, n. 4, p. 165–167, 1 mar. 1985.
- [7] GEDYE, R. et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, v. 27, n. 3, p. 279–282, 1 jan. 1986.
- [8] GIGUERE, R. J. et al. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, v. 27, n. 41, p. 4945–4948, 1 jan. 1986.
- [9] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy. Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 31, n. 2, p. 87–100, 1996a.
- [10] NÜCHTER, M. et al. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chemistry*, v. 6, n. 3, p. 128–141, 4 mar. 2004.
- [11] MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Tilden Lecture: Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 1 jan. 1991.
- [12] ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chemical Reviews* American Chemical Society, , 25 jun. 2014.

- [13] HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Considerations of Microwave Heating. In: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013b. p. 39–54.
- [14] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy. Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 31, n. 2, p. 101–113, 1996b.
- [15] MISHRA, R. R.; SHARMA, A. K. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1 fev. 2016.
- [16] GUPTA, D. et al. Microwave synthesized nanocomposites for enhancing oral bioavailability of drugs. In: *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 619–632.
- [17] SCHANCHE, J. S. *Microwave synthesis solutions from Personal Chemistry. Molecular Diversity*, Springer, 2003.
- [18] KAPPE, C. O. How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 12, p. 4977–4990, 28 maio 2013.
- [19] HORIKOSHI, S. et al. Microwave Heating. In: *Microwave Chemical and Materials Processing*. Singapore: Springer Singapore, 2018. p. 47–85.
- [20] KIM, T.; LEE, J.; LEE, K. H. Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Letters*, 15, 15-24, 2014.
- [21] STUERGA, D. *Microwave-Materials Interactions and Dielectric Properties: From Molecules and Macromolecules to Solids and Colloidal Suspensions*. In: *Microwaves in Organic Synthesis: Third Edition*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. v. 1p. 1–56.
- [22] HORIKOSHI, S. et al. Control of microwave-generated hot spots. Part V. Mechanisms of hot-spot generation and aggregation of catalyst in a microwave-assisted reaction in toluene catalyzed by Pd-loaded AC particulates. *Applied Catalysis A: General*, v. 460–461, p. 52–60, 10 jun. 2013.
- [23] HORIKOSHI, S. et al. Control of microwave-generated hot spots. 6. Generation of hot spots in dispersed catalyst particulates and factors that affect catalyzed organic syntheses in heterogeneous media. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 39, p. 14941–14947, 1 out. 2014.
- [24] HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems. *Catalysis Science and Technology*, 1197–210, 2014.



- [25] PRIECEL, P.; ANTONIO LOPEZ-SANCHEZ, J. Advantages and Limitations of Microwave Reactors: From Chemical Synthesis to the Catalytic Valorization of Biobased Chemicals. 2018.
- [26] STURM, G. S. J. et al. On the effect of resonant microwave fields on temperature distribution in time and space. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 55, n. 13–14, p. 3800–3811, 1 jun. 2012.
- [27] FITZER, E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure & Applied Chemistry*, v. 67, n. 3, p. 473–506, 1995.
- [28] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- [29] ELETSKII, A. V et al. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Physics-Uspekhi*, v. 54, n. 3, p. 227–258, 31 mar. 2011.
- [30] RACCICHINI, R. et al. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, v. 14, n. 3, p. 271–279, 22 dez. 2014.
- [31] ZHANG, Y. et al. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 7, p. 073104, 2005.
- [32] DAS, S.; CHOI, W. Graphene Synthesis. In: *Graphene: Synthesis and Applications*. 1. ed. [s.l: s.n.]. p. 27–64.
- [33] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.
- [34] LIU, W. et al. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 1171–1185, 2014.
- [35] AMBROSI, A. et al. Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical reviews*, v. 114, n. 14, p. 7150–7188, 23 jul. 2014.
- [36] CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society reviews*, v. 43, n. 1, p. 381–398, 7 jan. 2014.
- [37] HERNANDEZ, Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, v. 3, n. 9, p. 563–568, set. 2008.
- [38] BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 149, p. 249–259, 1 jan. 1859.

- [39] STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.
- [40] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.
- [41] BONACCORSO, F. et al. Production and processing of graphene and 2D crystals. *Materials Today*, v. 15, n. 12, p. 564–589, dez. 2012.
- [42] 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, n. 1, 1 set. 2009.
- [43] SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, v. 02, n. 01, p. 58–63, 2014.
- [44] MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 24 ago. 2010.
- [45] ENG, A. Y. S. et al. Unusual Inherent Electrochemistry of Graphene Oxides Prepared Using Permanganate Oxidants. *Chemistry - A European Journal*, v. 19, n. 38, p. 12673–12683, 2013.
- [46] PEI, S. et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, 1 dez. 2018.
- [47] HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Saurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, v. 72, n. 4, p. 754–771, 1939.
- [48] SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 236, n. 1967, p. 327–340, 1969.
- [49] NAKAJIMA, T.; MABUCHI, A.; HAGIWARA, R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, v. 26, n. 3, p. 357–361, 1988.
- [50] NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, v. 32, n. 3, p. 469–475, jan. 1994.
- [51] HE, H. et al. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 51, p. 19954–19958, 1996.
- [52] LERF, A. et al. <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics*, v. 101–103, p. 857–862, 1997.

- [53] LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical B*, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.
- [54] HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, v. 287, n. 1–2, p. 53–56, 1998.
- [55] SZABÓ, T. et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 11, p. 2740–2749, 2006.
- [56] BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 45, p. 22328–22338, 16 nov. 2006.
- [57] WALLACE, G. G. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 2, p. 101–105, 2008.
- [58] DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society reviews*, v. 39, n. 1, p. 228–240, jan. 2010.
- [59] ZHOU, M. et al. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal*, v. 15, n. 25, p. 6116–6120, 15 jun. 2009.
- [60] CHEN, L. et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications*, v. 13, n. 2, p. 133–137, fev. 2011.
- [61] STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, jun. 2007
- [62] SHIN, H.-J. et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 12, p. 1987–1992, 23 jun. 2009.
- [63] GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, v. 1, n. 5, p. 403–408, ago. 2009.
- [64] WU, Z.-S. et al. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, v. 47, n. 2, p. 493–499, fev. 2009.
- [65] FAN, Z. et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, v. 48, n. 5, p. 1686–1689, abr. 2010.
- [66] FAN, X. et al. Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. *Advanced Materials*, v. 20, n. 23, p. 4490–4493, 2 dez. 2008.

- [67] BANKS, C. E. et al. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. *Chemical communications*, n. 7, p. 829–841, 21 fev. 2005.
- [68] KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Exploring the physicoelectrochemical properties of graphene. *Chemical communications*, v. 46, n. 47, p. 8986–8988, 21 dez. 2010.
- [69] YUAN, W. et al. The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet. *Scientific reports*, v. 3, p. 2248, jan. 2013.
- [70] PUMERA, M. et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, n. 9, p. 954–965, out. 2010.
- [71] TAN, C. et al. Reactivity of Monolayer Chemical Imperfections Studied Using Scanning Electrochemical Microscopy. *ACS nano*, v. 6, n. 4, p. 3070–3079, 2012.
- [72] CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, The Royal Society of Chemistry, 22 ago. 2010
- [73] SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. *Energy and Environmental Science*. The Royal Society of Chemistry, 29 abr. 2011.
- [74] YIN, Z. et al. Graphene-Based materials for solar cell applications. *Advanced Energy Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 1 jan. 2014.
- [75] ZHOU, X. et al. A review of graphene-based nanostructural materials for both catalyst supports and metal-free catalysts in PEM fuel cell oxygen reduction reactions, *Advanced Energy Materials*, 1301523, 3 jun. 2014.
- [76] ZHU, J. et al. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*, 3480–98, 2014.
- [77] JI, L. et al. Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage *Advanced Energy Materials* Wiley-VCH Verlag, 1502159, 24 ago. 2016.
- [78] LU, Y et al. Graphene-Based Nanomaterials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 1702469, 2018.
- [79] TSANG, C. H. A. et al. Graphene materials in green energy applications: Recent development and future perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109656, 1 mar. 2020.
- [80] CAI, W. et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide. *Science*, v. 321, n. 5897, p. 1815–1817, 26 set. 2008.

- [81] WANG, H.; DAI, H. Strongly coupled inorganic-nano-carbon hybrid materials for energy storage *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 3088–113, 11 mar. 2013.
- [82] WANG, H.; ROBINSON, J. T.; et al. Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 10, p. 3270–3271, 17 mar. 2010.
- [83] WANG, H.; CUI, L. F.; et al. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 40, p. 13978–13980, 13 out. 2010.
- [84] LIANG, Y. et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials*, v. 10, n. 10, p. 780–786, 7 ago. 2011.
- [85] LIANG, Y. et al. TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Nano Research*, v. 3, n. 10, p. 701–705, 21 set. 2010.
- [86] NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. *Nature*, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 11 out. 2012.
- [87] LIU, C. et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano letters*, v. 10, n. 12, p. 4863–8, 8 dez. 2010.
- [88] WANG, Y. et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 30, p. 13103–13107, 30 jul. 2009.
- [89] YOO, J. J. et al. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano letters*, v. 11, n. 4, p. 1423–7, 13 abr. 2011.
- [90] STOLLER, M. D. et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, v. 8, n. 10, p. 3498–502, out. 2008.
- [91] VIVEKCHAND, S. R. C. et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *Journal of Chemical Sciences*, v. 120, n. 1, p. 9–13, 9 mar. 2008.
- [92] LEMINE, A. S. et al. Graphene a promising electrode material for supercapacitors-A review. *International Journal of Energy Research*, v. 42, n. 14, p. 4284–4300, 1 nov. 2018.
- [93] BAKANDRITSOS, A. et al. Covalently functionalized graphene as a supercapacitor electrode material. *FlatChem*, v. 13, p. 25–33, 1 jan. 2019.
- [94] YANG, Z. et al. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review. *Carbon*, v. 141, p. 467–480, 1 jan. 2019.

- [95] POONAM et al. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, v. 21, p. 801–825, 1 fev. 2019.
- [96] TAMURA, N. et al. Capacity improvement of the carbon-based electrochemical capacitor by zigzag-edge introduced graphene. *Applied Surface Science*, v. 428, p. 986–989, 15 jan. 2018.
- [97] EL-KADY, M. F. et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, v. 335, n. 6074, p. 1326–1330, 2012.
- [98] SHAO, Y. et al. Graphene-based materials for flexible supercapacitors. *Chemical Society reviews*, v. 44, n. 11, p. 3639–65, 26 maio 2015.
- [99] ZHOU, Q. et al. Graphene-based electrochemical capacitors with integrated high-performance. *Materials Today Energy*, v. 6, p. 181–188, 1 dez. 2017.
- [100] ALHABEB, M. et al. High-density freestanding graphene/carbide-derived carbon film electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon*, v. 118, p. 642–649, 1 jul. 2017.
- [101] DAI, S. et al. A high-performance supercapacitor electrode based on N-doped porous graphene. *Journal of Power Sources*, v. 387, p. 43–48, 31 maio 2018.
- [102] TAN, Y. BIN; LEE, J.-M. Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 47, p. 14814, 2013.
- [103] WU, Z.-S. et al. Anchoring Hydrous RuO<sub>2</sub> on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Advanced Functional Materials*, v. 20, n. 20, p. 3595–3602, 22 out. 2010.
- [104] WANG, W. et al. Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors. *Scientific reports*, v. 4, n. ii, p. 4452, jan. 2014.
- [105] DENG, L. et al. RuO<sub>2</sub>/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, v. 248, p. 407–415, fev. 2014.
- [106] ZHANG, J. et al. A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 10, p. 4009, 2011.
- [107] LI, M.; HE, H. Nickel-foam-supported ruthenium oxide/graphene sandwich composite constructed via one-step electrodeposition route for high-performance aqueous supercapacitors. *Applied Surface Science*, v. 439, p. 612–622, 1 maio 2018.
- [108] GHASEMI, S.; HOSSEINZADEH, R.; JAFARI, M. MnO<sub>2</sub> nanoparticles decorated on electrophoretically deposited graphene nanosheets for high performance

supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 2, p. 1037–1046, 2015.

[109] HE, Y. M. et al. Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO<sub>2</sub> Composite Networks As Ultra light and Flexible Supercapacitor Electrodes. *ACS nano*, v. 7, n. 1, p. 174–182, 2013.

[110] GE, J. et al. Facile dip coating processed graphene/MnO<sub>2</sub> nanostructured sponges as high performance supercapacitor electrodes. *Nano Energy*, v. 2, n. 4, p. 505–513, 2013.

[111] WANG, L. et al. Polyaniline-assisted growth of MnO<sub>2</sub> ultrathin nanosheets on graphene and porous graphene for asymmetric supercapacitor with enhanced energy density. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 1–9, 15 fev. 2018.

[112] XIANG, C. C. et al. A reduced graphene oxide/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for supercapacitor electrode. *Journal of Power Sources*, v. 226, p. 65–70, 2013.

[113] UJJAIN, S. K.; SINGH, G.; SHARMA, R. K. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanoribbon for high performance Asymmetric Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 169, p. 276–282, 2015.

[114] LI, Q. et al. Electrocapacitive performance of graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid material prepared by a nanosheet assembly route. *Electrochimica Acta*, v. 119, p. 184–191, 2014.

[115] WANG, P. et al. Supported ultrafine ruthenium oxides with specific capacitance up to 1099 F g<sup>-1</sup> for a supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 194, p. 211–218, 10 mar. 2016.

[116] THANGAPPAN, R. et al. Facile synthesis of RuO<sub>2</sub> nanoparticles anchored on graphene nanosheets for high performance composite electrode for supercapacitor applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 121, p. 339–349, 1 out. 2018.

[117] KUMAR, K. Y. et al. Ruthenium oxide nanostring clusters anchored Graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors application. *Materials Research Bulletin*, v. 107, p. 347–354, 1 nov. 2018.

[118] CHO, S. et al. Bendable RuO<sub>2</sub>/graphene thin film for fully flexible supercapacitor electrodes with superior stability. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 725, p. 108–114, 25 nov. 2017.

[119] FU, M. et al. One-step preparation of one dimensional nickel ferrites/graphene composites for supercapacitor electrode with excellent cycling stability. *Journal of Power Sources*, v. 396, p. 41–48, 31 ago. 2018.

- [120] XU, X. et al. High-rate, flexible all-solid-state super-capacitor based on porous aerogel hybrids of MoS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 811, p. 96–104, 15 fev. 2018.
- [121] LIANG, D. et al. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 582, p. 236–240, jan. 2014.
- [122] LEE, J. S.; YOU, K. H.; PARK, C. B. Highly photoactive, low bandgap TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped by graphene. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, v. 24, n. 8, p. 1084–8, 21 fev. 2012.
- [123] ZHAO, Y. et al. Graphene-wrapped Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and reactant adsorption for high selective photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 226, p. 360–372, 15 jun. 2018.
- [124] HE, K. et al. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 228, 19-28, 15 jul. 2018.
- [125] SINGH, M. et al. Boron Doped Graphene Oxide with Enhanced Photocatalytic Activity for Organic Pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 4 jun. 2018.
- [126] KARAOLIA, P. et al. Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 810–824, 1 maio 2018.
- [127] PENG, Y. et al. Ruthenium Ion-Complexed Graphitic Carbon Nitride Nanosheets Supported on Reduced Graphene Oxide as High-Performance Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution. *ChemSusChem*, v. 11, n. 1, p. 130–136, 10 jan. 2018.
- [128] CHEN, Y. et al. Superior electrocatalysis for hydrogen evolution with crumpled graphene/tungsten disulfide/tungsten trioxide ternary nanohybrids. *Nano Energy*, v. 47, p. 66–73, 1 maio 2018.
- [129] ZHAO, B. et al. In-situ sulfuration synthesis of sandwiched spherical tin sulfide/sulfur-doped graphene composite with ultra-low sulfur content. *Journal of Power Sources*, v. 378, p. 81–89, 28 fev. 2018.
- [130] YAO, Y. et al. Unlocking the potential of graphene for water oxidation using an orbital hybridization strategy. *Energy & Environmental Science*, v. 11, n. 2, p. 407–416, 14 fev. 2018.



- [131] MOLINA-GARCÍA, M. A.; REES, N. V. Dual-doped graphene/perovskite bifunctional catalysts and the oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, v. 84, p. 65–70, 1 nov. 2017
- [132] MOLINA-GARCÍA, M. A.; REES, N. V. “Metal-free” electrocatalysis: Quaternary-doped graphene and the alkaline oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 553, p. 107–116, 5 mar. 2018.
- [133] HOSSAIN, M. N. et al. Electrochemical and FTIR spectroscopic study of CO<sub>2</sub> reduction at a nanostructured Cu/reduced graphene oxide thin film. *Electrochemistry Communications*, v. 82, p. 16–20, 1 set. 2017.
- [134] YUAN, J. et al. Cu/TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified nitrogen-doped graphene as a highly efficient catalyst for the selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to different alcohols. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 24, p. 334–340, 1 mar. 2018.
- [135] CHEN, D. et al. Fabrication of BiOI/graphene Hydrogel/FTO photoelectrode with 3D porous architecture for the enhanced photoelectrocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 233, p. 202–212, 5 out. 2018.
- [136] ZHANG, Y. et al. Combination of photoelectrocatalysis and adsorption for removal of bisphenol A over TiO<sub>2</sub>-graphene hydrogel with 3D network structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 221, p. 36–46, 1 fev. 2018.
- [137] MAHVELATI-SHAMSABADI, T.; GOHARSHADI, E. K. ZnS nanospheres/reduced graphene oxide photoanode for highly efficient solar water oxidation. *Solar Energy*, v. 161, p. 226–234, 1 fev. 2018.
- [138] ELBAKKAY, M. H. et al. S-TiO<sub>2</sub>/S-reduced graphene oxide for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, v. 439, p. 1088–1102, 1 maio 2018.
- [139] LU, YI et al. Hierarchical CdS/m-TiO<sub>2</sub>/G ternary photocatalyst for highly active visible light-induced hydrogen production from water splitting with high stability. *Nano Energy*, v. 47, p. 8–17, 1 maio 2018.
- [140] BAYAT, A.; SAIEVAR-IRANIZAD, E. Graphene quantum dots decorated rutile TiO<sub>2</sub> nanoflowers for water splitting application. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, n. 1, p. 306–310, jan. 2018.
- [141] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, p. 37–38, 1972.
- [142] HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. et al. Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, v. 2, n. 12, p. 1231, 2009.

- [143] XIE, G. et al. Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, v. 25, n. 28, p. 3820–39, 26 jul. 2013.
- [144] ZHANG, Y.; PAN, C. TiO<sub>2</sub>/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 8, p. 2622–2626, 7 dez. 2010.
- [145] STENGL, V. et al. TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chemistry Central journal*, v. 7, n. 1, p. 41, jan. 2013.
- [146] PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123–124, p. 241–256, jul. 2012.
- [147] MORALES-TORRES, S. et al. Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Surface Science*, v. 275, p. 361–368, jun. 2013.
- [148] PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. TiO<sub>2</sub>, surface modified TiO<sub>2</sub> and graphene oxide-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 17–23, maio 2013.
- [149] ZHANG, G. et al. Decomposition of acetaminophen in water by a gas phase dielectric barrier discharge plasma combined with TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposite: Mechanism and degradation pathway. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 719–729, 5 fev. 2017.
- [150] TAO, H. et al. Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen. *Applied Surface Science*, v. 324, p. 258–264, 1 jan. 2015.
- [151] JANG, H. et al. A glucose biosensor based on TiO<sub>2</sub>-graphene composite. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 38, p. 184–188, 2012.
- [152] WANG, K. et al. TiO<sub>2</sub>-decorated graphene nanohybrids for fabricating an amperometric acetylcholinesterase biosensor. *The Analyst*, v. 136, n. 16, p. 3349–54, 21 ago. 2011.
- [153] FAN, Y. et al. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite for electrochemical sensing of adenine and guanine. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 12, p. 4685–4690, abr. 2011.
- [154] ZHANG, X. et al. A green and facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 1, p. 811–815, jan. 2012.

- [155] CHENG, P. et al. TiO<sub>2</sub>–graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 3, p. 2224–2230, fev. 2012.
- [156] ZHANG, X.-Y. et al. Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 14, p. 2801, 2010.
- [157] LV, X.-J. et al. Hydrogen evolution from water using semiconductor nanoparticle/graphene composite photocatalysts without noble metals. *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 4, p. 1539–1546, 2012.
- [158] FAN, W. et al. Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *The Journal of Physical ...*, v. 115, p. 10694–10701, 2011.
- [159] YADAV, A. et al. Effect of graphene oxide loading on TiO<sub>2</sub>: Morphological, optical, interfacial charge dynamics-A combined experimental and theoretical study. *Carbon*, v. 143, p. 51–62, 1 mar. 2019.
- [160] TRASATTI, S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 15–16, p. 2377–2385, 3 maio 2000.
- [161] BEER, H. B. The Invention and Industrial Development of Metal Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 127, n. 8, p. 303C, 1980.
- [162] TRASATTI, S.; O'GRADY, W. E. Properties and applications of RuO<sub>2</sub>-based electrodes. In: GERISCHER, H.; TOBIAS, C. W. (Eds.). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. New York: Wiley-Interscience, 1981. p. 177–261.
- [163] TRASATTI S. Transition Metal Oxides: Versatile materials for electrocatalysis. In: LIPKOWSKY J, ROSS PN, editors. *The electrochemistry of novel materials*, Weirheim: VCH; 1994, p. 207–95.
- [164] TRASATTI S, LODI G. *Electrodes of conductive metallic oxides*. 1980.
- [165] TRASATTI S, LODI G. *Electrodes of conductive metallic oxides*. 1981.
- [166] ROYAEI, N.; SHAHRABI, T.; YAGHOUBINEZHAD, Y. The investigation of the electrocatalytic and corrosion behavior of a TiO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> anode modified by graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets via a sol–gel method. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, n. 19, p. 4957–4974, 1 out. 2018.
- [167] ROYAEI, N.; SHAHRABI, T.; YAGHOUBINEZHAD, Y. Optimization the selectivity property of graphene oxide modified dimensionally stable anode (DSA) produced by the sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 90, n. 3, p. 547–564, 20 mar. 2019.

- [168] BALAKRISHNAN, S.; KRISHNARAJ, C.; RAAJESHKRISHNA, C. R. Corrosion modeling of dimensional stable anode modified by graphene compounds through a response surface methodology. *Materials Research Express*, v. 6, n. 10, p. 105356, 31 maio 2019.
- [169] LENG, X. et al. One-pot hydrothermal synthesis of graphene–RuO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Materials Letters*, v. 166, p. 175–178, 2016.
- [170] SILVEIRA FIRMIANO, E. G. DA et al. Supercapacitor electrodes obtained by directly bonding 2D MoS<sub>2</sub> on reduced graphene oxide. *Advanced Energy Materials*, v. 4, n. 6, p. 1301380, 22 abr. 2014.
- [171] MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 24 ago. 2010.
- [172] CHING LAU, C. et al. Microwave Intensified Synthesis: Batch and Flow Chemistry. *Chemical Record*, v. 19, p. 172-187, 1 jan. 2019.
- [173] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: 2007.
- [174] WANG, Z. L. Transmission Electron Microscopy and Spectroscopy of Nanoparticles. In: *Characterization of Nanophase Materials*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. p. 37–80.
- [175] UTAH, U. DE. Electron microscopy tutorial. Disponível em: <<https://advanced-microscopy.utah.edu/education/electron-micro/>>. Acesso em: 21 fev. 2020.
- [176] CHAI, B. et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide/WO<sub>3</sub> nanoplates composites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, v. 120, p. 177–181, 2014.
- [177] NETHRAVATHI, C. et al. Graphite Oxide-Intercalated Anionic Clay and Its Decomposition to Graphene - Inorganic Material Nanocomposites. *Langmuir*, v. 24, n. 15, p. 8240–8244, 2008.
- [178] ECKMANN, A. et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, v. 12, n. 8, p. 3925–3930, 8 ago. 2012.
- [179] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 1 jul. 2007.
- [180] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 235–246, 1 abr. 2013.

- [181] FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- [182] KUDIN, K. N. et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano letters*, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2007.
- [183] COUZI, M. et al. A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited. *Carbon*, v. 107, p. 388–394, 1 out. 2016.
- [184] MORAES, F. C. et al. Coupled electronic and morphologic changes in graphene oxide upon electrochemical reduction. *Carbon*, v. 91, p. 11–19, 2015.
- [185] CANÇADO, L. G. et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 10 ago. 2011.
- [186] KING, A. A. K. et al. A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 19491, 18 maio 2016.
- [187] PERUMBILAVIL, S. et al. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Appl. Phys. Lett.*, v. 107, p. 051104, 2015.
- [188] JORIO, A. et al. Measuring disorder in graphene with the G and D bands. *physica status solidi (b)*, v. 247, n. 11–12, p. 2980–2982, 1 dez. 2010.
- [189] PAREDES, J. I. et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.
- [190] CHEN, W. et al. The preparation and application of a graphene-based hybrid flame retardant containing a long-chain phosphaphenanthrene. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 8759, 18 dez. 2017.
- [191] CHEN, C. M. et al. Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film. *Carbon*, v. 50, n. 2, p. 659–667, 1 fev. 2012.
- [192] CHENG, Y. et al. Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 1439, 3 dez. 2017.
- [193] CHUA, C. K. et al. Chemical Preparation of Graphene Materials Results in Extensive Unintentional Doping with Heteroatoms and Metals. *Chemistry - A European Journal*, v. 20, n. 48, p. 15760–15767, 24 nov. 2014.
- [194] NG, Y. H. et al. Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions. *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, p. 353–357, 2011.

- [195] ROGINSKAYA, Y. E. et al. On the character of solid solutions in ruthenium-titanium oxide anodes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 22, n. 1–2, p. 203–229, 1 jun. 1989.
- [196] KIM, J. Y. et al. In situ chemical synthesis of ruthenium oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for electrochemical capacitor applications. *Nanoscale*, v. 5, n. 15, p. 6804–6811, 11 jul. 2013.
- [197] BHARALI, P. et al. Capacitive behavior of amorphous and crystalline RuO<sub>2</sub> composite electrode fabricated by spark plasma sintering technique. *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 18, p. 7878–7881, 15 set. 2011.
- [198] ZHENG, J. P.; CYGAN, P. J.; JOW, T. R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 142, n. 8, p. 2699, 1 ago. 1995.
- [199] ZHENG, J. P.; JOW, T. R. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 142, n. 1, p. L6, 1 jan. 1995.
- [200] KUNDU, P. et al. Ultrafast Microwave-Assisted Route to Surfactant-Free Ultrafine Pt Nanoparticles on Graphene: Synergistic Co-reduction Mechanism and High Catalytic Activity. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 11, p. 2772–2780, 14 jun. 2011.
- [201] SEO, E. et al. Versatile double hydrophilic block copolymer: dual role as synthetic nanoreactor and ionic and electronic conduction layer for ruthenium oxide nanoparticle supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 23, p. 11598, 22 maio 2012.
- [202] WANG, G. et al. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 22, p. 8192–8195, jun. 2008.
- [203] PAYANDEH, J. et al. The crystal structure of a voltage-gated sodium channel. *Nature*, v. 475, n. 7356, p. 353–359, 21 jul. 2011.
- [204] LIU, Q. et al. A high rectification ratio nanofluidic diode induced by an “ion pool.” *RSC Advances*, v. 10, n. 13, p. 7377–7383, 18 fev. 2020.
- [205] XIAO, K. et al. Nanofluidic Ion Transport and Energy Conversion through Ultrathin Free-Standing Polymeric Carbon Nitride Membranes. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 57, n. 32, p. 10123–10126, 6 ago. 2018.
- [206] KIM, Y. T. et al. The Exterior of Single-Walled Carbon Nanotubes as a Millimeter-Long Cation-Preferring Nanochannel. *Chemistry of Materials*, v. 30, n. 15, p. 5184–5193, 14 ago. 2018.

- [207] LI, J. et al. High-performance current rectification in a molecular device with doped graphene electrodes. *Carbon*, v. 80, n. 1, p. 575–582, 1 dez. 2014.
- [208] MIANSARI, M.; FRIEND, J. R.; YEO, L. Y. Enhanced Ion Current Rectification in 2D Graphene-Based Nanofluidic Devices. *Advanced Science*, v. 2, n. 6, p. 1500062, 1 jun. 2015.
- [209] WANG, L. et al. Photo-switchable two-dimensional nanofluidic ionic diodes. 2017.
- [210] FEI, W. et al. Heterogeneous graphene oxide membrane for rectified ion transport. 2019.
- [211] SUN, Y. et al. A highly selective and recyclable NO-responsive nanochannel based on a spiroring opening–closing reaction strategy. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1–8, 1 dez. 2019.
- [212] ZHU, Z. et al. Ion/Molecule Transportation in Nanopores and Nanochannels: From Critical Principles to Diverse Functions *Journal of the American Chemical Society*, v 141, p. 8658-8660, 2019.
- [213] ZHANG, H. et al. Bio-inspired smart single asymmetric hourglass nanochannels for continuous shape and ion transport control. *Small*, v. 11, n. 7, p. 786–791, 18 fev. 2015.
- [214] LUM, K.; CHANDLER, D.; WEEKS, J. D. Hydrophobicity at small and large length scales. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 22, p. 4570–4577, 3 jun. 1999.
- [215] POWELL, M. R. et al. Electric-field-induced wetting and dewetting in single hydrophobic nanopores. *Nature Nanotechnology*, v. 6, n. 12, p. 798–802, 30 out. 2011.
- [216] SINGH, K. P.; KUMAR, M. Effect of nanochannel diameter and debye length on ion current rectification in a fluidic bipolar diode. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 46, p. 22917–22924, 24 nov. 2011.
- [217] HERNÁNDEZ-AINSA, S.; KEYSER, U. F. DNA origami nanopores: Developments, challenges and perspectives. *Nanoscale*, v 6, 14121-14132.
- [218] SCHROEDER, T. B. H. et al. An electric-eel-inspired soft power source from stacked hydrogels. *Nature*, v. 552, n. 7684, p. 214–218, 13 dez. 2017.
- [219] WEN, L. et al. Bioinspired smart gating of nanochannels toward photoelectric-conversion systems. *Advanced Materials*, v. 22, n. 9, p. 1021–1024, 5 mar. 2010.
- [220] ZHU, Y.; ZHAN, K.; HOU, X. Interface Design of Nanochannels for Energy Utilization. *ACS Nano*, v. 12, n. 2, p. 908–911, 27 fev. 2018

- [221] LOPES, M. C. Eletroquímica computacional - princípios e diretrizes para utilização. *Química Nova*, v. 36, n. 9, p. 1423–1429, 2013.
- [222] TEIXEIRA-DIAS, F. et al. Generalização do método do elementos finitos. In: ETEP (Ed.). *Método dos elementos finitos: Técnicas de simulação numérica em engenharia*. [s.l.: s.n.]. 2010.
- [223] SÁNCHEZ, C. A. A. Estudo de impacto usando elementos finitos e análise não linear. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.
- [224] PEIRO, J.; SHERWIN, S. Finite Difference, Finite Element and Finite Volume Methods for Partial Differential Equations. In: YIP, S. (Ed.). *Handbook of Materials Modeling*. [s.l.] Springer, 2005. p. 2415–2446.
- [225] GIACCHINI, B. Uma breve introdução ao Método dos Elementos Finitos. Disponível em: <[http://www.mat.ufmg.br/~rodney/notas\\_de\\_aula/elementos\\_finitos.pdf](http://www.mat.ufmg.br/~rodney/notas_de_aula/elementos_finitos.pdf)>. Acesso em: 13 out. 2016.
- [226] CAI, J. et al. Self-Assembled Gold Arrays That Allow Rectification by Nanoscale Selectivity *Angewandte Chemie - International Edition* Wiley-VCH Verlag, , 25 nov. 2019.
- [227] WEI, C.; BARD, A. J.; FELDBERG, S. W. Current Rectification at Quartz Nanopipet Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 69, n. 22, p. 4627–4633, 2002.
- [228] WOERMANN, D. Electrochemical transport properties of a cone-shaped nanopore: high and low electrical conductivity states depending on the sign of an applied electrical potential difference. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 9, p. 1853–1858, 16 abr. 2003.
- [229] TSENG, S. et al. Influences of Cone Angle and Surface Charge Density on the Ion Current Rectification Behavior of a Conical Nanopore. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 44, p. 25620–25627, 10 nov. 2016.
- [230] LAN, W. J. et al. Voltage-Rectified Current and Fluid Flow in Conical Nanopores. *Accounts of Chemical Research*, v. 49, n. 11, p. 2605–2613, 15 nov. 2016.
- [231] AI, Y. et al. Effects of Electroosmotic Flow on Ionic Current Rectification in Conical Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 9, p. 3883–3890, 11 mar. 2010.
- [232] WANG, J. et al. Theoretical simulation of the ion current rectification (ICR) in nano-pores based on the Poisson-Nernst-Planck (PNP) model. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 16, n. 1, p. 23–32, 7 jan. 2014.
- [233] LIN, D.-H. et al. Influence of electroosmotic flow on the ionic current rectification in a pH-regulated, conical nanopore. *Nanoscale*, v. 7, n. 33, p. 14023–14031, 13 ago. 2015.



[234] HSU, J.-P. et al. Ionic Current Rectification in a Conical Nanopore: Influences of Electroosmotic Flow and Type of Salt. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 8, p. 4576–4582, 2 mar. 2017.