

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

RODOLFO THIAGO FERREIRA

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE CONTÍNUA E DA APLICAÇÃO DE CORRENTE/POTENCIAL ALTERNADOS NO PREPARO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO E SUBSEQUENTE APLICAÇÃO NA FORMA DE COMPÓSITOS DE ARQUITETURA OG/ZnO.

PONTA GROSSA

2025

RODOLFO THIAGO FERREIRA

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE CONTÍNUA E DA APLICAÇÃO DE CORRENTE/POTENCIAL ALTERNADOS NO PREPARO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO E SUBSEQUENTE APLICAÇÃO NA FORMA DE COMPÓSITOS DE ARQUITETURA OG/ZnO.

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Doutor em Físico-Química .

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.
Coorientador: Prof. Dr. Lucas Stori de Lara.

PONTA GROSSA

2025

F383 Ferreira, Rodolfo Thiago
Investigação da influência da densidade de corrente contínua e da aplicação de corrente/potencial alternados no preparo de partículas de óxido de grafeno via esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso e subsequente aplicação na forma de compósitos de arquitetura OG/ZnO
/ Rodolfo Thiago Ferreira. Ponta Grossa, 2025.
104 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.
Coorientador: Prof. Dr. Lucas Stori de Lara.

1. Esfoliação eletroquímica. 2. Óxido de grafeno. 3. Corrente alternada. 4. Potencial alternado. 5. Óxido de zinco. I. Garcia, Jarem Raul. II. Lara, Lucas Stori de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

RODOLFO THIAGO FERREIRA

“INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE CONTÍNUA E DA APLICAÇÃO DE CORRENTE/POTENCIAL ALTERNADOS NO PREPARO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO E SUBSEQUENTE APLICAÇÃO NA FORMA DE COMPÓSITOS DE ARQUITETURA OG/ZnO.”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química em Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela banca examinadora:

Orientador:

Documento assinado digitalmente
 **JAREM RAUL GARCIA**
Data: 19/03/2025 15:58:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr Jarem Raul Garcia
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **EVERALDO CARLOS VENANCIO**
Data: 19/03/2025 20:40:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr Everaldo Carlos Venâncio
UFABC/SP

Documento assinado digitalmente
 **FABIO RUIZ SIMOES**
Data: 20/03/2025 15:56:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr Fábio Ruiz Simões
UNIFESP/SP

Documento assinado digitalmente
 **MAURO CHIERICI LOPES**
Data: 20/03/2025 17:25:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr Mauro Chierici Lopes
UNICENTRO/PR

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO RICARDO DE LAZARO**
Data: 20/03/2025 18:56:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr Sérgio Ricardo de Lázaro
UEPG/PR

Dedico o presente trabalho ao Sagrado Coração de São José, ao Imaculado Coração da Virgem Maria e ao Sagrado Coração de Nosso Senhor Jesus Cristo. Para maior Glória de Deus e a Salvação de todas as Almas. Amém.

AGRADECIMENTOS

Glorifico à Santíssima Trindade, Deus Uno e Trino, Pai, Filho e Espírito Santo, por ter-me criado e conduzido pelos caminhos de sua inefável Providência até encontrá-Lo. Pois Ele é o “Caminho a Verdade e a Vida”, a última e absoluta Verdade.

Adoro-O, no Espírito, em todos os sacrários da Terra, Jesus Eucarístico, Filho do Deus Altíssimo, unigênito do Pai e presença real de Deus nesse mundo corrompido. Amo a Santa Igreja Católica Apostólica Romana, único caminho Salvífico, Luz dos Homens e místico Ventre Puríssimo e Virginal da Santíssima Sempre Virgem Maria, *Theotókos*.

Louvo a Deus pela família que recebi de presente, minha doce e amabilíssima Cruz. Caminho perfeito de salvífica Santificação; Louvo a Deus pela Instituição de Ensino Superior UEPG, pois me gestou, por graça de Deus, em seu coração por mais de 16 anos; Louvo a Deus pelo meu orientador Jarem R. Garcia, pois Deus me tornou seu filho adotivo na ciência pela mesma quantia de anos. Se aprendi algo, aprendi dele. Louvo a Deus pelos órgãos de fomento CNPQ e CAPES a quem Deus deu a graça de financiarem os custos de vida e a viabilização técnica para que as Almas aumentassem o Dom da Ciência em nossa Sagrada Nação, a Terra de Vera Cruz; Louvo a Deus por todos os irmãos de armas que conheci nas trincheiras da fronteira do conhecimento científico. Que o Senhor os tenha eternamente.

Louvo a Deus pelo Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, ao qual Deus deu a graça de formar-me a Alma para que eu frutificasse, para Deus, na vida pós-acadêmica, na verdadeira busca da Real Sabedoria, fim último de todo o Cientista.

Louvo a Deus por todos os que lerem este *simples e miserável trabalho*, e rogo que o mesmo, por graça de Deus, na Força do Espírito e no Nome poderoso de Jesus, ao qual todo joelho deve dobrar-se no Céu, na terra e abaixo dela, possa lhes ser útil para a Vida Eterna e terrena, principalmente, em seus problemas. Por Jesus Cristo Vosso Filho e Senhor Nosso que é Deus convosco vive e reina pelos séculos dos séculos. Amém. Pela Chama de Amor do Imaculado Coração, que a Virgem Maria, Mãe de Deus e nossa, use, como lhe aprouver, o presente documento. PCSNA. So Deo.

*“¹No princípio já existia a Palavra
e a Palavra se dirigia a Deus
e a Palavra era Deus.
²Esta, no princípio, se dirigia a Deus.
³Tudo existiu por meio dela,
e sem ela nada existiu de tudo que existe.
⁴Nela havia vida,
e a vida era a luz dos homens.
⁵A luz brilhou nas trevas,
e as trevas não a compreenderam.”*

Jo 1,1-5

*“⁹A luz verdadeira que ilumina todo homem
estava vindo ao mundo.
¹⁰Estava no mundo, o mundo existiu por ela,
e o mundo não a reconheceu.
¹¹Veio aos seus,
e os seus não a acolheram.
¹²Mas aos que a receberam
os tornou capazes de ser filhos de Deus...”*

Jo 1,9-12

*“⁷Eis que chega entre nuvens e
todos os olhos o verão,
até mesmo os que o transpassaram;
e todas as tribos da terra
baterão no peito por causa dele.
Assim é, amém.”*

⁸Eu sou o Alfa e o Ômega, diz o senhor Deus, “Aquele-que-é, Aquele-que-era e Aquele-que-vem”, o Todo-poderoso.”

Ap 1,7-8

RESUMO

O presente trabalho buscou, através de uma nova concepção teórica de mecanismo, contribuir com a interpretação dos efeitos associados a técnica de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso. Para tal, observaram-se: a influência da densidade de corrente no sistema, a oscilação do sinal de potencial/corrente e seus efeitos na esfoliação eletroquímica com respeito a produção mássica visando a escalabilidade industrial e, por fim, o uso do material grafênico preparado para aplicação fotocatalítica frente ao corante preto reativo-5 sob a forma do compósito óxido de grafeno/óxido de zinco (OG/ZnO) sob iluminação de lâmpadas: LED e filamento incandescente de tungstênio (W). Desta forma, propõe-se a densidade de corrente como um possível parâmetro indireto da qualidade do material obtido, pois, através dela, modularam-se propriedades que vão desde nanopartículas contendo pontos quânticos de carbono até óxido de grafeno de poucas camadas. Com respeito a esfoliação eletroquímica em potencial/correntes alternados, observou-se a ocorrência da formação do produto de esfoliação bem como uma promissora escalabilidade da industrial (com produção superior a $\sim 20 \text{ kg mês}^{-1}$) para o método de esfoliação eletroquímica, em especial, sob a forma da técnica de esfoliação eletroquímica aquosa em potencial alternado. Por fim, a partir do produto de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso, foram preparados compósitos (sinteticamente modulados em seus *band gap* para diferentes regiões do espectro visível) em variadas proporções de $\gamma\text{OG/ZnO}_x$ que apresentaram atividade fotocatalítica ($_{98\%}\text{OG/ZnO}_{2\%}$, *band gap* = 2,25 eV) frente ao corante preto reativo-5 com remoção do carbono orgânico total num tempo de 120 min de: LED = 84%, W = 39% contra 94% do controle ZnO. Portanto, buscando-se o controle do processo de preparo das partículas de grafênicas, tem-se uma boa versatilidade em suas aplicações.

Palavras-chaves: esfoliação eletroquímica AC, grafeno, OG/ZnO.

ABSTRACT

The present work sought, through a new theoretical conception of the mechanism, to contribute to the interpretation of the effects associated with the anodic electrochemical exfoliation technique in aqueous media. To this end, the following were observed: the influence of current density in the system, the oscillation of the potential/current signal and its effects on electrochemical exfoliation with respect to mass production aiming at industrial scalability and, finally, the use of prepared graphene material for photocatalytic application against reactive black dye-5 in the form of graphene oxide/zinc oxide (OG/ZnO) composite under LED lamp lighting and incandescent tungsten filament (W). In this way, current density is proposed as a possible indirect parameter of the quality of the material obtained, since, through it, properties ranging from nanoparticles containing carbon quantum dots to few-layer graphene oxide were modulated. Regarding electrochemical exfoliation in potential/alternating currents, the occurrence of the formation of the exfoliation product was observed as well as a promising industrial scalability (with production greater than $\sim 20 \text{ kg month}^{-1}$) for the electrochemical exfoliation method, in particular, in the form of the aqueous electrochemical exfoliation technique at alternating potential. Finally, from the anodic electrochemical exfoliation product in aqueous medium, composites were prepared (synthetically modulated in their band gaps for different regions of the visible spectrum) in varying proportions of $\gamma\text{OG/ZnO}_x$ that showed photocatalytic activity ($_{98\%}\text{OG/ZnO}_{2\%}$, *band gap* = 2.25 eV) compared to the reactive black dye-5 with removal of total organic carbon in a time of 120 min: LED = 84%, W = 39% against 94% of the ZnO control. Therefore, seeking to control the preparation process of graphenic particles, there is good versatility in their applications.

Keywords: AC electrochemical exfoliation, graphene, GO/ZnO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura lamelar do grafeno funcionalizado quimicamente com grupos álcoois e epóxidos, denominado de óxido de grafeno.....	21
Figura 2 –	Exemplo da representação de uma proposta de mecanismo de esfoliação eletroquímica por intercalação mecânica	22
Figura 3 –	Representação do efeito de blindagem proveniente do aumento da tensão superficial, função do aumento da voltagem, para o processo de esfoliação eletroquímica anódica. (a) curva de densidade mássica obtida por cálculos de dinâmica molecular para uma situação sem aplicação de campo elétrico e sua representação esquemática em termos de dupla camada elétrica; (b) curva de densidade mássica obtida por cálculos de dinâmica molecular para uma situação com aplicação de campo elétrico e sua representação esquemática em termos de dupla camada elétrica, agora blindada	26
Figura 4 –	(a) Gráfico de tensão superficial (γ mN m ⁻¹) por tensão elétrica (V) para as superfícies: G/4 (em preto, grafita), G/3_GO/1 (em azul, grafita com 1 camada oxidada), G/2_GO/2 (em marron, grafita com 2 camadas oxidadas), G/1_GO/3 (em verde, grafita com 3 camadas oxidadas), GO/4 (em vermelho, grafita com 4 camadas oxidadas). (b) voltametria do ângulo de contato, obtido por medida indireta, para uma gota de 1,2- diclorobenzedo em superfície de grafita pirolítica altamente orientada versus potencial elétrico (vs. Ag ⁺ /AgCl/Cl ⁻) apresentando regiões 1 e 2	28
Figura 5 –	Representação do processo de hidrofilição da superfície eletródica para esfoliação eletroquímica anódica	31
Figura 6 –	Representação do processo de deslocamento basal da superfície eletródica para esfoliação eletroquímica anódica.....	31
Figura 7 –	Representação do processo de intercalação do eletrólito pela	

	aplicação de potencial elétrico e subsequente enfraquecimento da interação π -stacking	32
Figura 8 –	Representação do processo de esfoliação eletroquímica aquosa anódica monolamelar para um grão de grafita	33
Figura 9 –	Imagem da célula eletroquímica contendo os produtos resultantes do processo de esfoliação eletroquímica em meio a DMF.....	38
Figura 10 –	Imagem da célula eletroquímica contendo os produtos resultantes do processo de esfoliação eletroquímica em meio a DMF dentro da câmara UV exibindo luminescência: (a) Célula em luz branca, (b) Célula em ausência de luz, (c) Célula em presença de radiação UV e (d) imagem (c) tratada para melhorar a qualidade de visualização da luminescência	39
Figura 11 –	Cronoamperogramas para: 0,22371 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 2,2371 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 11,1850 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 22,3710 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 111,850 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 223,71 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 335,57 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 1.118,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 2.237,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em NaF 0,010 mol L ⁻¹	41
Figura 12 –	Imagens de MEV para superfícies equivalentes a: (a) eletrodo não esfoliado, eletrodos esfoliados em (b) 22,3710 $\mu\text{A cm}^{-2}$, (c) 111,850 $\mu\text{A cm}^{-2}$, (d) 223,71 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e (e) 335,57 $\mu\text{A cm}^{-2}$	42
Figura 13 –	a) Imagem de FEG em 500x da superfície eletródica esfoliada durante 60 s apresentando a formação de poros no eletrodo; b) Imagem de FEG magnificadas em 4 kx da superfície eletródica esfoliada durante 60 s apresentando indícios de formação de poros; c) Imagem de FEG magnificadas em 4 kx da superfície eletródica esfoliada durante 3000 s apresentando a formação de poros e canais	44
Figura 14 –	Representação esquemática da formação de poros e canais para superfície eletródica de grafita via ação radicalar na esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso	45

Figura 15 – Gráfico do diâmetro médio (μm) de partícula, estimado via EDL, em função da densidade de corrente (mA cm^{-2})	47
Figura 16 – Imagens de MEEC das partículas preparadas na condição $223,71 \mu\text{A cm}^{-2}$: a) 80 kV, b) MET 2,5 kx e c) 10 kx.....	48
Figura 17 – Imagem de MEEC magnificada em 1 kx do produto de esfoliação sob condições anódicas de preparo a 8,00 V e $0,104 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ em célula de dois eletrodos.....	49
Figura 18 – Espectroscopia Raman para as diferentes condições de síntese: $0,22371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha preta); $2,2371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha vermelha); $11,1850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha verde); $22,3710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha ciano); $111,850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta); $223,710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha amarelo escuro); $335,570 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha laranja); $1.118,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha cinza)	50
Figura 19 – Gráfico da relação D/G vs. j para os dados da tabela 2 apresentando o perfil de decaimento do grau de defeitos como função da densidade de corrente	51
Figura 20 – Espectros de UV-Vis para as diferentes densidades de corrente: NaF $0,010 \text{ mol L}^{-1}$; $0,22371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha vermelha); $2,2371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha azul claro); $11,1850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha verde); $22,3710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha ciano); $111,850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta); $223,710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha laranja claro); $335,570 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha amarelo-escuro); $1.118,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha cinza) e $2.237,10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta claro)	52
Figura 21 – Espectros de luminescência para as diferentes densidades de corrente: NaF $0,010 \text{ mol L}^{-1}$; $0,22371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha vermelha); $2,2371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha azul-claro); $11,1850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha verde); $22,3710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha ciano); $111,850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta); $223,710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha laranja claro); $335,570 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha amarela escura); $1.118,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha cinza) e $2.237,10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta claro)	53

Figura 22 - Gráfico da intensidade de luminescência vs. j apresentando o perfil de decaimento da intensidade como função da densidade de corrente	54
Figura 23 – Comparativo entre comprimento de onda emissão com λ_{Ex} e concentração relativa de partículas de óxido de grafeno: (a) Comprimento de onda de emissão em função das diferentes energias de excitação para a amostra preparada a $22,3710 \mu A cm^{-2}$ (condição branda de preparo, elevado grau de oxidação e tamanho nanométrico) (b) variação da intensidade de luminescência com a concentração (V/V)	55
Figura 24 – Comparação entre os diferentes tipos de dependência da densidade de corrente: (a) luminescência, (b) grau de defeito D/G e (c) diâmetro médio de partículas	56
Figura 25 – Sinal alternado na amplitude de $\pm 0,50$ mA em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaF: (a) demonstração da forma do sinal oscilante em menor escala, (b) forma da onda no tempo de síntese total e (c) amostra de óxido de grafeno preparado via corrente alternada	61
Figura 26 – Forma da onda retornada pelo sistema eletroquímico utilizada para esfoliação eletroquímica em potencial alternado	63
Figura 27 – Imagem dos produtos preparados nas frações: nanoparticuladas (dispersão castanho claro) e microparticulas (dispersão negra) a EEPA com $f= 15$ Hz e EEPA com $f= 1$ Hz.....	64
Figura 28 – Espectro Raman: a) EEPA com $f= 15$ Hz ($D/G= 2,60$), b) EEPA com $f= 1$ Hz ($D/G= 0,08$), c) grafite ($D/G= 0,87$) e d) óxido de grafeno ($D/G= 3,51$)	65
Figura 29 – Estrutura química do corante preto reativo-5	70
Figura 30 – Espectro Raman para o ZnO apresentando suas principais bandas em: 98 cm^{-1} E_2 (Low), 207 cm^{-1} $2E_2$ (Low), 329 cm^{-1} E_2 (High)- E_2 (Low), 381 cm^{-1} A_1 (TO), 439 cm^{-1} E_2 (High), 537 cm^{-1} B_1 (High) e 580 cm^{-1} E_1 (Low)	73

Figura 31 – Espectro Raman para o OG apresentando suas principais bandas em: D 1.345 cm^{-1} , G 1.590 cm^{-1} e 2D 2.690 cm^{-1}	74
Figura 32 – Espectro Raman para o óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado, ZnO e compósito OG/ZnO	75
Figura 33 – Difratometria de Raios-X apresentando os picos característicos de cada material: OG, ZnO e OG/ZnO	76
Figura 34 – Imagens de MEEC para amostras de óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado sob condições de polarização anódica: (a) OG 1kx, (b) OG 10kx e (c) OG 50kx.....	77
Figura 35 – Imagens de MEEC para amostras de óxido de zinco sintetizado: (a) ZnO 10kx, (b) ZnO 25kx e (c) ZnO 100kx	78
Figura 36 – Imagens de MEEC para amostras do compósito $_{80\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{20\%}$. (a) 2kx, (b) 6kx e (c) 12kx.....	79
Figura 37 – Imagens de MEEC com EED para : (a) $_{99\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{1\%}$ 2,5 kx, (b) $_{50\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{50\%}$ 12,5kx e (c) $_{2\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$ 2kx	80
Figura 38 – Gráficos de Kubelka-Munk com valores de <i>band gap</i> para: (a) comparativo entre os diferentes materiais, (b) OG = 2,53eV, (c) ZnO = 3,20 eV, (d) $_{98\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{2\%}$ = 2,25 eV e (e) $_{2\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$ = 3,10 eV .	82
Figura 39 – Comparação entre as energias das cores na região visível (a) com o comportamento do <i>band gap</i> ótico experimental (b) para a série de compósitos $_{x\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{y\%}$	83
Figura 40 – Estudos da atividade fotocatalítica para os compósitos $_{y\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{x\%}$: (a) estabilidade para o corante preto reativo-5 frente as lâmpadas LED e W, (b) estudo de adsorção de corante para os compósitos: ZnO, $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ e $_{2\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{98\%}$, (c) exemplo para $_{2\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{98\%}$ do efeito de fotocatalise no cromóforo $\lambda = 598\text{ nm}$, (d) C/C_0 para o corante e ZnO em luz W e LED, (e) C/C_0 para ZnO e $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ em luz W e LED e (f) remoção do carbono total orgânico em $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ em luz W e LED	85

Figura 41 – Exemplos de perfis espectrais para lâmpadas do tipo W e LED.....	87
Figura 42 – Comparação entre o percentual de remoção do corante preto reativo-5 (a) frente aos diferentes compósitos sob luz W e LED e seus respectivos <i>band gap</i> (b)	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores de grau de defeitos (D/G) e grau de grafenização da superfície eletródica.....	46
Tabela 2 –	Valores de carga, grau de defeitos (D/G) e grau de grafenização das partículas preparadas como função de j	51
Tabela 3 –	Método de produção, qualidade (D/G) do material grafênico, massa (g h^{-1}) e volume mensal (supondo 22 dias úteis em operação de 8 horas diárias). Para massa inicial de 1,0 g de grafite ou análoga em outras técnicas.....	66
Tabela 4 –	Planos hkl afetados pelo crescimento sobre a superfície de óxido de grafeno com seus respectivos deslocamentos para menores valores com relação a 2Θ PDF 36-1451.....	76
Tabela 5 –	Abundâncias atômicas dos elementos para as proporções 99%OG/ZnO _{1%} , 50%OG/ZnO _{50%} e 2%OG/ZnO _{98%}	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bulk - Seio da solução.

Band gap – Banda lacuna.

CA – Corrente alternada.

C_E - Contra-eletrodo.

DMF – Dimetilformamida.

dGF – Grafeno dopado.

E_w - Eletrodo de trabalho.

EDL – Espalhamento dinâmico de luz.

EECA – Esfoliação eletroquímica em corrente alternada.

EEPA – Esfoliação eletroquímica em potencial alternado.

EED - Espalhamento eletrônico difuso.

GF – Grafeno.

j – Densidade de corrente.

MEEA – Mecanismo de esfoliação eletroquímica anódico.

MEEC – Mecanismo de esfoliação eletroquímica catódico.

MEC – Microscopia por emissão de campo.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

MEM – Mecanismo de expansão mecânica.

MOE – Mecanismo de exfoliação eletródica.

OG – Óxido de grafeno.

OG_r - Óxido de grafeno reduzido.

OG_{pc} – Óxido de grafeno de poucas camadas.

Raman – Espectroscopia de espalhamento Raman.

R_E – Eletrodo de referência.

TEM – Teoria da expansão mecânica.

TOE – Teoria da oxidação eletródica.

W – Lâmpada de Tungstênio.

ZnO – óxido de Zinco.

π-Stacking – Empilhamento de ligações π.

SUMÁRIO

	APRESENTAÇÃO	19
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1	INTRODUÇÃO: MECANISMOS DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA E SUAS IMPLICAÇÕES TEÓRICO-EXPERIMENTAIS.....	20
1.2	OBJETIVOS GERAIS	34
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1	INTRODUÇÃO.....	35
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.3.1	A prova de conceito para a ação predominantemente radicalar no mecanismo de esfoliação eletroquímica	35
2.3.2	O controle do processo de esfoliação eletroquímica	36
2.3.3	Caracterização dos produtos de esfoliação	36
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: O ESTUDO DO EFEITO DA MODULAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (i) COMO AGENTE CONTROLADOR DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO.....	37
2.4.1	Uma prova de conceito para a ação radicalar no processo de esfoliação.....	37
2.4.2	O controle do processo de esfoliação eletroquímica	40
2.4.2.1	A superfície eletródica	40
2.4.2.2	O produto de esfoliação	46
2.5	CONCLUSÃO PARCIAL	58
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59
3.1	INTRODUÇÃO	59
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS	59

3.3.1	Estudo de esfoliação eletroquímica em corrente alternada (EECA)	59
3.3.2	Estudo de esfoliação eletroquímica em potencial alternado (EEPA)	60
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: INFLUÊNCIA DA CORRENTE/POTENCIAL ALTERNADOS NA VELOCIDADE DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS GRAFÊNICOS PREPARADOS VIA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO.....	60
3.4.1	Investigação do processo de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso via corrente alternada (EECA)	60
3.4.2	Investigação do efeito que a forma da onda, em termos do potencial, exerce sobre o processo de esfoliação eletroquímica para potencial alternado (EEPA)	61
3.4.3	Comparação das capacidades de produção de materiais grafênicos por diferentes métodos de preparo	66
3.5	CONCLUSÃO PARCIAL	69
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	70
4.1	INTRODUÇÃO	70
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	70
4.3	MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.3.1	Preparação do OG	71
4.3.2	Preparação do ZnO	71
4.3.3	Preparação do compósito OG/ZnO	71
4.3.4	Estudo de adsorção frente ao corante preto reativo-5	72
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS FORMADOS POR ÓXIDO DE GRAFENO ELETROQUIMICAMENTE ESFOLIADO E ÓXIDO DE ZINCO (OG/ZNO) COMO POSSÍVEL FOTOCATALISADOR FRENTE A LUZ VISÍVEL EMITIDA POR LED E LÂMPADA INCANDESCENTE.....	73
4.4.1	Caracterização dos materiais OG, ZnO e dos compósitos γ OG/ZnO _x ...	73
4.4.2	Determinação do <i>band gap</i> ótico dos materiais OG, ZnO e γ OG/ZnO _x ..	81

4.4.3	Investigação da atividade fotocatalítica dos compósitos GO/ZnO frente ao corante preto reativo-5	84
4.5	CONCLUSÃO PARCIAL	89
5	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	91
	REFERÊNCIAS	93

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho situa-se na área de métodos de obtenção de materiais grafênicos, mais especificamente, esfoliação eletroquímica. Os materiais grafênicos compreendem, de algum modo, derivações do grafeno e possuem variada disposição de arquitetura a nível atômico.¹⁹

O estudo do método de esfoliação eletroquímica, como forma alternativa de preparo de materiais grafênicos, tem por intensão a investigação de várias técnicas (corrente/potencial contínuo ou alternado, por exemplo) e suas variáveis, objetivando melhorar, por exemplo: o controle da arquitetura estrutural, modificações químicas *in situ* e escalabilidade industrial.

No entanto, o método de esfoliação eletroquímica ainda carece de teorias sólidas que contribuam com seu aperfeiçoamento experimental. Tais limitações podem ser testadas contra a seguinte constatação empírica: **“Na esfoliação eletroquímica anódica de corrente contínua em meio aquoso, o contra-eletrodo de carbono não é consumido.”** As propostas de mecanismos vigentes falham ao tentar explicar tal fenômeno. E, contribuir com o aperfeiçoamento da área neste sentido, foi a principal motivação do presente trabalho e de anteriores.

No capítulo primeiro, serão abordados os assuntos pertinentes à limitações teóricas e práticas das técnicas, resumidamente, e suas consequências experimentais.

No capítulo segundo, tratar-se-á de uma prova de conceito; a descrição de uma importante variável do sistema, a densidade de corrente, bem como seus efeitos no material derivado do processo de esfoliação e, por fim, da esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternados e sua escalabilidade industrial.

No capítulo terceiro, apresentar-se-á a síntese de um material fotoativo baseado em OG/ZnO e sua aplicação na fotodegradação do corante preto reativo-5, a partir de uma condição de preparo previamente determinada.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO: MECANISMOS DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA E SUAS IMPLICAÇÕES TEÓRICO-EXPERIMENTAIS.

Atualmente, um dos maiores entraves associados a possíveis aplicações tecnológicas de materiais grafênicos está relacionado a cinética(1,2) de formação de tais estruturas. Neste sentido, alternativas ao método de esfoliação mecânica(3) (*peeling off*) têm sido desenvolvidas.(4–12) Desta forma, destaca-se na literatura como procedimento de fácil escalonamento industrial, técnicas que se baseiam em esfoliação eletroquímica de eletrodos de grafita.(13–27) No entanto, a esfoliação eletroquímica ainda carece de teorias sólidas que contribuam com seu aperfeiçoamento experimental. Tais limitações podem ser testadas contra a seguinte constatação empírica: **“Na esfoliação eletroquímica anódica de corrente contínua em meio aquoso, o contra-eletrodo de carbono não é consumido.”**

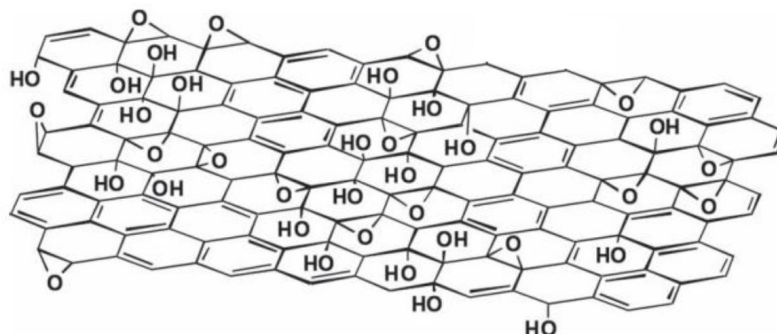
Deste modo, como o mecanismo de esfoliação presente na literatura, em especial, em meio anódico, se deve ao processo de intercalação, logo, seria esperado que no contra-eletrodo, em virtude da grande geração de $H_{2(g)}$ e $H_{2(diss.)}$, ocorresse a intercalação e subsequente esfoliação da matriz grafítica em virtude da pequena dimensão da molécula de hidrogênio (74 pm). Uma situação análoga poderia ser esperada pelo uso de um sal de sódio como o caso do NaF (Na= 116 pm). O sódio possui um diminuto raio iônico e, portanto, deveria gerar um processo mínimo de esfoliação no contra-eletrodo uma vez que o distanciamento interlamelar da grafita (334 pm) pode ser, aproximadamente, até 3 vezes maior. No entanto, o processo de esfoliação do anodo de carbono polarizado negativamente não é observado em uma esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso. Portanto, os mecanismos disponíveis na atualidade são limitados ao tentar explicar tais fenômenos em esfoliação eletroquímica anódica. Foi devido a este entrave no entendimento do mecanismo de esfoliação eletroquímica em corrente contínua, que houve a motivação para o presente trabalho e anterior(28).

Devido as propriedades de: força mecânica, mobilidade de portadores de carga, transmitância ótica, luminescência, baixa densidade e elevada área superficial,

os materiais grafênicos têm sido extensivamente estudados na literatura.¹ (4,29–41) Em tal classificação destacam-se: grafeno (GF), grafeno dopado (dGF), óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGr) e óxido de grafeno de poucas camadas (OGpc).(4,29–32,34–41) No entanto, a qualidade e quantidade são os principais desafios ao escalonamento das técnicas que visam o preparo de materiais grafênicos. (1,42,43)

Diversas pesquisas(1,11,12,14,16,17,20–27,42–48) descrevem a possibilidade de esfoliação da grafita² para produzir dispersões aquosas de materiais grafênicos.³ O produto resultante da esfoliação consiste em folhas próximas a definição ideal de grafeno (estrutura de espessura monoatômica de átomos de carbono), porém, quimicamente funcionalizadas (Figura 1) com grupos tais como: hidroxilas, carboxilatos, epóxidos, os quais levam a estabilização de tais partículas em água.(34,35,49)

Figura 1 – Estrutura lamelar do grafeno funcionalizado quimicamente com grupos álcoois e epóxidos, denominado de óxido de grafeno.



FONTE: Adaptado de HUANG/ (35).

No entanto, tal processo de funcionalização resulta na quebra da hiperconjugação presente na rede de átomos de carbono o que leva a formação de óxido de grafeno. Como consequência direta de tal efeito colateral, o óxido de grafeno torna-se, na maioria das vezes, um isolante elétrico. Porém, características novas

¹ Atualmente (05/09/2024), existem 430.752 resultados com a palavra “graphene” no Portal de periódicos CAPES e 2.290.000 resultados no Google acadêmico.

² O termo adequado é “grafita” e não “grafite”, pois, o primeiro refere-se a um tipo de alótropo de carbono e o segundo termo a uma forma de arte.

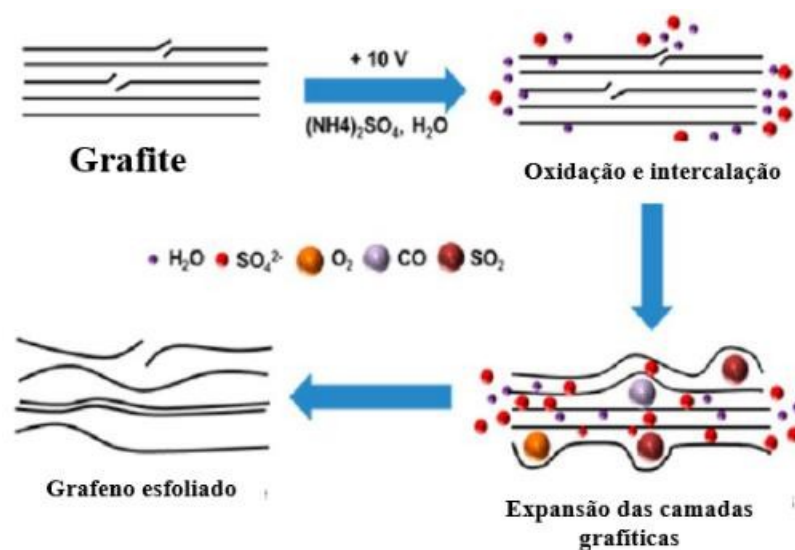
³ A razão pela qual ainda está sendo utilizado o termo “grafênico” no texto, deve-se a pluralidade de materiais com diferentes graus de grafenização (a separação entre lamelas adjacentes) que cada técnica é capaz de produzir.

como maior estabilidade química e fácil dispersabilidade em meio aquoso surgem desse efeito de funcionalização indesejado. Apesar dos defeitos serem passivos de remoção via redução, alguma população pode permanecer após a reação.(34,35,50)

O método de esfoliação eletroquímica, embora seja considerado como técnica promissora para o preparo de partículas grafênicas, ainda apresenta inúmeras dificuldades de ordem conceitual⁴ e prática⁵. Por exemplo, uma importante constatação, é a de que o controle da arquitetura dos materiais obtidos é dificultado pela distribuição estatística que pertence a natureza do processo de esfoliação.(18)

Na tentativa de contornar tais dificuldades conceituais e práticas, a literatura apresenta uma proposta de mecanismo, de caráter predominantemente mecânico com a formação de supostos “compostos de intercalação”, necessários para o processo de esfoliação eletroquímica. Tal proposta baseia-se na intercalação de espécies iônicas (ou não) no interior das camadas grafíticas do eletrodo, seguida de sua decomposição (ou formação de compostos de intercalação estáveis), resultando na esfoliação eletródica por formação de cavidades (ou não) e subsequente expansão gasosa (caso o intercalante possa decompor-se) internamente à estrutura grafítica do material (Figura 2).

Figura 2 – Exemplo da representação de uma proposta de mecanismo de esfoliação eletroquímica por intercalação mecânica.



FONTE: Adaptado de Parvez/ (12).

⁴ Em geral, o material resultante constitui-se de um pó. Isso pode dificultar o processo de aplicação em determinadas situações como, por exemplo, a formação de filmes puros (sem uso de ligantes).

⁵ As propriedades do produto de esfoliação dependem do meio reacional utilizado e das condições de preparo. Além disso, a cinética reacional é um sério problema em tais sistemas.

Nessa proposta, assume-se a possibilidade de eletrólise de água durante o processo de esfoliação. Esse fato, em tese, ajudaria no processo de formação de compostos de intercalação devido a ação de radical nas camadas gráficas.

Essa proposta de mecanismo, denominada doravante de mecanismo de expansão mecânica (MEM), apresenta dificuldades conceituais e, principalmente, inflige sérias limitações ao pensamento de novos experimentos.

A respeito das limitações conceituais pode-se destacar: a ausência da descrição da interface eletrodo-solução para os sistemas estudados em termos eletroquímicos (pois, a maioria dos artigos dificilmente discute em termos eletroquímicos em suas propostas de mecanismo); ausência de barreiras/energias de intercalação e/ou medidas da existência dos supostos compostos de intercalação (para esfoliação anódica); desconsideração dos efeitos de campo eletromagnético na interface eletrodo-solução e na estrutura do solvente e, principalmente, a ausência de uma estimativa de viabilidade energética na ideia de expansão gasosa, segundo a visão da MEM, para a esfoliação com formação de cavidades internamente às camadas gráficas (caso o composto de intercalação venha a decompor-se em forma gasosa). Em outras palavras, se seria possível, termodinamicamente, esfoliar uma lamela de grafeno a partir de uma estrutura gráfica apenas com a expansão gasosa interlaminar em condição anódica.

Algumas das limitações de ordem empírica impostas aos experimentos em decorrência da forma de interpretação da MEM para os mecanismos de esfoliação incluem: a possibilidade da esfoliação eletroquímica em baixas tensões, fato não observado experimentalmente (normalmente aplicam-se 10,0 V); seria observado a esfoliação do contra-eletrodo sob o regime de eletrodo de trabalho polarizado anodicamente e a impossibilidade da esfoliação em corrente/potencial alternados.

Se o mecanismo é predominantemente via formação de cavidade a partir de um composto de intercalação (normalmente um eletrólito), logo, a exfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso poderia ocorrer, em larga medida, **abaixo do potencial termodinâmico de decomposição da água** ($E^\circ = +1,23 \text{ V}$) uma vez que a energia aplicada seria suficientemente elevada para inserir uma dada população de

compostos de intercalação no interior eletrodo, e, com um tempo adequadamente ajustado, seria possível, em alguma extensão mensurável, observar a esfoliação do eletrodo de trabalho. Normalmente, utilizam-se espécies cujo potencial de decomposição está em torno de 0,60 V.

Ademais, precisamente no **exato potencial de decomposição da espécie** em questão, notar-se-iam indícios de evolução gasosa (visuais ou não) durante as medidas. Isso não foi observado experimentalmente e nem foi possível encontrar referências bibliográficas a respeito da esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso abaixo do potencial termodinâmico de decomposição da água. Normalmente, os potenciais são muito elevados passando muitas vezes de 10,0 V.

De acordo com a MEM, seria inconcebível, por exemplo, a realização de esfoliação eletroquímica anódica em **elevadas frequências de corrente/potencial alternados** devido à ausência de movimento de migração dos portadores de carga na solução e, portanto, a incapacidade do sistema reacional em levar à formação os compostos de intercalação;⁶ O controle da arquitetura a partir de um processo randômico de intercalação seria muito improvável.⁷

Seria esperado a esfoliação do contra-eletrodo⁸ durante a esfoliação eletroquímica anódica em corrente contínua, devido ao diminuto tamanho das moléculas de H₂ e dos cátions normalmente envolvidos nas reações. Todo o processo de formação de compostos de intercalação baseia-se no tamanho das espécies envolvidas, ou seja, quanto menor, mais facilmente intercalada entre as lamelas da grafita dada espécie está. E, quanto mais cavidade formassem para um mesmo potencial, então, mais rapidamente a esfoliação eletroquímica ocorreria, algo não observado até o presente momento.

Deste modo, viu-se necessário melhorar a descrição do mecanismo de esfoliação eletroquímica anódica (MEEA). Para tal, em trabalho anterior(28), observou-se a existência de uma **íntima ligação entre o MEEA e a eletrólise da água**. E que, a **natureza química dos solutos exerce efeito de secundária importância** para o MEEA. Nesse trabalho(28), demonstrou-se que, apesar da

⁶ Como demonstrado mais a frente no presente trabalho, a esfoliação eletroquímica ocorre em célula AC.

⁷ Também demonstrado mais a frente no presente trabalho.

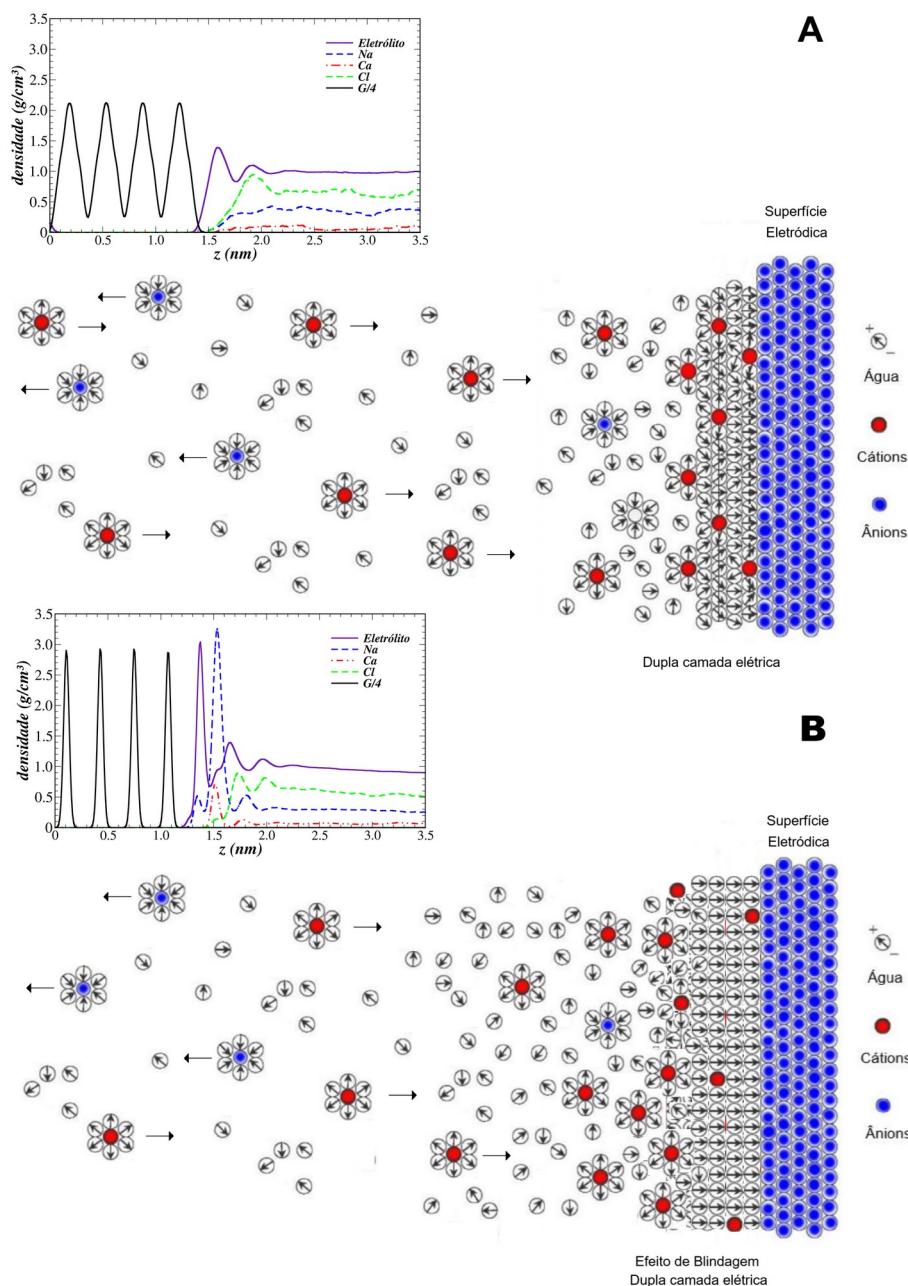
⁸ Afinal, a molécula de H₂ é muito menor que a espécie SO₄²⁻ comumente utilizada em tais processos, por exemplo.

formação de cavidade fornecer energia suficiente para a esfoliação das camadas grafíticas em empacotamentos ABA e AAA de grafita (não demonstrando limitação termodinâmica), o processo de esfoliação em si é **cineticamente desfavorável**, pois, a medida em que **se aumenta⁹ o campo elétrico** na interface eletrodo-solução, ocorre, segundo modelos de dinâmica molecular clássica (e suas curvas de densidades mássicas (Figura 3 a e 3b) e de carga), uma elevada orientação dos dipolos de água (significando experimentalmente uma queda na constante dielétrica do solvente) que impede os íons de chegar à superfície eletródica, resultando no aumento da carga na interface eletrodo-solução e, por consequência, no **aumento da dificuldade de intercalação** das espécies iônicas em questão, na superfície grafítica não modificada. Os modelos demonstraram que esse efeito é proporcional ao aumento da magnitude do campo elétrico aplicado.

Nesse trabalho(28) demonstrou-se, que tal dificuldade origina um **impedimento cinético da reação de esfoliação**, pois, além da baixa molhabilidade do eletrodo, demonstrada experimentalmente pela elevada resistência transferência de carga e da elevada capacitância (obtidas por medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica), à medida que em que ocorre a elevação da orientação dos dipolos de água em função do campo elétrico (observado pelo aumento da distribuição mássica na Figura 3b) aplicado em uma superfície **não modificada** de grafita, surge, portanto, um **efeito de blindagem** (Figura 3b). Este efeito implica, na prática, em um aumento da tensão superficial e na dificuldade da solução acessar o eletrodo e, portanto, que menos solutos tendem a chegar na interface eletródica, não sendo esperado a formação de compostos de intercalação em escala expressiva e, logo, a ocorrência da esfoliação eletroquímica unicamente a partir da formação de compostos de intercalação conforme a MEM aponta.

⁹ Esta situação de aumento da tensão elétrica seria esperada quando se desejasse o aumento da cinética de esfoliação.

Figura 3 – Representação do efeito de blindagem proveniente do aumento da tensão superficial, função do aumento da voltagem, para o processo de esfoliação eletroquímica anódica. (a) curva de densidade mássica obtida por cálculos de dinâmica molecular para uma situação **sem** aplicação de campo elétrico e sua representação esquemática em termos de dupla camada elétrica; (b) curva de densidade mássica obtida por cálculos de dinâmica molecular para uma situação **com** aplicação de campo elétrico e sua representação esquemática em termos de dupla camada elétrica, agora blindada.



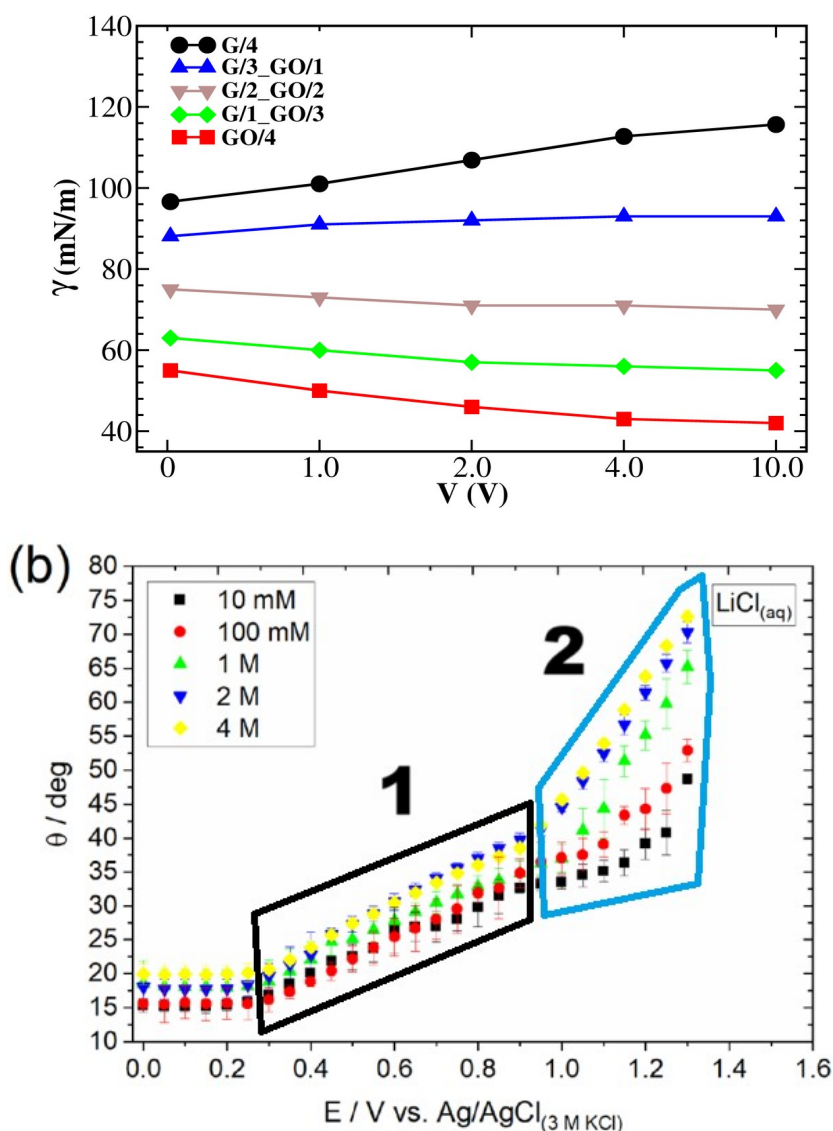
Fonte: Adaptado de FERREIRA/ (28).

Wei *et al* (51) observaram um efeito similar de acúmulo de água e eletrólitos na interface sólido-líquido de grafeno unilamelar em modelos de *electrowetting* (traduzindo livremente, “*eletromolhamento*”) realizados via mecânica quântica e de

dinâmica molecular. Experimentalmente, os autores relataram uma diminuição da tensão superficial como função do aumento do potencial aplicado e da concentração do eletrólito (LiCl a: 10 mM, 100 mM, 1 M, 2 M, 4 M). Os autores atribuem tal efeito ao comportamento assimétrico do eletromolhamento em superfície de HOPG carregada positivamente.

Porém, como demonstrado mais adiante no texto (figura 4a), seria possível explicar-se tal comportamento assimétrico da tensão superficial descrito por Wei *et al* (51) como dependente, não somente de adsorção de espécies iônicas ao eletrodo (região 1 da figura 4b), mas, também pela modificação estrutural do eletrodo através do processo oxidativo da água, que pode ocorrer, em pequena escala, nas condições experimentais adotadas pelos autores (sobretudo, a partir de 1,0 V região 2 figura 4b). Porque um potencial de 1,0 V, medido em escala termodinâmica, teria condição de realizar microscopicamente reações químicas estatisticamente não realizáveis macroscopicamente em 1,0 V, isso pois, em virtude da natureza dos processos eletródicos, tal que, para uma dada distribuição de energia, existiria uma pequena população de moléculas capazes de realizar tal transformação eletródica, como, por exemplo, uma eletrólise de água.

Figura 4 – (a) Gráfico de tensão superficial (γ mN m⁻¹) por tensão elétrica (V) para as superfícies: G/4 (em preto, grafita), G/3_GO/1 (em azul, grafita com 1 camada oxidada), G/2_GO/2 (em marron, grafita com 2 camadas oxidadas), G/1_GO/3 (em verde, grafita com 3 camadas oxidadas), GO/4 (em vermelho, grafita com 4 camadas oxidadas). (b) voltametria do ângulo de contato, obtido por medida indireta, para uma gota de 1,2- diclorobenzedo em superfície de grafita pirolítica altamente orientada versus potencial elétrico (vs. Ag⁺/AgCl/Cl⁻) apresentando regiões 1 e 2.



Fonte: (a) Adaptado de FERREIRA/ (28). (b) Adaptado de Wei/ (51).

Ainda que tal efeito seja ínfimo ou quase desprezível, como a medida de tensão superficial emprega o uso de microgotas para a medida do ângulo de contato e, no presente caso da referência Wei *et al* (51), utilizou-se uma microgota de uma molécula sonda hidrofóbica para a medida indireta da tensão superficial (método mais sensível a variações locais de molhabilidade), estima-se que o desvio observado pela literatura seja causado, em boa medida, pela inserção de defeitos estruturais sobre a

grafita pirolítica altamente ordenada (a inserção de defeitos estruturais em estruturas grafíticas e sua influência na queda na tensão superficial não é demonstrada na referência Wei *et al* (51), mas em Ferreira *et al* (28)).

Como pode ser observado na figura 4, cogita-se que os resultados encontrados em (28) e (51) sejam complementares entre si. Pois, enquanto em Wei *et al* observou-se a tensão superficial como sendo função da concentração do eletrólito e da voltagem aplicada experimentalmente, em (28), obteve-se via dinâmica molecular, a tensão superficial de modelos de superfícies modificadas (e não modificadas) com grupos oxigenados. Onde G/4,G3/_GO/1,G/2_GO/2,G/1_GO/3 e GO/4, denotam, em ordem crescente, o aumento do caráter oxidado de modelos de partículas grafênicas com 4 lamelas em diferentes campos elétricos, que vão de 0,0 V a 10,0 V. Em Wei *et al* (51), os autores consideram, durante sua argumentação, uma superfície hidrofóbica de HOPG, porém, não apresentam nenhuma medida que comprove a **não alteração do grau de defeito** da matriz grafítica. Porém, como pode ser observado na Figura 4, ao assumir-se a condição de uma interface eletrodo-solução modificada por grupos oxidados, descreve-se mais facilmente o sistema acima de 1,0 V (região 2 da figura 4b) em termos de sua tensão superficial.

Nota-se, portanto, que para um modelo levemente oxidado (figura 4a, curva G/2_GO/2), como seria possível a partir do potencial experimental 1,0 V até 1,3 V, encontram-se resultados correspondentes, entre as literaturas, de aproximadamente 72°(valor teórico) para Ferreira *et al* (28) e 70° (valor experimental) para Wei *et al* (51). Essa similaridade de grandezas é melhor entendida à luz da modificação eletródica conforme o mecanismo de oxidação eletródica propõem. Portanto, a queda da tensão superficial em sistemas oxidados (hidrofílicos) é um forte indicativo da queda do efeito de blindagem. Analogamente, o aumento da tensão superficial em sistema não oxidados (hidrofóbicos) é um forte indicativo do aumento do efeito de blindagem.

Além do efeito de blindagem, nota-se o surgimento de enormes **barreiras de intercalação**¹⁰ que acrescentam significativa resistência ao processo de intercalação de espécies iônicas no interior das camadas grafíticas.

¹⁰ cerca de 10 eV Cl⁻ ⁻¹.

Porém, se a superfície é funcionalizada, a barreira de intercalação decai 60%. A tensão superficial passa a **decrecer com o aumento do campo elétrico** e a esfoliação torna-se viável. Por consequência, a cinética reacional não é diminuída por efeitos de blindagem e a esfoliação é facilitada¹¹. Logo, **o estudo demonstrou que foi possível realizar a esfoliação eletroquímica anódica com condição minimizada de formação de cavidades, ou seja, apenas com a ação dos radicais provenientes da eletrólise da água.**

Assim, o conjunto de modelos e dados experimentais do trabalho anterior recebeu o nome mecanismo de oxidação eletródica (MOE). Além de fornecer os dados acima reportados, a MOE forneceu outra forma de se controlar a esfoliação eletroquímica e parametrizar os experimentos¹² pelo uso da densidade de corrente (j). Isso é possível, pois **a natureza química do eletrólito não influencia significativamente o processo de esfoliação**, e sim, a janela de decomposição da água. Sendo assim, não faz sentido trabalhar em um potencial A ou B, mas, com a **densidade de corrente** que passa pelo sistema.

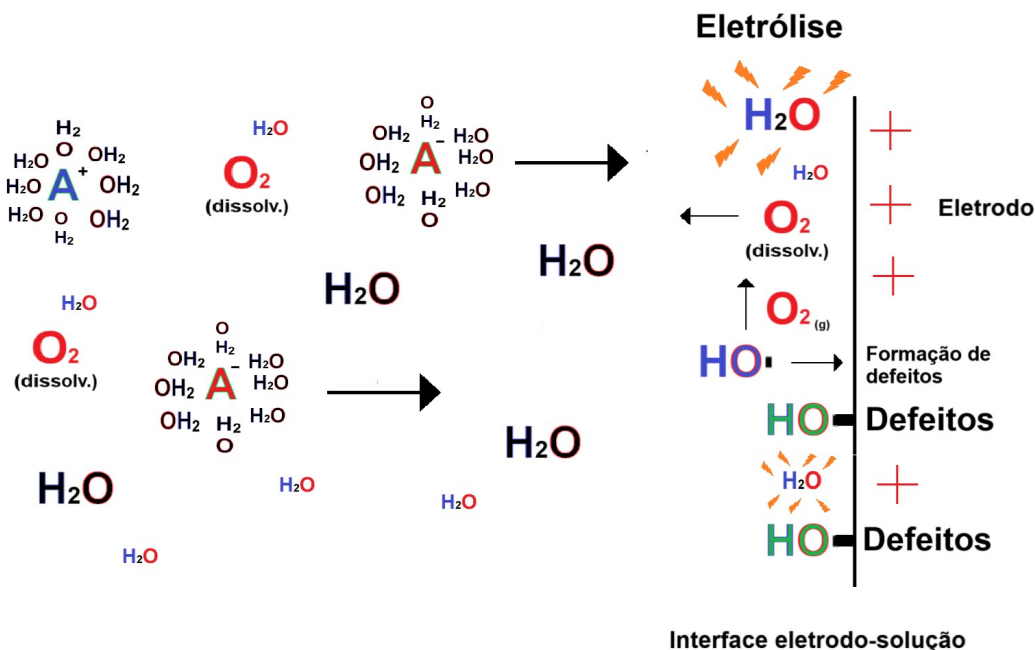
Segundo a MOE, o processo de esfoliação se deve à: modificação da superfície do eletrodo causada por radicais resultantes da eletrólise da água (Figura 5). Esta modificação estabelece uma hidrofilição da superfície do eletrodo e diminui a interação π -stacking¹³ bem como a tensão superficial (pois a grafita possui um caráter hidrofóbico). Portanto, **a hidrofilição da superfície é uma consequência da oxidação da água na superfície do eletrodo de carbono** (Figura 6).

¹¹ Em determinadas situações, mostrou-se, computacionalmente, a possibilidade de esfoliação em ausência de campo elétrico. Esse efeito é melhor observado em esfoliação com uso de surfactantes.

¹² Normalmente medidos em unidade de tensão ou corrente na literatura.

¹³ “ π -stacking” traduzida como “Interação de empilhamento” é a interação responsável por manter a estrutura da grafita unida.

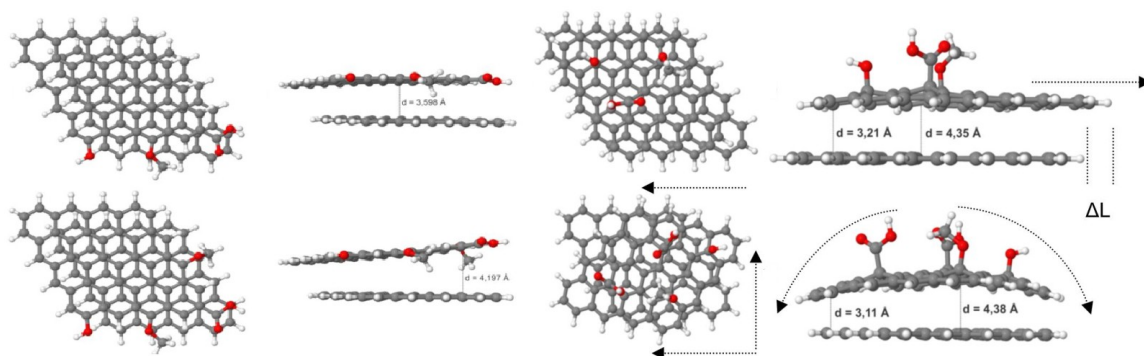
Figura 5 – Representação do processo de hidrofilição da superfície eletródica para esfoliação eletroquímica anódica.



Fonte: O autor.

Em seguida, ocorre o aumento da distância interlamelar nos domínios e um deslocamento basal entre lamelas. Isso ocorre devido à contínua diminuição da interação π -stacking causada pela elevação da oxidação da superfície eletródica. Este passo contribui com a intercalação (Figura 7) da solução na estrutura grafítica que acentua o processo de hidrofilição pelo aumento da área do eletrodo e sua superfície ativa.

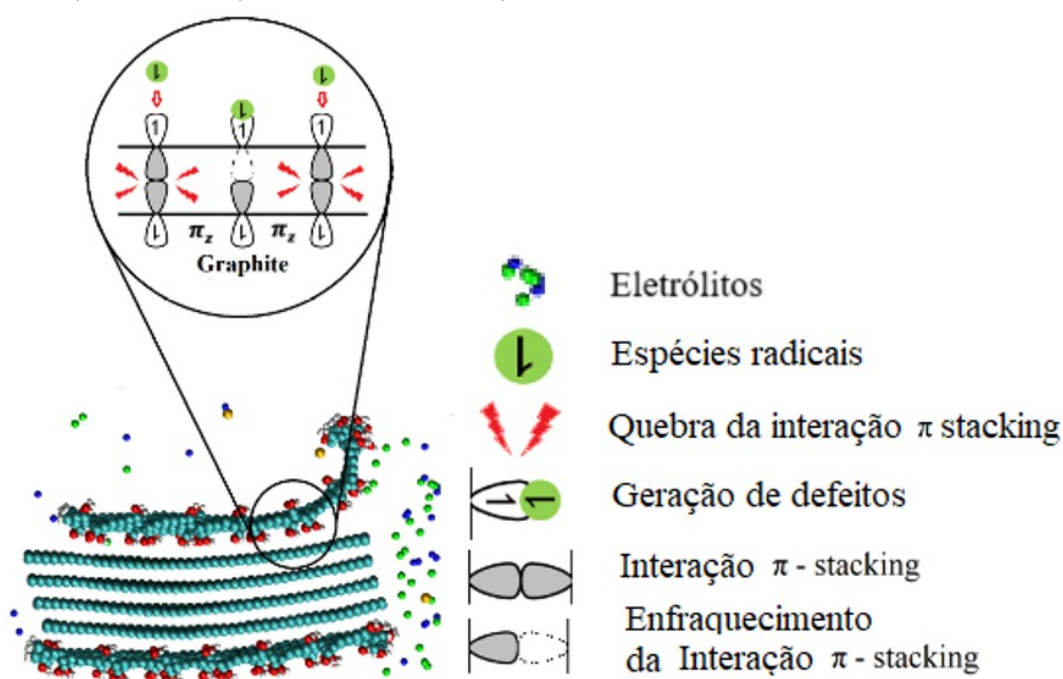
Figura 6 – Representação do processo de deslocamento basal da superfície eletródica para esfoliação eletroquímica anódica.



Fonte: Adaptado de FERREIRA/ (28).

O terceiro passo é a intercalação do eletrólito ocasionado pela ação do potencial aplicado (Figura 6). Essa etapa aumenta o número de interações hidrofílicas dos grupos oxidados na superfície da grafita com o solvente e diminui as interações entre as folhas externas oxidadas e o *bulk* da grafita pela diminuição da interação π -stacking. De certa forma, parte da estrutura do solvente adentra os poros formados pelo processo de hidrofilição do eletrodo, acentuando a velocidade de esfoliação.

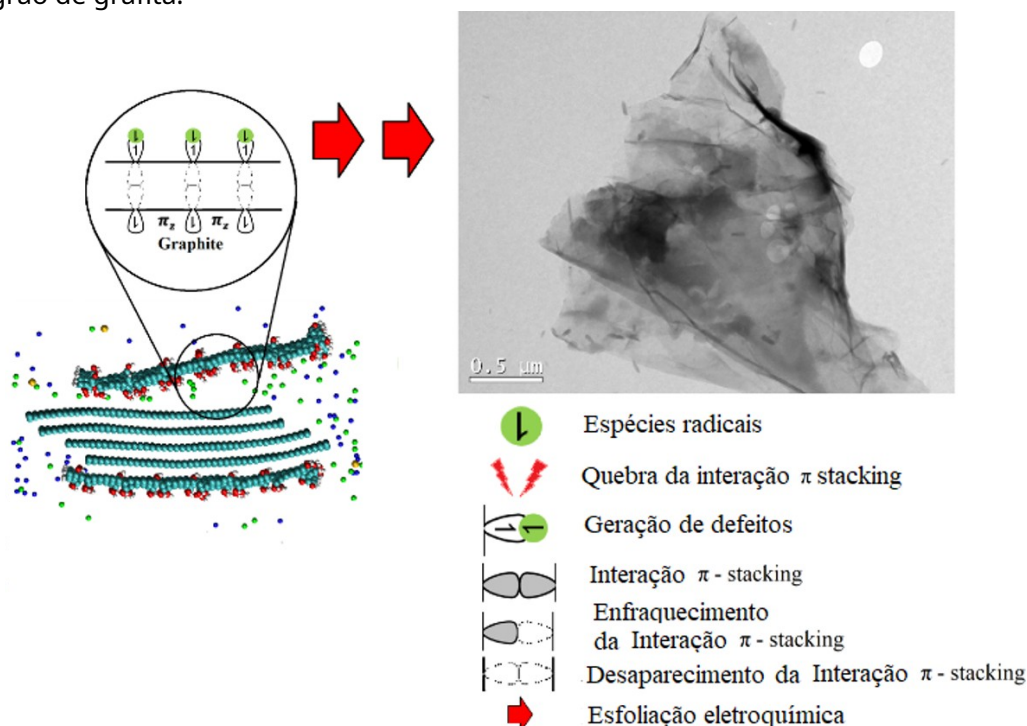
Figura 7 – Representação do processo de intercalação do eletrólito pela aplicação de potencial elétrico e subsequente enfraquecimento da interação π -stacking.



Fonte: Adaptado de FERREIRA/ (28).

O quarto passo seria a mudança gradual no equilíbrio de forças de interação existente entre a interação π -stacking e as interações presentes entre os defeitos formados na camada de grafite e o solvente. Quando o balanço energético entre os defeitos hidrofílicos e solvente ultrapassa a das interações π -stacking, ocorre a esfoliação de uma partícula mono ou multilamelar de material grafênico a depender do quão profundo os poros/fissuras foram formados (Figura 8). A extensão desse efeito no tamanho e qualidade das partículas desprendidas é função do vigor da reação. Quanto mais agressiva, mais grosseiras são as partículas, e, analogamente, o oposto.

Figura 8 – Representação do processo de esfoliação eletroquímica aquosa anódica monolamellar para um grão de grafita.



Fonte: Adaptado de FERREIRA/ (28).

Uma vez apresentada a **proposta do mecanismo de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso**, e, tendo em mente que a concentração do solvente não é limitante no meio e o contato elétrico na solução é mantido permanente pelos eletrólitos, é possível inferir a **ocorrência da esfoliação eletroquímica em corrente ou potencial alternados** (EECA/EEPA) através da MOE.

Para entender-se a consequência experimental do mecanismo de esfoliação eletródica proposto em relação ao mecanismo vigente na literatura, com respeito a possibilidade da realização de esfoliação eletroquímica em sinal alternado de corrente ou potencial, é necessário o entendimento dos processos que ocorrem na interface eletrodo-solução quando postos em situação de alternância de potencial elétrico ou corrente.

Assim, num processo que depende da formação de compostos de intercalação, seria necessário considerar, no caso de uma esfoliação em potencial ou corrente alternados, os fenômenos de transporte de massa, migração, adsorção, intercalação, etc. Como todos esses processos são dependentes do tempo, e

portanto, da velocidade, aconteceria que, para uma dada frequência limítrofe, não seria possível fornecer à superfície eletródica reagente para estabilizar uma cinética reacional apreciável. Portanto, ocorreria uma limitação das reações por falta de aporte mássico ocasionando a impossibilidade da esfoliação eletroquímica e queda na velocidade de obtenção de materiais grafênicos.

Essa limitação não ocorreria no sistema segundo a interpretação que a MOE fornece. Isso porque, segundo a ela, não há dependência expressiva da reação de esfoliação eletroquímica com respeito ao transporte de massa, coeficientes de difusão e fenômenos de migração, pois, considera-se o **solvente** (que possui quantidade, para fins práticos, não limitante no meio) como agente principal de esfoliação, ao contrário da **MEM que necessita da formação de compostos de intercalação**. A limitação prática da MOE reside, além da concentração do eletrólito (e demais fatores que afetem a atividade química da solução), em basear-se na cinética de formação radicalar a partir da eletrólise do solvente, no caso, água. Como esse processo é muito rápido, teoricamente, poderiam ser esfoliados grandes quantidades de materiais grafênicos do eletrodo por unidade de tempo para uma forma de sinal alternada de potencial/corrente.

Este fato, poderia contribuir enormemente com o **escalonamento industrial** da técnica de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso bem como seu controle estrutural mais preciso, incluindo **modificações *in situ***.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Desta forma, o presente trabalho objetivou utilizar a MOE, bem como suas considerações para ampliar os horizontes da técnica de esfoliação eletroquímica anódica de modo a obter: uma prova de conceito para a ação radicalar no processo de esfoliação eletroquímica; algum nível de controle da arquitetura das partículas obtidas do processo de esfoliação eletroquímica anódica pelo uso da variável densidade de corrente; uma prova de conceito de que a esfoliação eletroquímica anódica em célula de corrente/potencial alternado pode ocorrer e aplicação do material obtido em estudos fotocatalíticos frente ao corante preto reativo-5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

O estudo da densidade de corrente, como variável indicativa da qualidade do material obtido a partir do processo de esfoliação eletroquímica anódica, motivou-se pela dificuldade apresentada pela área de preparo de materiais grafênicos, a partir de sistemas eletroquímicos, encontra em parametrizar a diferentes situações e contextos laboratoriais dos experimentos, muitas vezes, gerando certa confusão de conceitos. Portanto, neste trabalho, julgou-se necessário, para atuar como indicador, um denominador comum a todos os experimentos, a densidade de corrente que passa pelo eletrodo de trabalho.

Para tal, foi necessário exemplificar a influência do mecanismo de esfoliação eletroquímica como majoritariamente afetado pela ação de radicais sobre a superfície eletródica. Em seguida, a partir das modificações superficiais eletródicas sofridas pela ação radicalar, observaram-se os efeitos globais, de maneira mais evidenciada, na morfologia do eletrodo. E, por último, o efeito deste mecanismo na qualidade das partículas grafênicas preparadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente capítulo são:

- a) realizar a esfoliação eletroquímica frente ao radical DMF^{•+};
- b) avaliar a influência da variação da densidade de corrente na superfície eletródica;
- c) avaliar a influência da variação da densidade de corrente no produto da esfoliação eletroquímica anódica.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 A prova de conceito para a ação predominantemente radicalar no mecanismo de esfoliação eletroquímica.

A prova de conceito foi realizada utilizando-se DMF seco (48h em refluxo com peneira molecular) como gerador de espécies radicais e degasado com $N_{2(g)}$ seco. Em tese, seria possível realizar a esfoliação eletroquímica a partir desse tipo de sistema. A célula eletroquímica utilizada foi a de três eletrodos E_w = grafita (cilíndrico, $4,47\text{ cm}^2$, pilhas Leclanché depletadas), C_E = Pt^0 (tela $10,0\text{ cm}^2$) e R_E = $Ag^+/AgCl/Cl^-$. Como eletrólito utilizou-se $0,010\text{ mol TBABF}_4$. O potencial aplicado foi de $-2,00\text{ V}$ via cronoamperometria. O tipo de célula utilizado foi H com separação por placa porosa, sistema de injeção e abatimento de gases. O equipamento utilizado foi o potenciostato Iviumstat Compactstat (Ivium Technologies).

2.3.2 O controle do processo de esfoliação eletroquímica.

O experimento foi realizado pelo controle da densidade de corrente em sistema de célula cilíndrica de três eletrodos E_w = grafita (cilíndrico, $4,47\text{ cm}^2$, pilhas Leclanché depletadas), C_E = Pt^0 (tela $10,0\text{ cm}^2$) e R_E = $Ag^+/AgCl/Cl^-$. Os experimentos em diferentes densidades de corrente duraram 48 h. As densidades de corrente avaliadas foram: $0,22371\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $2,2371\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $11,1850\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $22,3710\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $111,850\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $223,71\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $335,57\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $1.118,6\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $2.237,1\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$. Como eletrólito utilizou-se $NaF\ 0,010\text{ mol L}^{-1}$ e as medidas realizadas no potencistato/galvanostato PGSTA 100 (Metrohm).

2.3.3 Caracterização dos produtos de esfoliação

O produto de esfoliação das condições: $0,22371\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $2,2371\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $11,1850\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $22,3710\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $111,850\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $223,71\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $335,57\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, $1.118,6\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ e $2.237,1\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ (em $NaF\ 0,010\text{ mol L}^{-1}$ (PGSTA 100, Metrohm)); foram caracterizadas por: Espalhamento dinâmico de luz (EDL) (Malvern instruments nano Zetasizer) medido em células de faces polidas e $1,0\text{ V}$ em meio aquoso (em diluições de 10, 50 e 70 (V/V)); Microscopia eletrônica de transmissão em diferentes ampliações; microscopia eletrônica por emissão de campo (MEEC) em diferentes ampliações (campos de: 2,5 kx, 4kx, 80kx, 100kx e 500kx), espectroscopia no

ultravioleta visível (Uv-Vis, 250-800 nm) e fluorescência (excitação em 230 nm) no ultravioleta visível.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: O ESTUDO DO EFEITO DA MODULAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (i) COMO AGENTE CONTROLADOR DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO.

2.4.1 Uma prova de conceito para a ação radicalar no processo de esfoliação.

Segundo a MOE, o principal efeito responsável pelo processo de esfoliação eletroquímica em meio aquoso em condições anódicas são os radicais provenientes da decomposição eletrolítica da água. Esta mesma ideia pode ser aplicada a outros sistemas como, por exemplo, a esfoliação eletroquímica catódica em meio a DMF como solvente. A partir desta afirmação, buscou-se a demonstração experimental da dependência, com respeito à ação radicalar, do mecanismo de esfoliação. Para tal, utilizou-se DMF como fonte de radicais. Péres *et al* (52), demonstraram a formação do radical $\text{DMF}^{\cdot-}$ em superfície de Au via **redução** eletroquímica.¹⁴ Os autores demonstraram a ampla formação do radical (a partir de -1,8V) e sua **existência livre** em solução. Desta forma, o processo de esfoliação eletroquímica catódica foi realizado em meio ao solvente DMF objetivando a formação lenta do radical $\text{DMF}^{\cdot-}$ na superfície grafítica. Presume-se pela lenta formação radicalar, portanto, que a esfoliação eletródica decorreria apenas da ação do ânion radical DMF sobre a superfície grafítica, uma vez que a formação do importante composto de intercalação derivado do íon TBA^+ se daria em potenciais mais negativos que - 4,0 V (em *n*-metilpirrolidona).(53)

¹⁴ Embora a MOE consista em uma teoria apenas para o mecanismo de esfoliação eletroquímica em meio aquoso sob condições **anódicas**, optou-se pela prova de conceito ocorrendo em condições **catódicas** devido ao fato de a formação do radical $\text{DMF}^{\cdot-}$ ter sido bem estabelecida na literatura.(52) Tal fato, facilitou o entendimento dos produtos nas atuais condições de trabalho. Isso pois, em geral, o trabalho com radicais requer normalmente o uso de técnicas em *situ* que não dispomos até a presente data.

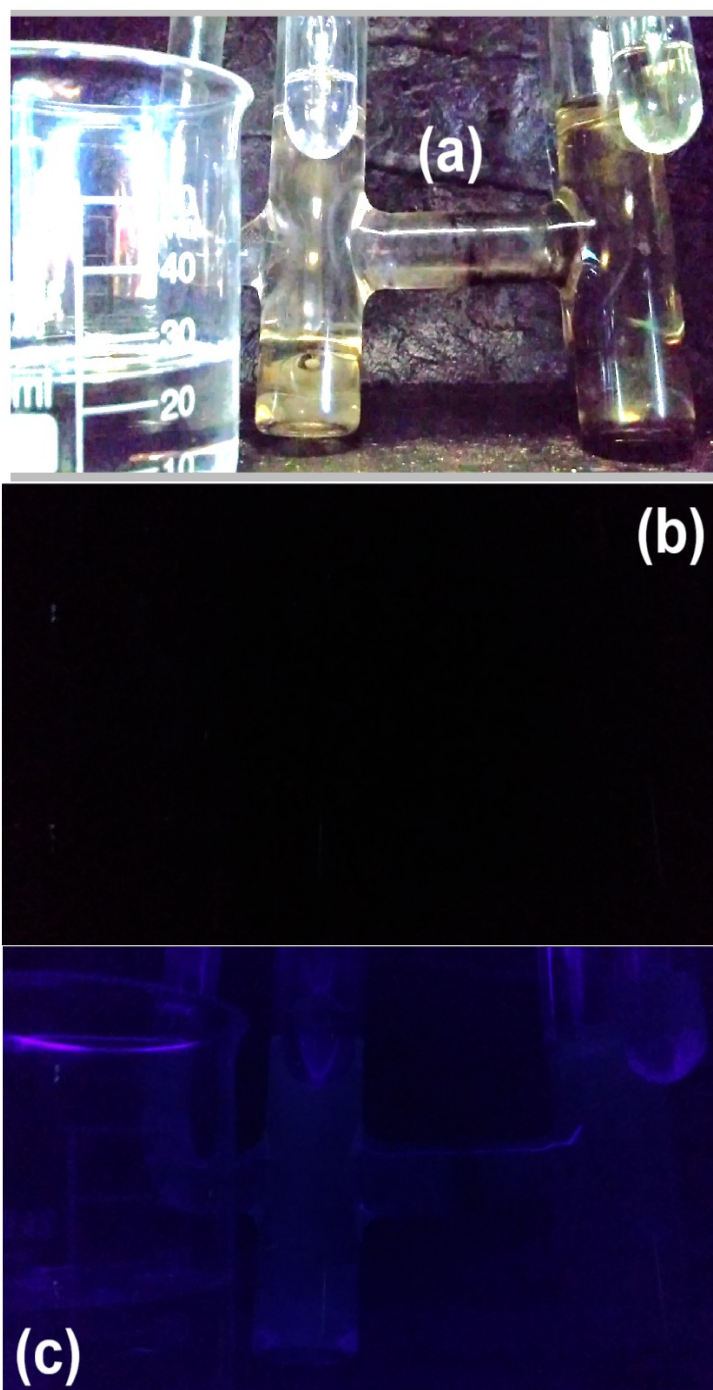
Figura 9 – Imagem da célula eletroquímica contendo os produtos resultantes do processo de esfoliação eletroquímica em meio a DMF.



FONTE: O autor.

Observa-se na imagem acima (Figura 9), a formação de corpo de fundo e de uma suspensão castanho-amarelada que são, ambos, característicos de partículas grafênicas. Portanto, é possível que se tenham formado tais estruturas devido a ação do radical $\text{DMF}^{\cdot-}$ na superfície eletródica. A MOE prevê a esfoliação eletródica, nesse meio, como função da ação radicalar dos subprodutos da decomposição eletrolítica do DMF sobre a superfície gráfrica. Adiante, apresenta-se a Figura 10 para a situação da Figura 9 em presença de luz branca, escuro e luz ultravioleta.

Figura 10 – Imagem da célula eletroquímica contendo os produtos resultantes do processo de esfoliação eletroquímica em meio a DMF dentro da câmara UV exibindo luminescência: (a) Célula em luz branca, (b) Célula em ausência de luz, (c) Célula em presença de radiação UV e (d) imagem (c) tratada para melhorar a qualidade de visualização da luminescência.



FONTE: O autor.

Figura 10 – Imagem da célula eletroquímica contendo os produtos oriundos do processo de esfoliação eletroquímica em meio a DMF dentro da câmara UV exibindo luminescência: (a) Célula em luz branca, (b) Célula em ausência de luz, (c) Célula em presença de radiação UV e (d) imagem (c) tratada para melhorar a qualidade de visualização da luminescência.



FONTE: O autor.

Deste modo, observa-se que a fração de corpo de fundo (direita da Figura 10d) não apresenta luminescência, enquanto que, a fração dispersa (esquerda da Figura 9d) sim. Embora a caracterização do perfil de luminescência das partículas obtidas nesse experimento fuja ao escopo da presente demonstração realizada via *modificação in situ* e deste trabalho, seria esperado, em teoria, uma semelhança ao perfil encontrado em partículas modificadas com DMF via química. (54)

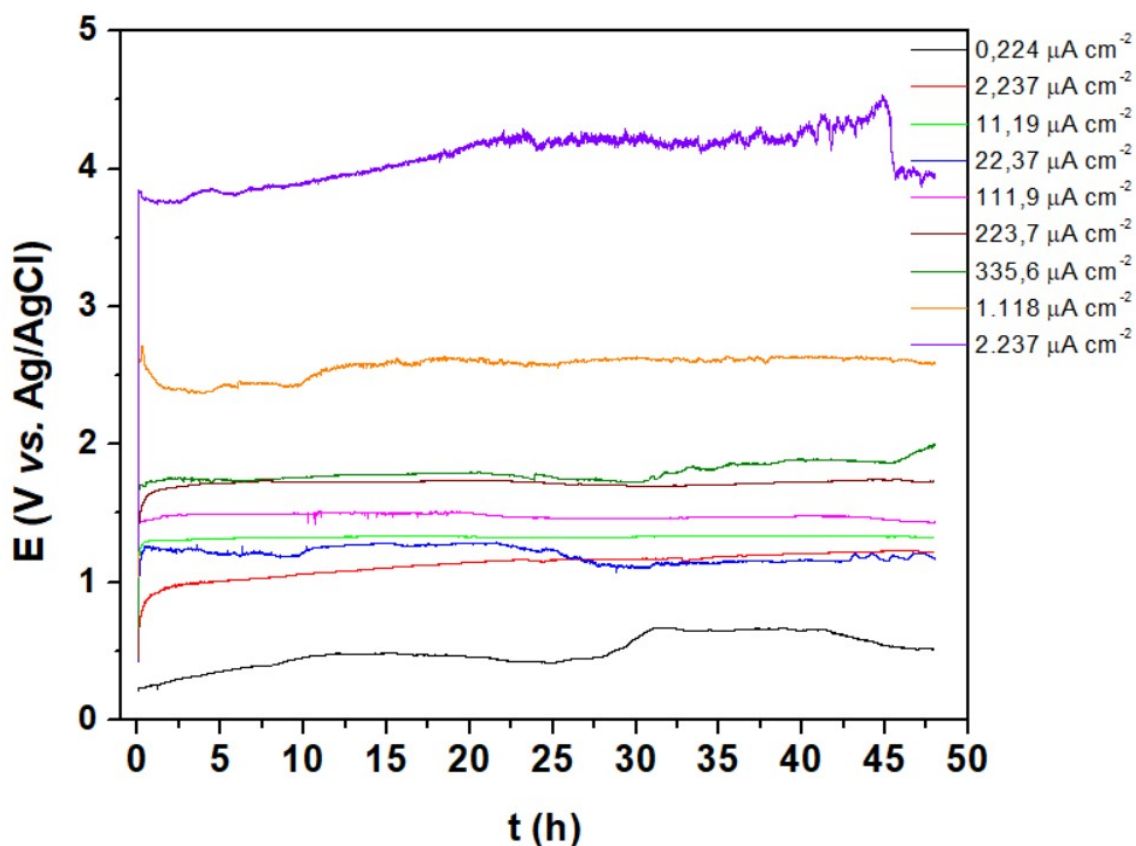
2.4.2 O controle do processo de esfoliação eletroquímica

2.4.2.1 A superfície eletródica

Neste experimento, objetivou-se a avaliação dos efeitos da densidade de corrente no processo de esfoliação eletroquímica anódica em corrente contínua em meio aquoso. Como é possível observar (Figura 11) ao longo das 48 h em que o experimento foi realizado, identificaram-se variações locais de potencial como, por exemplo, na curva $2.237,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $\Delta t \approx 45 \text{ h}$ a 47 h onde observou-se uma $\Delta E \approx$

0,60 V. O potencial do sistema comporta-se como o esperado, ou seja, aumentando-se a densidade de corrente eleva-se o potencial.

Figura 11 – Cronopotenciograma para: 0,22371 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 2,2371 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 11,1850 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 22,3710 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 111,850 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 223,71 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 335,57 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 1.118,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 2.237,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em NaF 0,010 mol L⁻¹.

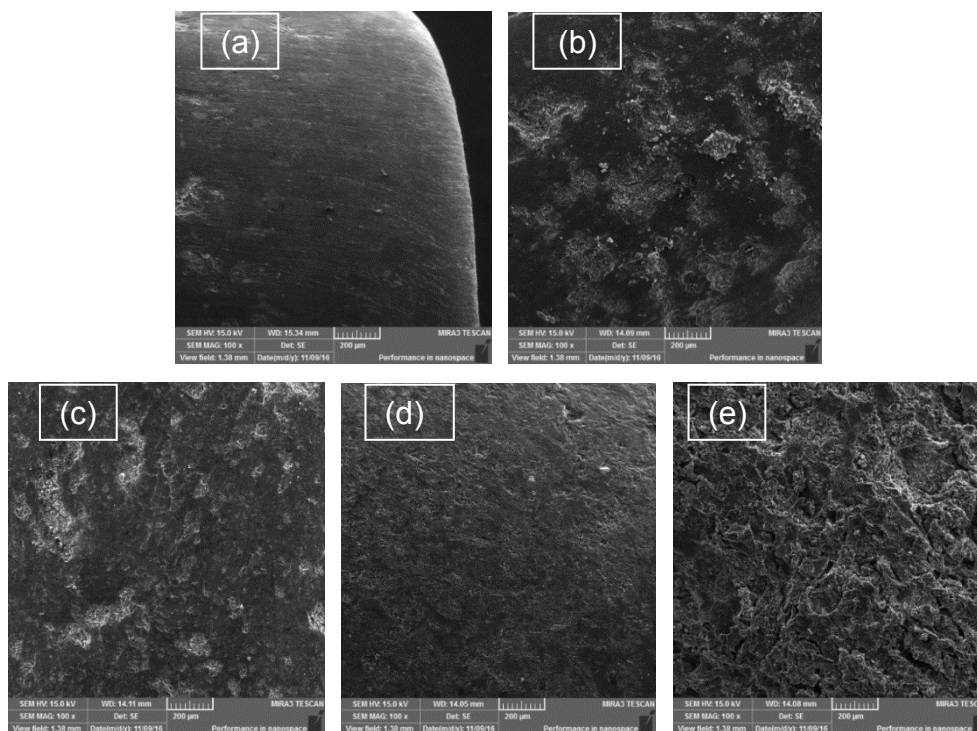


FONTE: O autor.

O efeito na superfície eletródica ocasionado pela esfoliação por diferentes densidades de corrente foi avaliado via microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 12). As superfícies demonstraram variação na morfologia como função do aumento da densidade de corrente. Inicialmente (Figura 12a), observa-se a superfície eletródica polida que, com o aumento da densidade de corrente, acaba tornando-se muito heterogênea (Figura 12b-12e). Essa transformação pode ser atribuída ao processo de esfoliação eletroquímica que descama gradativamente a superfície eletródica. No entanto, a **velocidade reacional** para cada processo de esfoliação **muda conforme a variação da densidade de corrente**. Logo, observa-se em j

menores um processo de esfoliação mais superficial e, para j maiores, processos menos superficiais.

Figura 12 – Imagens de MEV para superfícies equivalentes a: (a) eletrodo não esfoliado, eletrodos esfoliados em (b) $22,3710 \mu\text{A cm}^{-2}$, (c) $111,850 \mu\text{A cm}^{-2}$, (d) $223,71 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (e) $335,57 \mu\text{A cm}^{-2}$.



FONTE: O Autor.

Inicialmente, seria possível imaginar que o processo de esfoliação ocorresse de modo homogêneo na superfície. No entanto, a Figura 12 apresenta evidências ao contrário do esperado em decorrência dos efeitos de carregamento da superfície (denotados por regiões esbranquiçadas, demonstrando queda da condutividade elétrica local). Uma hipótese que enquadra as evidências experimentais encontradas nas imagens presentes na Figura 12, baseia-se na relação da energia superficial como função da hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. Logo, se imaginássemos uma superfície idealmente hidrofóbica e sem deformidades, inicialmente não haveria preferência de sítios reativos, pois, as correntes, cargas e densidades de campos elétricos locais seriam equivalentes e, portanto, seria esperado a esfoliação homogênea de tal superfície.

No entanto, este não é o caso de um eletrodo real. Em um eletrodo real, existem deformidades na superfície que sobrevivem ao processo de polimento. Tais deformidades representam potenciais sítios ativos. No caso de eletrodos de carbono,

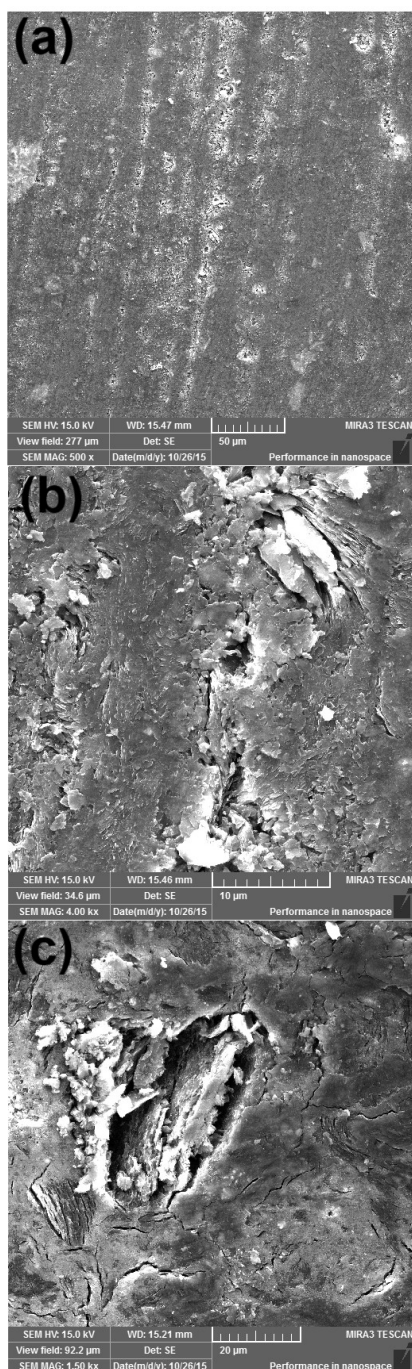
esses defeitos (ao menos os de ordem química) podem ser grupos hidrofílicos em maior quantidade do que em outras regiões. Desta forma, criam-se pontos mais reativos na superfície eletródica onde há defeitos e menos reativos onde sua quantidade inexistente ou é menor. Deste modo, a preferência de esfoliação seria em regiões mais reativas, ou seja, nos defeitos, pois a energia sempre escoaria pelo caminho mais simples.

Assim, se j é pequeno a reação seria sempre dos defeitos pontuais para o restante da superfície, caracterizando uma esfoliação mais superficial. Isso explicaria, por exemplo, a Figura 12b onde existem regiões de vales (normalmente esbranquiçadas pelo efeito de carregamento as quais são menos eletricamente condutivas) e regiões remanescentes do processo de polimento (normalmente mais escuras, mais eletricamente condutivas).

Por outro lado, com o aumento gradativo de j , seria possível a elevação do número de sítios reacionais, sendo esperado uma transformação maior da superfície. Esse caso pode ser encontrado na Figura 12d. Mas, se j for excessivamente elevado, seria possível tal propagação superficial da esfoliação acompanhada de sua interiorização à estrutura do eletrodo, como observado na Figura 12e, onde toda área observada foi alterada.

Utilizando-se da MOE, torna-se evidente que uma velocidade de produção radicalar mais lenta leva a uma esfoliação mais superficial. E uma velocidade mais acentuada promove uma esfoliação mais interior ao eletrodo. Portanto, seria esperado que, à nível molecular, os radicais atacassem as ligações π C=C e, a posteriori, as ligações σ C-C, tendo como consequência, a formação de carbono sp^3 e defeitos. Em tal situação, formar-se-ia, um poro. Possivelmente, a partir da formação de poros (Figura 13a e 13b) seria iniciado a formação de canais (Figura 13c) na superfície eletródica.

Figura 13 – a) Imagem de FEG em 500x da superfície eletródica esfoliada durante 60s apresentando a formação de poros no eletrodo; b) Imagem de FEG magnificadas em 4 kx da superfície eletródica esfoliada durante 60s apresentando indícios de formação de poros; c) Imagem de FEG magnificadas em 4 kx da superfície eletródica esfoliada durante 3000 s apresentando a formação de poros e canais.

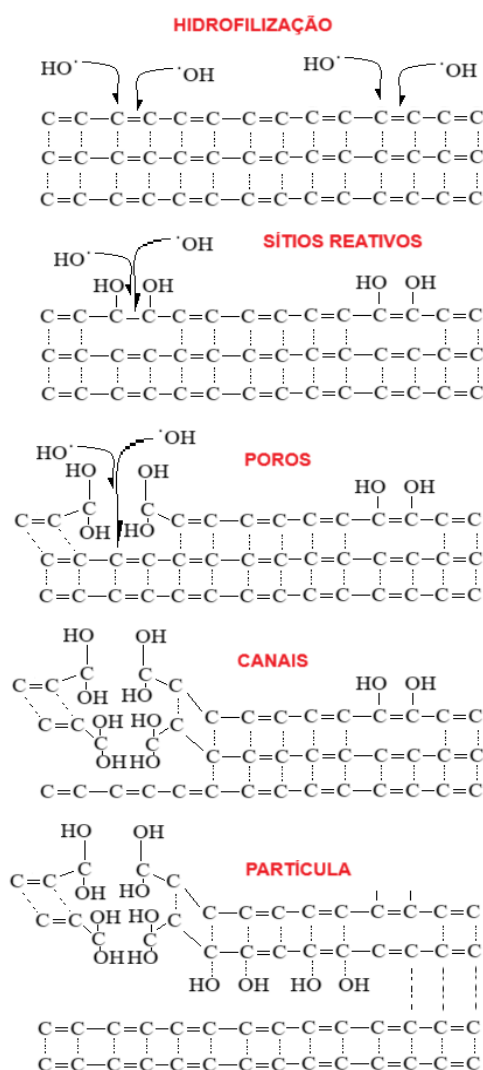


FONTE: O autor.

Desta forma, observa-se, da sequência de imagens presentes na Figura 13, que ao entorno dos poros ou canais existe grande efeito de carregamento (regiões esbranquiçadas). Esse efeito demonstra pouca condutividade elétrica do material naquela região. Portanto, é possível inferir que em dadas localidades das superfícies

poderiam haver grandes disrupturas (defeitos) na rede hiperconjugada da grafita. Assim, uma representação esquemática (Figura 14) para a Figura 13 poderia ser a hidrofilição da superfície por radicais oriundos da eletrólise da água, seguida da formação de poros, canais e subsequente desprendimento de partículas grafênicas.

Figura 14 – Representação esquemática da formação de poros e canais para superfície eletrodica de grafita via ação radicalar na esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso.



Fonte: O autor.

O mecanismo de formação de poros e canais é de grande importância para o controle da arquitetura das partículas grafênicas. Assim, utilizou-se de espectroscopia Raman para analisar as diferentes superfícies eletrodicas a partir de 25 espectros

amostrais, onde observou-se dependência das relações D/G com a densidade de corrente e, por consequência, com a carga (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores de grau de defeitos (D/G) e grau de grafenização da superfície eletródica.

j ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Relação D/G	Erro	DP	Relação 2D/G	Erro	DP
Grafite	1,10	-	-	0,58	-	-
22,3710	1,55	0,026	0,073	0,38	0,029	0,111
111,850	1,68	0,048	0,119	0,23	0,015	0,038
223,71	1,97	0,031	0,077	0,13	0,019	0,023
335,57	1,66	0,081	0,204	0,20	0,044	0,109

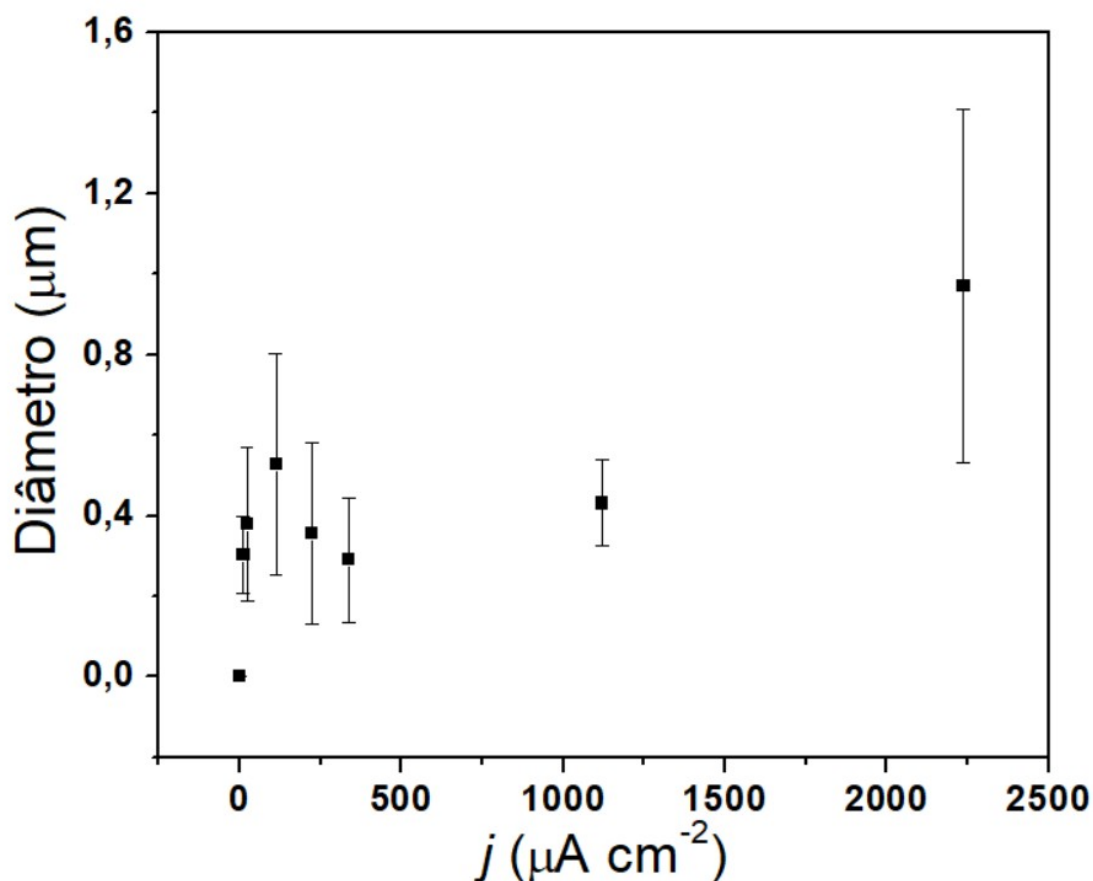
FONTE: O autor.

Da tabela 1, observa-se um comportamento proporcional entre a densidade de corrente e o grau de defeito (D/G) e inversamente proporcional para o grau de grafenização (2D/G). Tal comportamento das relações D/G e 2D/G sugere a inserção de defeitos estruturais na superfície grafitica e variação da distância de interação π -stacking com o aumento da densidade de corrente em decorrência da alteração da hibridização dos átomos de carbono. Seria esperado, portanto, que com o aumento da relação D/G haja o aumento da formação de poros e canais bem como de sua profundidade e, por esta razão, do tamanho médio das partículas liberadas no processo. Portanto, estima-se que quando mais profundo for um canal, maiores serão as partículas obtidas da esfoliação eletroquímica e vice-versa.

2.4.2.2 O produto de esfoliação

De modo análogo ao tópico anterior, que buscou a avaliação da superfície eletródica antes e após o processo de esfoliação, aqui, objetivou-se a avaliação de seus respectivos produtos. Para tal, observou-se o comportamento do diâmetro médio de partículas obtido via espalhamento dinâmico de luz como função da densidade de corrente, o resultado é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Gráfico do diâmetro médio (μm) de partícula, estimado via EDL, em função da densidade de corrente ($\mu\text{A cm}^{-2}$).



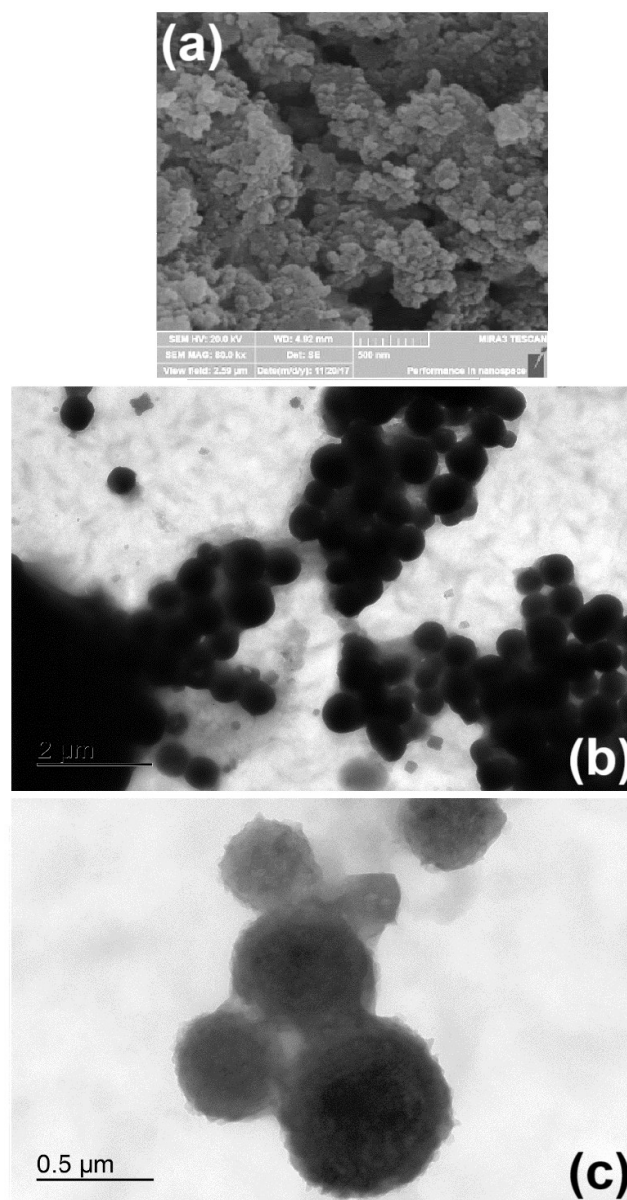
FONTE: O autor.

Conforme observado na Figura 15, o diagrama demonstra a dependência do diâmetro médio das partículas em função da densidade de corrente. Logo, quanto **maior a densidade de corrente, maiores são as partículas** derivadas do processo. Analogamente, quanto menor a densidade de corrente, mais diminutas são as partículas obtidas.

A previsão de comportamento apresentada pela MOE é consonante a tal evidência, onde em **velocidades de produção radical mais lentas**, seria esperado a esfoliação ocorrendo de **modo mais superficial** e, por consequência, **partículas menores**. Analogamente, em velocidades de geração radical mais rápidas seria esperado a formação de partículas maiores, fato este constatado experimentalmente.

As partículas obtidas do processo de esfoliação foram caracterizadas via MET e MEC (Figura 16). Tais partículas apresentam forma esférica e são melhores observadas nas imagens de MET.

Figura 16 – Imagens de MEEC e MET das partículas preparadas na condição $223,71 \mu\text{A cm}^{-2}$: a) 80 kV, b) MET 2,5 kx e c) MET10 kx.

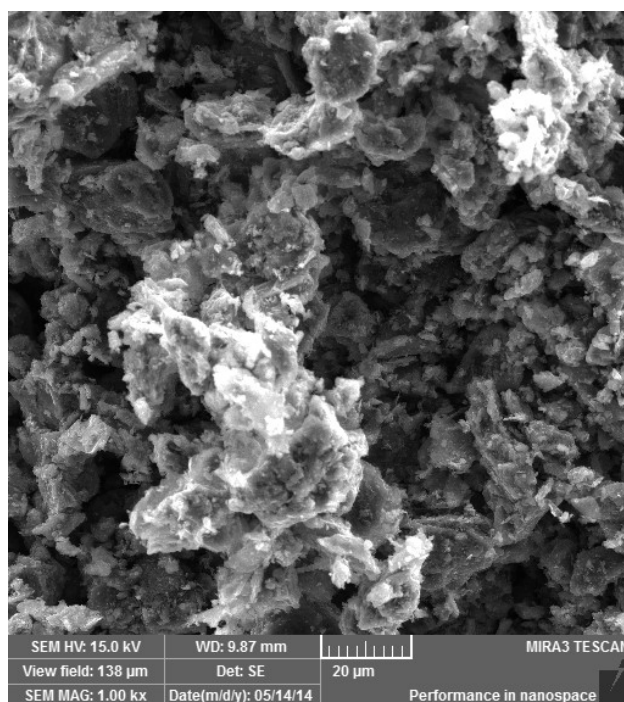


FONTE: O autor.

A partir do imageamento, observam-se morfologias esféricas características de partículas de pontos quânticos de carbono. Estas morfologias se devem, possivelmente, a minimização da energia que a forma esferoidal fornece às folhas planas de material grafênico. Essa morfologia foi observada para todas as densidades

de corrente medidas. Tal morfologia **não é observada** em outras condições de preparo mais agressivas (Figura 17).

Figura 17 – Imagem de MEEC magnificada em 1 kx do produto de esfoliação sob condições anódicas preparo a 8,00 V e 0,104 mol L⁻¹ de MgSO₄. 7 H₂O em célula de dois eletrodos.



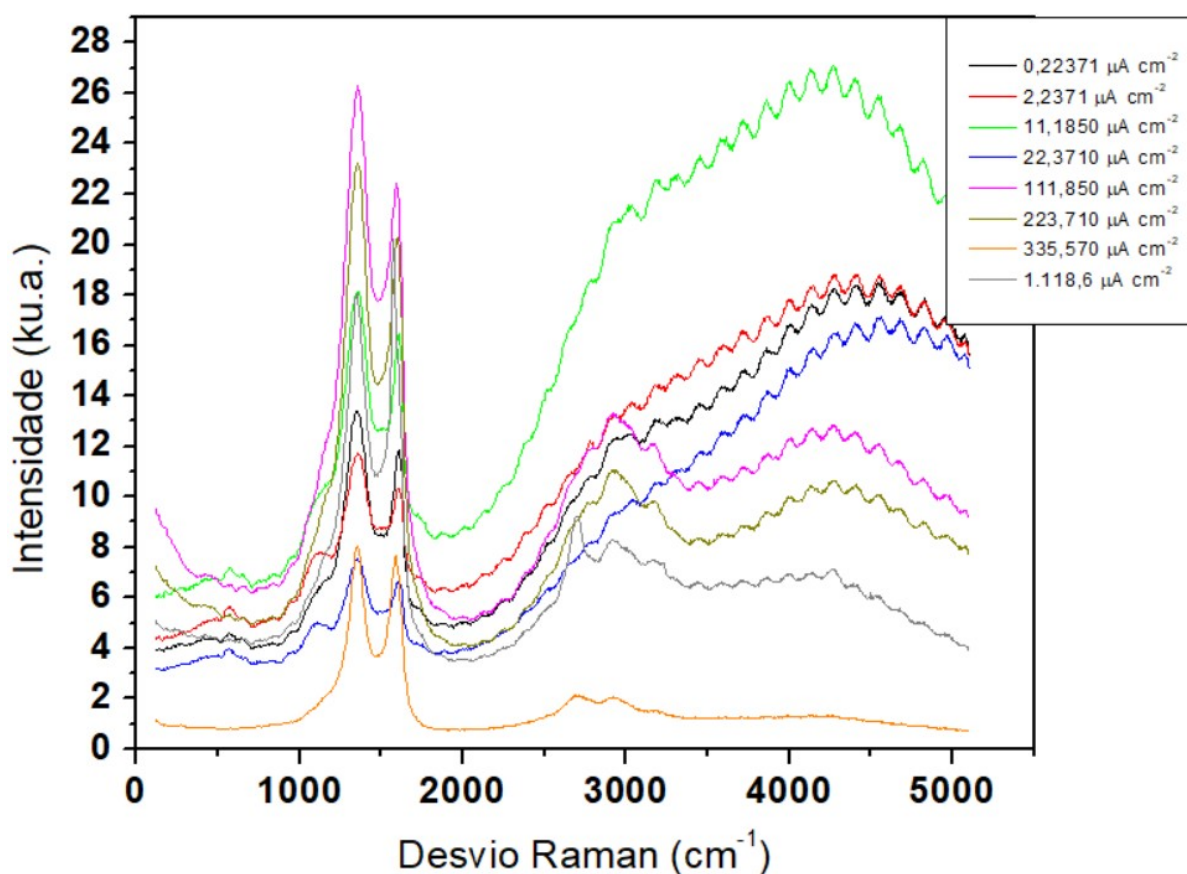
FONTE: O autor.

As condições de preparo da esfoliação eletroquímica anódica alteram a morfologia observada para as partículas. Deste modo, se as condições escolhidas forem brandas, levam à formação de partículas mais esféricas. Se as condições forem menos brandas, tem-se partículas mais planas e muitos detritos.¹⁵ (55-58)

A espectroscopia Raman (Figura 18) apresentou as bandas características D (~1.350,00 cm⁻¹, associada a defeitos estruturais)(59), G (~1.550,00 cm⁻¹, referente ao modo respiração dos hexágonos da rede de carbono)(59), porém, a banda 2D foi sobreposta em decorrência de luminescência exceto para a amostra 335,57 μA cm⁻².

¹⁵ Detritos ou debris, são fragmentos de partículas de óxido de grafeno que atuam agentes nanotóxicos.

Figura 18 – Espectros Raman para as diferentes condições de síntese: 0,22371 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha preta); 2,2371 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha vermelha); 11,1850 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha verde); 22,3710 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha ciano); 111,850 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta); 223,710 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha amarelo escuro); 335,570 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha laranja); 1.118,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha cinza).



FONTE: O autor.

Desta forma, observa-se a partir da Figura 18 que quando menor a densidade de corrente mais luminescência as partículas apresentaram. Isso se deve, possivelmente, ao aumento da quantidade de defeitos presentes nas partículas. Deste modo, avaliou-se a influência de j no grau de oxidação das partículas (Tabela 2).

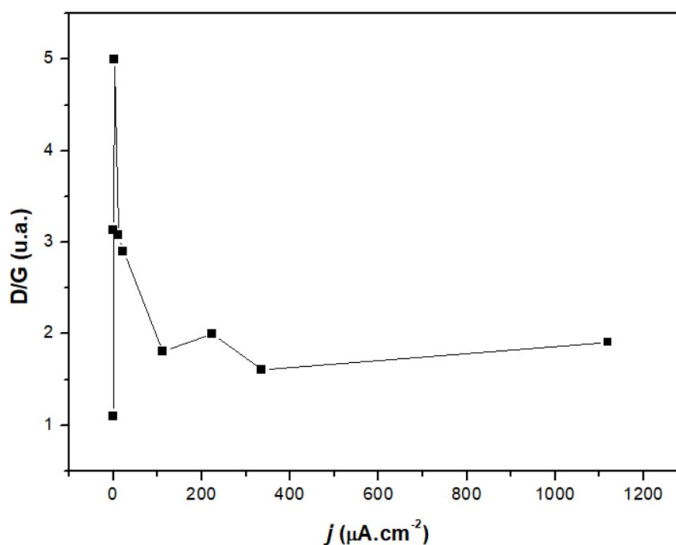
Tabela 2 – Valores de carga, grau de defeitos (D/G) e grau de grafenização das partículas preparadas como função de j .

j ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Carga ($\text{C cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	Relação D/G
Grafite	-	1,10
0,22371	$2,24 \times 10^{-4}$	3,13
2,2371	$2,24 \times 10^{-3}$	5,00
11,1850	$1,12 \times 10^{-2}$	3,08
22,3710	$2,24 \times 10^{-2}$	2,90
111,850	0,112	1,81
223,710	0,224	2,00
335,570	0,346	1,61
1.118,6	1,120	1,91

FONTE: O autor.

Observa-se que em condições de baixo j tem-se partículas pequenas, mas, com elevadíssimo grau de defeito e luminescência. E, em geral, a relação de defeitos (D/G) diminui em função do aumento de j no sistema (Figura 19).

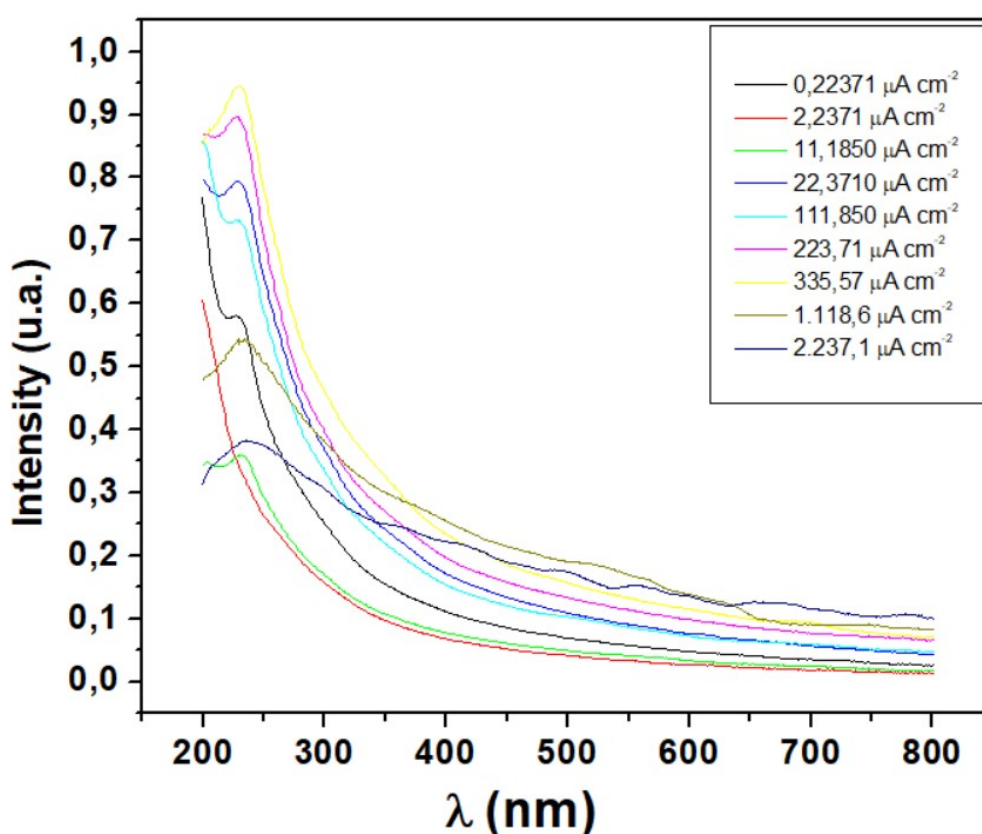
Figura 19 – Gráfico da relação D/G vs. j para os dados da tabela 2 apresentando o perfil de decaimento do grau de defeito como função da densidade de corrente.



FONTE: O autor.

Tal efeito, pode ser associado ao aumento do tamanho médio de partículas previamente discutido. Os defeitos em partículas de óxido de grafeno, em geral, ocorrem nas bordas do domínio das partículas (por serem regiões quimicamente mais reativas). Deste modo, aumentando-se o tamanho médio do domínio, seria esperado a diminuição gradativa da relação D/G e de sua luminescência. As partículas resultantes do processo de esfoliação foram também estudadas via Uv-Vis (Figura 20).

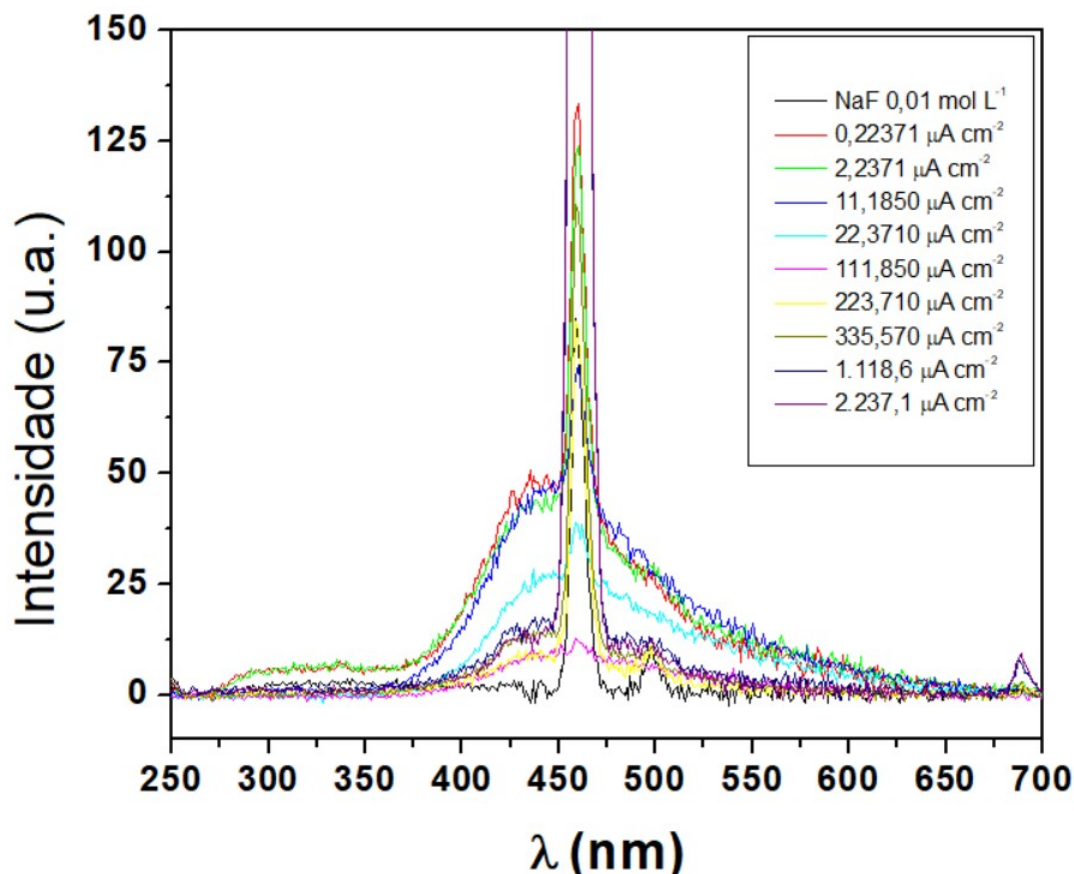
Figura 20 – Espectros de UV-Vis para as diferentes densidades de corrente: NaF $0,010 \text{ mol L}^{-1}$; $0,22371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha vermelha); $2,2371 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha azul claro); $11,1850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha verde); $22,3710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha ciano); $111,850 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta); $223,710 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha laranja claro); $335,570 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha amarelo escuro); $1.118,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha cinza) e $2.237,10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta claro).



FONTE: O Autor.

O espectro apresenta duas bandas, uma menos intensa em 300 nm e outra de maior intensidade em 230 nm (Figura 21). A banda em 230 nm é característica da excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ devido aos domínios sp^2 dos anéis aromáticos presente nas nanopartículas.(60-62) A banda presente em 300 nm pode ser atribuída à presença de defeitos, esta é correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações carbono-oxigênio.(60-62) Deste modo, o comprimento de onda utilizado para as medidas de luminescência foi de 230 nm (Figura 21).

Figura 21 – Espectros de luminescência para diferentes densidades de corrente: NaF 0,010 mol L⁻¹; 0,22371 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha vermelha); 2,2371 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha azul claro); 11,1850 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha verde); 22,3710 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha ciano); 111,850 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta); 223,710 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha laranja claro); 335,570 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha amarela escura); 1.118,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha cinza) e 2.237,10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (linha magenta claro).

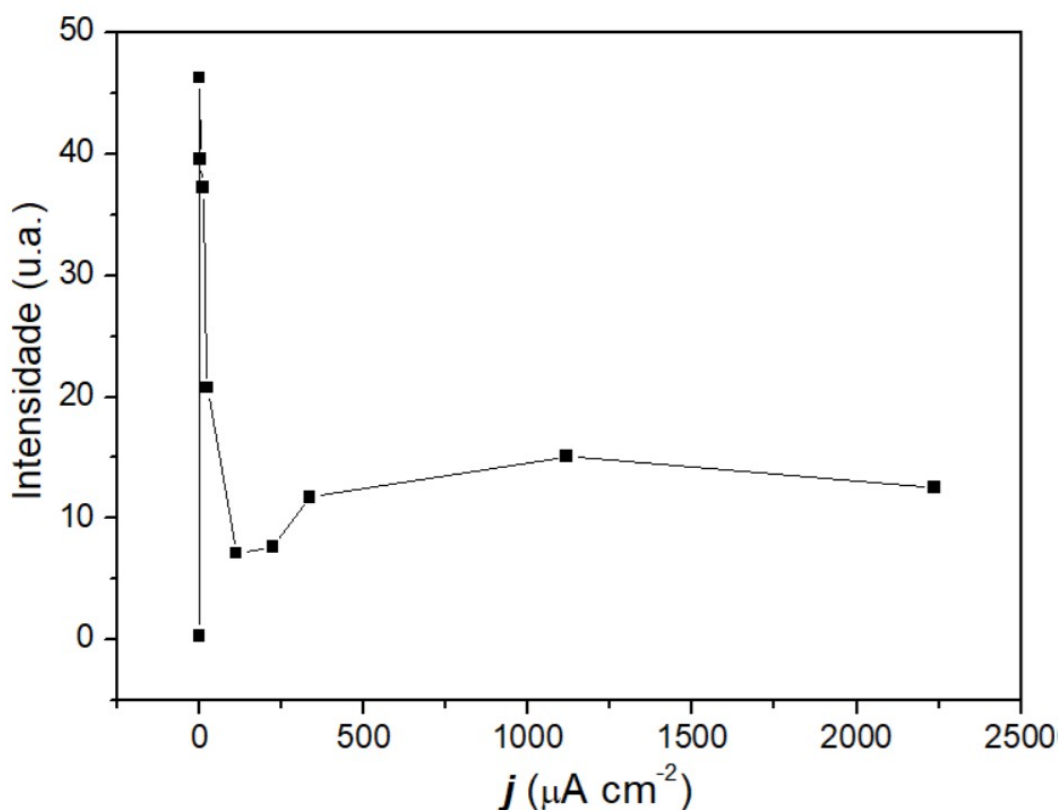


Fonte: O autor.

O perfil de luminescência observado na Figura 21 apresenta bandas de emissão alargadas em 300 nm para a amostra 0,1 mA e 450 nm para as amostras NaF 0,010 mol L⁻¹; 0,22371 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 2,2371 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 11,1850 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 22,3710 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 111,850 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 223,710 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 335,570 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 1.118,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e 2.237,10 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Em 460 nm, observou-se para todas as soluções, o espalhamento Raman da excitação em 230 nm. As emissões largas em 300 e 450 nm devem-se, possivelmente, a ampla distribuição de tamanho médio de partículas na dispersão, que resulta em diversos comprimentos de onda de emissão não resolvidos pelo aparelho.

A partir dos dados da figura 21, foi possível gerar a figura 22, onde observa-se a variação da propriedade luminescência como função do aumento da densidade de carga.

Figura 22- Gráfico da intensidade de luminescência vs. j apresentando o perfil de decaimento da intensidade como função da densidade de corrente.

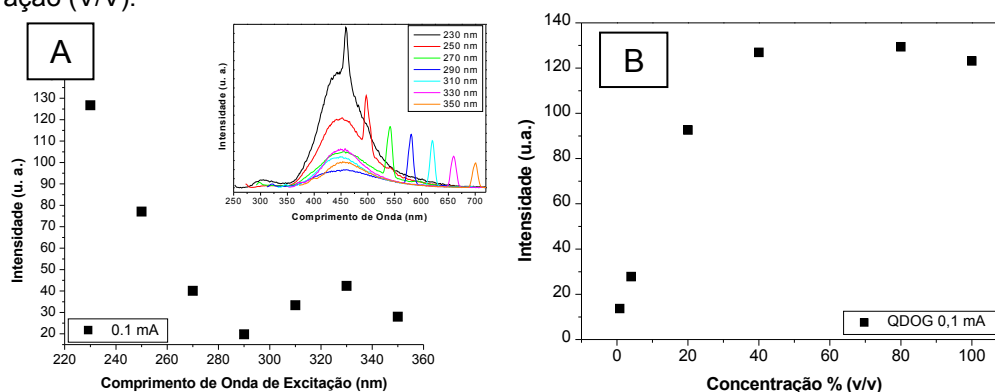


Fonte: O autor.

Explica-se tal comportamento, segundo a MOE, como decorrente do uso de velocidades de esfoliação mais lentas, onde há formação de partículas menores e, quando em velocidades de esfoliação mais rápidas, partículas maiores. Logo, a formação de pontos quânticos de carbono decorrentes de diferentes estados de superfície seria, em tese, mais proeminente em partículas menores.

Esta previsão foi confirmada experimentalmente, onde partículas maiores têm menor luminescência e partículas menores, maior luminescência. A diminuição da intensidade na luminescência decorre do aumento da fração não luminescente de partículas na dispersão. O estudo da dependência da variação do comprimento de onda de excitação foi realizado (Figura 23).

Figura 23 – Comparativo entre comprimento de onda emissão com λ_{Ex} e concentração relativa de partículas de óxido de grafeno: (a) Comprimento de onda de emissão em função das diferentes energias de excitação para a amostra preparada a $22,3710 \text{ nA cm}^{-2}$ (condição branda de preparo, elevado grau de oxidação e tamanho nanométrico) (b) variação da intensidade de luminescência com a concentração (V/V).

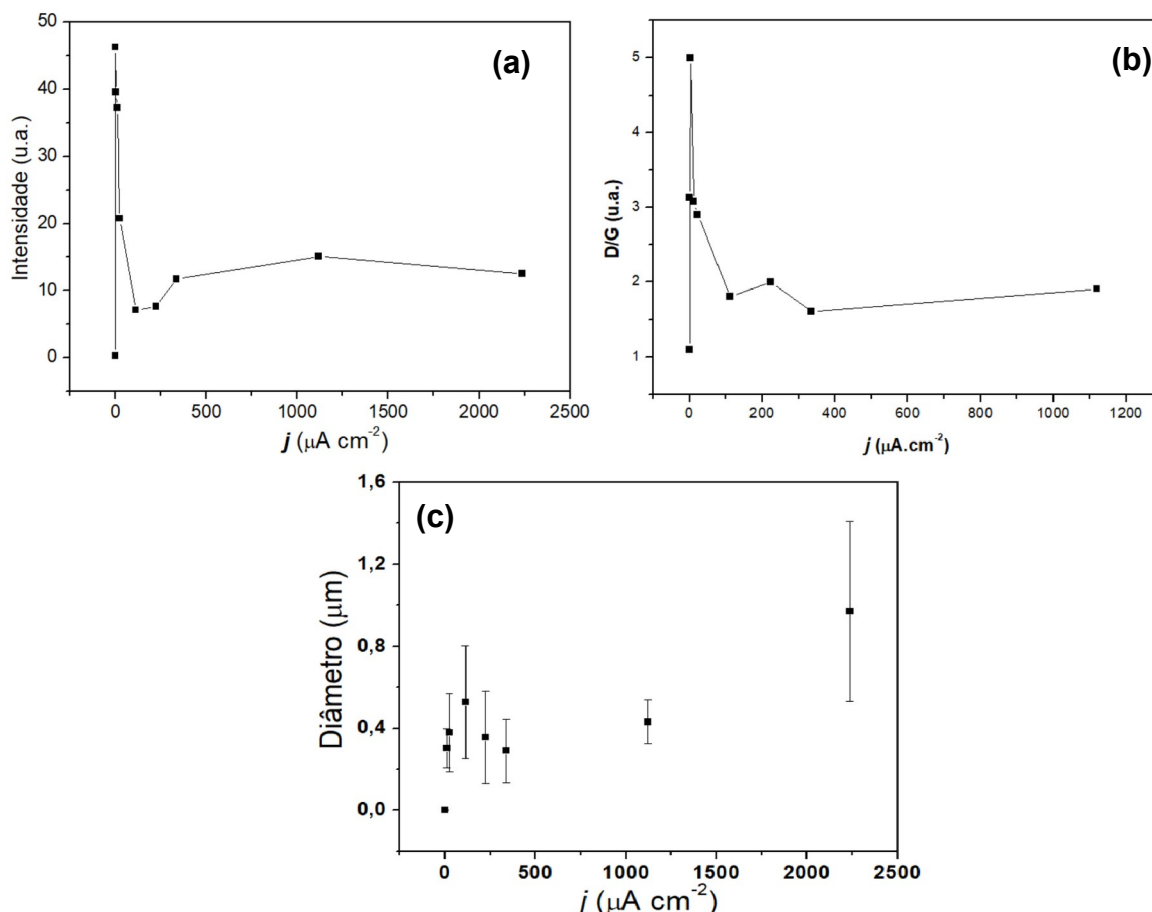


Fonte: O autor.

A intensidade da emissão das partículas apresentou dependência com o comprimento de onda de excitação. Quando excitadas de 230-350 nm (Figura 23a), notou-se um decaimento na intensidade de emissão. O mecanismo de dependência da luminescência com o comprimento de onda de emissão ainda é objeto de estudo. É importante salientar que existe em dispersão sempre dois tipos de partículas: luminescentes e não luminescentes. Variando-se a concentração relativa de partículas de grafênicas (Figura 23b), observa-se o aumento proporcional da intensidade de luminescência com a queda da concentração tendo o máximo entre as marcas de 40% e 80%. Isso ocorre devido a diluição das partículas **não luminescentes** na solução que absorvem/refletem/espalham a emissão gerada pelas que apresentam luminescência. Após, observa-se o decréscimo na intensidade de luminescência (nas marcas menores que 40%) causado pela diluição das próprias partículas luminescentes em solução.

Associando-se as informações contidas na Figura 24, observa-se que com o aumento da densidade de corrente ocorrem, simultaneamente, a **diminuição** da luminosidade, do grau de defeitos e o **aumento** do diâmetro médio de partículas. Como demonstrado no Cap 2 seção 2.4.2.1 Figura 13, a associação destas figuras não é mera causalidade. Os efeitos relacionam entre si pelo emprego da densidade de corrente que age na interface eletrodo-solução.

Figura 24 – Comparação entre os diferentes tipos de dependência da densidade de corrente: (a) luminescência, (b) grau de defeito D/G e (c) diâmetro médio de partículas.



Fonte: O autor.

Uma possível explicação para tal comportamento observado na figura 24, talvez resida no domínio de tamanho. Em partículas em que o domínio é grande (elevada densidade de corrente e diâmetro médio), a quantidade de defeitos nas partículas é menor (baixa relação D/G), pois estes localizam-se de maneira mais abundante nas bordas das superfícies. Isso pois, como a superfície gráfica é muito hidrofóbica, e a tensão superficial muito elevada (para este sistema em questão, como visto no Cap 1), quando ocorre uma funcionalização (num sítio ativo, por exemplo), a tensão superficial decresce localmente e a superfície nessa região específica torna-se mais molhável. Nessa nova situação, as reações serão preferencialmente conduzidas em tal região modificada onde os processos de formação de poro, canais, etc, adquirirão mais vigor e velocidade em decorrência da elevada densidade de corrente. Dependendo da extensão do fenômeno, tem-se uma partícula de grande superfície

pouco modificada em sua região central, mas muito alterada em sua região marginal. Nessa situação ocorre uma partícula de grande diâmetro médio, baixo grau de defeitos e, por consequência, pouca luminescência em decorrência da não formação expressiva de pontos quânticos de carbono.

Para o caso em que a densidade de corrente é menor, tem-se uma oxidação na superfície eletródica de menor vigor, mais homogênea e superficial. Isso pois, a reação não deve possuir, em tal condição, energia suficiente para quebrar as ligações C-C sigma e perfurar eficazmente a superfície.

Numa impossibilidade da energia aplicada pela fonte externa ser escoada para dentro do eletrodo via quebra da ligação C-C sigma e subsequente formação de poros, canais, etc, seria esperado que reações oxidativas sucessivas, em regiões próximas ao primeiro ponto de ataque, ocorressem por estes se tratarem de locais mais funcionalizados que a média da superfície eletródica. Tal efeito, levaria a tensão superficial local na região funcionalizada ser menor que em outras localidades do eletrodo não funcionalizado. Neste segundo ponto de oxidação, seria repetido o passo de quebra das ligações C-C sigma e sua incapacidade de formar poros, etc. Se tal situação ocorresse, em decorrência de uma segunda queda na tensão superficial local, tudo se repetiria novamente até que a partícula fosse esfoliada pela diminuição gradual da interação π -stacking.. Deste modo, ocorreria, em certa medida, a funcionalização proeminente da região central do domínio em relação à sua região marginal. Essa proposta de mecanismo para a região de baixa densidade de corrente, levaria a partículas com menor domínio de tamanho e elevado grau de defeitos.

De fato, é provável que o processo de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso seja controlado pela dificuldade de oxidação das ligações C=C π e C-C sigma na matriz grafítica. Um indicativo que suporta esse argumento reside na grande dificuldade em se esfoliar matrizes muito ordenadas como a grafita pirolítica altamente ordenada, onde a tensão aplicada supera 4,0 V chegando normalmente a 10,0 V. Em uma grafita pirolítica, as faces do cristal são bem-ordenadas e, por consequência, sua reatividade química. Portanto, não é muito difícil encontrar artigos que apresentem a abertura eletródica de grafita pirolítica altamente ordenada esfoliada via eletroquímica

com uma forma de um pequeno leque negro aberto. A grafita abre onde a região tem maior reatividade química, ou seja, onde a eletricidade pode escoar mais facilmente.

2.5 CONCLUSÃO PARCIAL

No presente capítulo, demonstrou-se a viabilidade da esfoliação eletroquímica do eletrodo de grafita via polarização catódica pelo radical DMF *in situ*. Esse fato reforça o argumento que a MOE apresenta a respeito do mecanismo de esfoliação ser majoritariamente via radicais provenientes da eletrólise da água, para células de esfoliação anódicas. Além disso, a técnica de esfoliação eletroquímica abre margem para sínteses de partículas grafênicas modificadas *in situ*.

Os estudos das superfícies eletródicas evidenciaram alterações morfológicas como função da densidade de corrente j . A mudança na forma do eletrodo culmina com a formação de poros e canais que pode ser, em certa medida, modulada pela variável j . Se, utiliza-se um elevado j , esperar-se-ia uma elevada formação de poros e canais e vice-versa. As relações D/G para as superfícies estudadas apontam para a mesma direção, apresentando, em geral, um aumento de D/G proporcional a j .

As partículas preparadas para tais valores de j , demonstraram aumento de seu diâmetro médio com o aumento de j , porém, um decréscimo da relação de defeitos D/G para um mesmo aumento de j . Deste modo, em geral, partículas pequenas e muito defeituosas (preparadas em baixo j) geram grande luminescência e partículas grandes e pouco defeituosas (preparadas em elevado j), não.

Assim, pôde ser observado a capacidade apresentada pela técnica de esfoliação eletroquímica anódica, em fornecer certo grau controle nas arquiteturas das partículas grafênicas, seja em uma modificação *in situ*, no seu tamanho médio de partícula, teor de defeitos ou mesmo preferindo partículas luminescentes ou não.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTRODUÇÃO

O uso de corrente alternada¹⁶ em sistemas eletroquímicos têm sido abordado pela literatura.(63-66) No entanto, as diferentes formas de aplicação deste conceito são o que caracterizam seu real valor. Desta forma, no presente trabalho e com auxílio da MOE, buscou-se o aumento da velocidade reacional de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso, visando o aumento da escalabilidade industrial da técnica. Isto seria possível, em tese, porque o processo de esfoliação eletroquímica, inicialmente, ocorre superficialmente. Portanto, quanto mais área ativa, mais material grafênico pode ser preparado por unidade de tempo.

Logo, se o sinal alternado fosse modulado de forma a priorizar apenas a esfoliação eletroquímica superficial do eletrodo, seria observado um aumento da pureza das partículas contendo pontos quânticos de carbono como também a diminuição do tempo necessário para se realizar a obtenção de material grafênico de outras ordens de grafenização.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a esfoliação eletroquímica em corrente alternada;
- Realizar a esfoliação eletroquímica em potencial alternado;
- Investigar a escalabilidade da técnica de esfoliação eletroquímica em condições alternadas de potencial e corrente.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Estudo de esfoliação eletroquímica em corrente alternada (EECA).

¹⁶ Embora a definição de sinal AC seja “uma corrente que altera sua magnitude e polaridade em intervalos regulares de tempo” e, o presente trabalho entenda que todos os sinais gerados aqui são, de fato, sinais pulsados em diferentes frequências, por praticidade, serão mantidas as mesmas nomenclaturas que os artigos da área utilizam. Portanto, um sinal pulsado negativamente/positivamente de corrente será chamado AC e o mesmo para um sinal pulsado de potencial (AP).

A investigação do processo de EECA pela ação de um sinal alternado de corrente deu-se via cronopotenciometria. Deste modo, ajustou-se a amplitude de sinal com $\pm 0,5$ mA de magnitude e frequência de 2,00 Hz de modo a se aplicar uma onda triangular. Os estudos foram realizados no equipamento PGSTAT 100 (Metrohm, booster 20 A) em célula de três eletrodos E_w =grafita (cilindro 4,00 cm²), C_E = grafita (4,00 cm²) e R_E = Ag⁺/AgCl/Cl⁻ em meio aquoso NaF 0,010 mol L⁻¹. A onda adotada foi construída utilizando-se a programação da técnica de cronopotenciometria.

3.3.2 – Estudo de esfoliação eletroquímica em potencial alternado (EEPA).

Para a investigação do processo de EEPA, utilizou-se Na₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ (PGSTAT 100 (Metrohm, booster 20 A)), E_w =grafita (cilindro, 4,00 cm²), C_E = grafita (cilindro, 4,00 cm²) e R_E = Ag⁺/AgCl/Cl⁻. Para tal, utilizou-se uma forma de sinal: 0,0 V, +3,0 V, 0,0 V por t = 0,333 s, 0,0 V por t = 0,333 s e 0,0 V, -3,0V, 0,0 V por t=0,333 s, resultando numa onda triangular de frequência f= 1,00 Hz. Para a f= 15,0 Hz, realizou-se o múltiplo do sinal em 1,0 Hz. A onda adotada foi construída utilizando-se a programação da técnica de cronoamperometria.

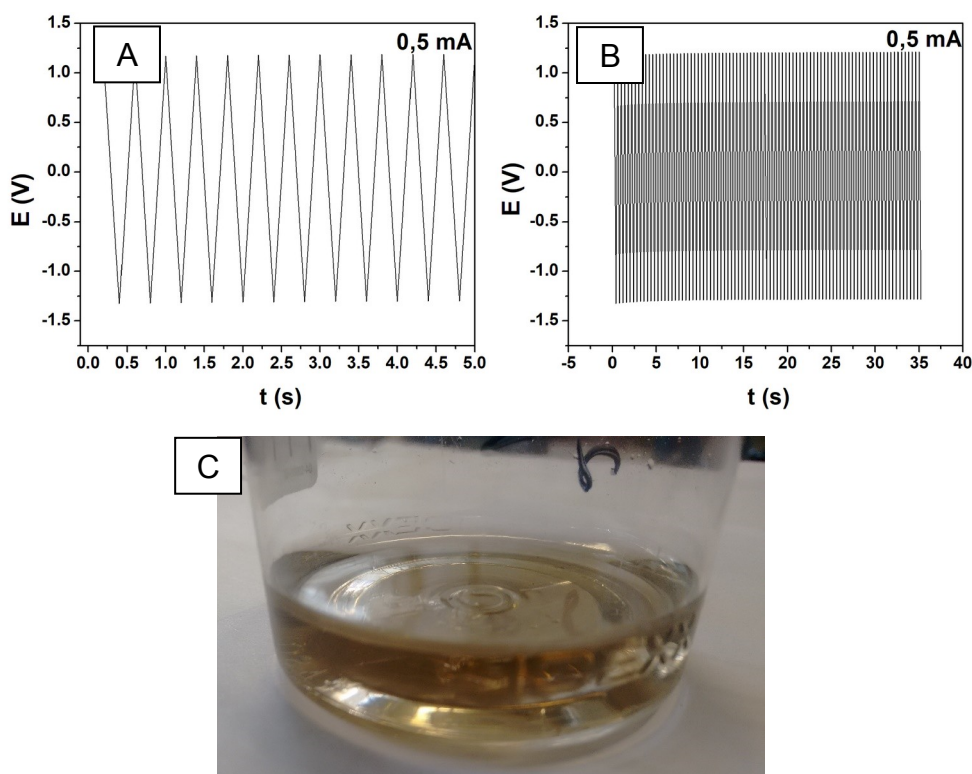
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: INFLUÊNCIA DA CORRENTE/POTENCIAL ALTERNADOS NA VELOCIDADE DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS GRAFÊNICOS PREPARADOS VIA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA EM MEIO AQUOSO.

3.4.1 Investigação do processo de esfoliação eletroquímica anódica em meio aquoso via **corrente alternada** (EEACA).

A escolha de uma onda triangular para a variação de sinal para a perturbação do sistema deu-se em decorrência do tipo de mecanismo envolvido no processo de esfoliação eletroquímica em corrente contínua. Nas figuras 25a e 25b, observam-se as formas das ondas aplicadas em diferentes escalas de tempo. O potencial desenvolvido ($\approx E = \pm 1,45$ V) foi ocasionado em decorrência da aplicação da corrente alternada de $\pm 0,50$ mA. A magnitude utilizada foi suficientemente elevada para a

formação de radicais derivados do processo de eletrólise da água (Figuras 25a e 25b) resultando na síntese de óxido de grafeno nanoparticulado (Figura 25c).

Figura 25 – Sinal alternado na amplitude de $\pm 0,50$ mA em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaF: (a) demonstração da forma do sinal oscilante em menor escala, (b) forma da onda no tempo de síntese total e (c) amostra de óxido de grafeno preparado via corrente alternada.



Fonte: O autor.

Deste modo, observou-se a ocorrência do processo de exfoliação eletroquímica em condições de corrente alternada. O material obtido exibe características visuais similares a partículas de carbono previamente reportadas.

3.4.2 Investigação do efeito que a forma da onda, em termos do potencial, exerce sobre o processo de esfoliação eletroquímica para **potencial alternado** (EEPA).

Como demonstrado anteriormente, a esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternado pôde ser realizada. Isso porque, segundo a MOE, a esfoliação eletroquímica baseia-se, majoritariamente, na extensão do processo de

oxidação que decorre da ação radicalar a partir da eletrólise da água em superfície gráfica.

Logo, em situações em que baixas frequências fossem utilizadas, por exemplo 1 Hz, o sistema alternado aproximar-se-ia, em certa medida, de um sistema em regime contínuo (que permite a formação de compostos de intercalação). Porém, com a elevação da frequência, seriam observados ao menos dois fenômenos: (a) a não esfoliação do eletrodo devido a não formação dos compostos de intercalação; ou, (b) a rápida esfoliação do eletrodo, que seria demonstrada pelo incremento na quantidade da produção mássica. Como será visto mais adiante, a situação (b) é confirmada. Isso pois, a MOE certifica-se de que não é a formação de compostos de intercalação o principal agente de incremento cinético do processo, mas a eletrólise da água. Por certo, todo o processo de intercalação exige um tempo mínimo necessário para que ocorra, que inclui, além de outros fatores, a difusão e migração da solução até o eletrodo e, após, das espécies internamente ao eletrodo.

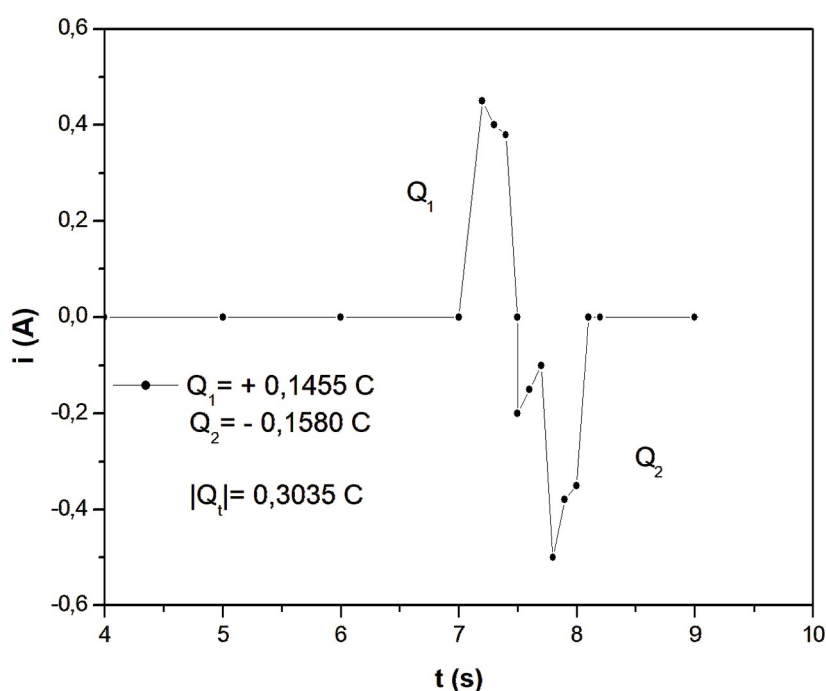
Em suma, a MOE prediz que em elevadas frequências não haveria tempo suficiente para a formação dos compostos de intercalação. Disso decorrem, novamente, duas consequências: (a) ou são os radicais que esfoliam o eletrodo (b) ou a esfoliação não ocorre. Neste caso, a alternativa (a) se mostra verdadeira.

Portanto, faz-se necessária uma breve descrição de como o eletrodo poderia ser esfoliado via um dado sinal alternado. Talvez uma possível explicação resida na excitação eletrônica causada pelo processo de oscilação na interface eletrodo-solução. Isso pois, em virtude da estrutura gráfica certamente excitar-se eletronicamente com as oscilações de potenciais elétricos, ocorre a alteração da estrutura de bandas do material e da interface eletrodo-solução (p.ex. dupla camada elétrica), simultaneamente, facilitando a transferência de carga e demais processos que disso derivam. Outro fator importante reside na ausência de limitação no transporte de massa que este tipo de mecanismo implica, uma vez que a reação que produz a esfoliação é, para fins práticos, independente de tais processos. A dissolução de eletrodos em decorrência da aplicação de um sinal alternado não é um fenômeno novo, mas ainda carece de adequada interpretação.(65)

Portanto, faz-se necessário o estudo dos efeitos das características da onda na qualidade do material preparado. Para tal, utilizou-se uma forma de sinal: 0,0 V, +3,0

V, 0,0 V por $t = 0,333$ s, 0,0 V por $t = 0,333$ s e 0,0 V, -3,0V, 0,0 V por $t=0,333$ s, formando, portanto, uma onda triangular de frequência $f= 1,00$ Hz. Porém, a resposta de corrente que o sistema eletroquímico devolveu não acompanhou a perturbação de potencial inicialmente proposta (Figura 26).

Figura 26 – Forma da onda retornada pelo sistema eletroquímico utilizada para esfoliação eletroquímica em potencial alternado.

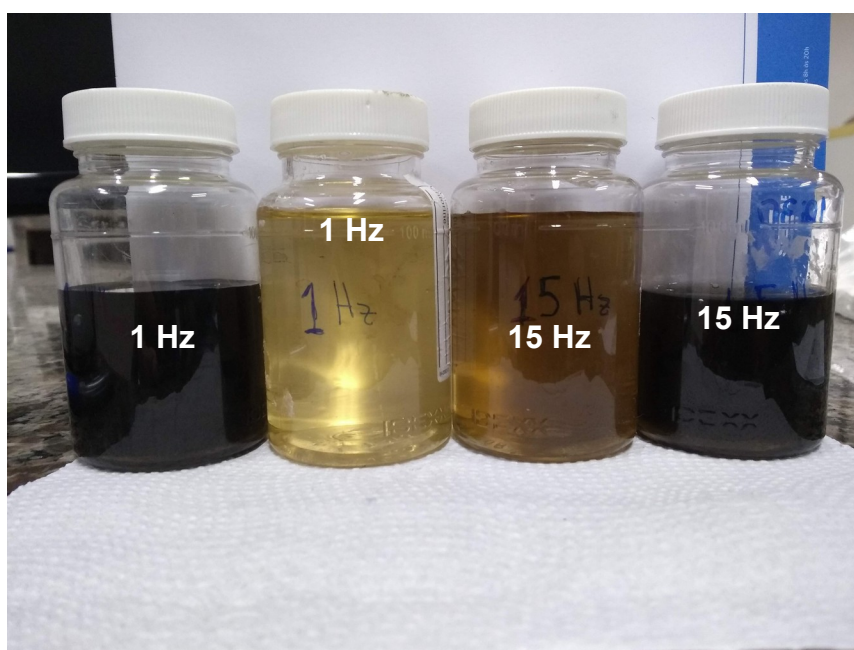


Fonte: O autor.

Assim, para uma perturbação triangular de potencial, obteve-se uma resposta não linear de corrente. Isso decorre, possivelmente, pela existência de queda ôhmica no sistema ocasionada a partir dos processos de difusão e migração dos portadores de carga não responderem linearmente a histerese de potencial gerada na célula. Na prática, o sinal alternado deve possuir energia suficiente para sobrepujar tais efeitos de resistência. Assim, observa-se uma deformação na forma do sinal e, portanto, na distribuição das reações que ocorrem no eletrodo e, portanto, nas modificações que os materiais grafênicos recebem durante o processo de esfoliação. Tal efeito deve ser levado em conta e corrigido para se ter um melhor controle das propriedades dos materiais obtidos.

A Figura 27 apresenta a imagem das frações decorrentes do processo de EEPA. Em castanho claro, para 1 Hz e 15 Hz, está o filtrado nanoparticulado, mais concentrado para 15 Hz. Em negro, um filtrado de tamanho superior ao nanoparticulado. Estima-se que cerca de 40% da massa produzida de material grafênico, no processo EEPA, permaneça em suspensão, enquanto que o restante, possa ser facilmente removido da dispersão via filtração simples por gravidade.

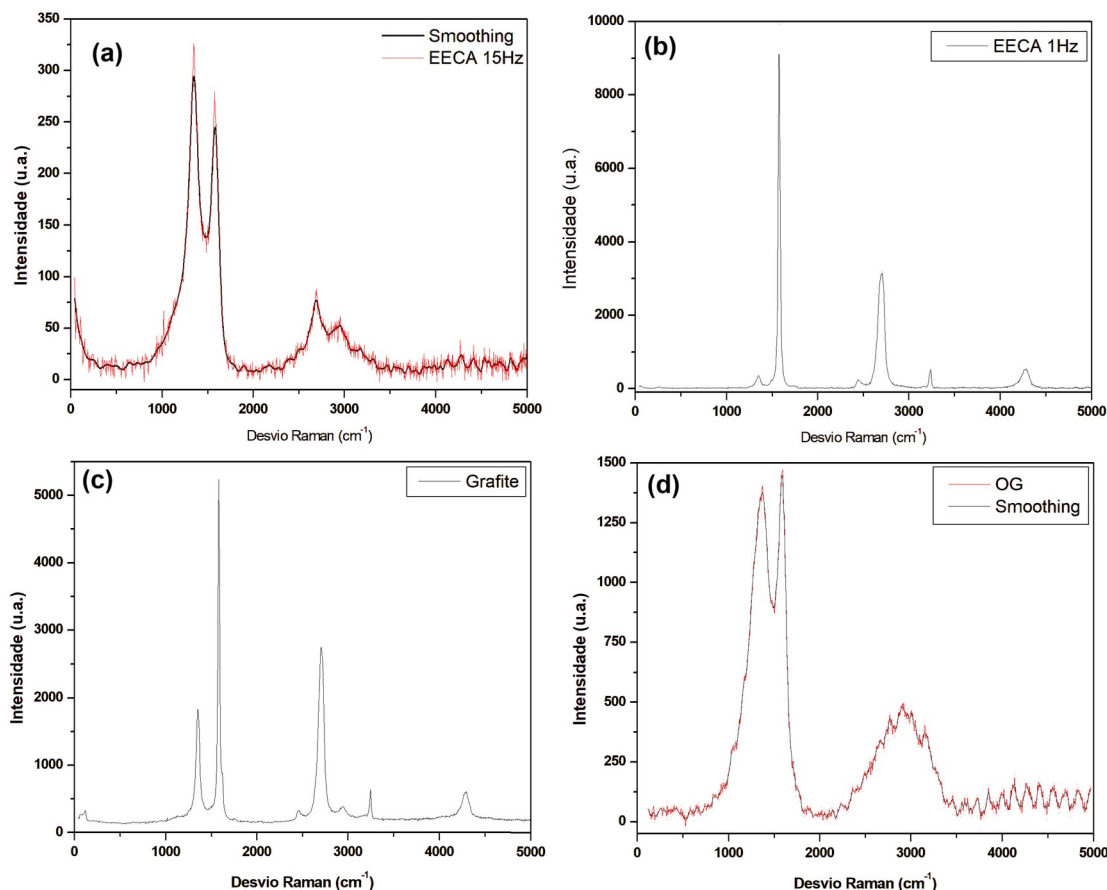
Figura 27 – Imagem dos produtos preparados nas frações: nanoparticuladas (dispersão castanho claro) e micropartículas (dispersão negra) a EEPA com $f=15$ Hz e EEPA com $f=1$ Hz.



Fonte: O autor.

Os perfis (28a-d) dos espectros Raman são apresentados para a EEPA de frequência de 1,0 Hz e frequência de 15,0 Hz comparado-se a relação de defeitos com grafite comercial e óxido de grafeno (OG).

Figura 28 – Espectroscopia de espalhamento Raman para: a) EEPA com $f = 15$ Hz ($D/G = 2,60$), EEPA com $f = 1$ Hz ($D/G = 0,08$), d) grafite ($D/G = 0,87$) e (e) óxido de grafeno ($D/G = 3,51$).



Fonte: O autor.

Deste modo, observa-se da figura 28a que a frequência de 15 Hz eleva o grau de oxidação do material ($D/G=2,60$) comparativamente ao grafite comercial ($D/G=0,87$, Figura 28c). A EEPA em 1 Hz (figura 28b) apresentou grau de oxidação inferior ($D/G= 0,08$) a EEPA 15 Hz e ao grafite comercial. A fim de comparação, como esperado, o óxido de grafeno (Figura 28d) apresentou, de longe, o maior grau de oxidação ($D/G= 3,51$).

Nota-se, portanto, que resultados muito diferentes foram obtidos com a mesma forma de perturbação de potencial, à exceção da energia aplicada ao sistema que é função da frequência utilizada. Assim, explicam-se os resultados tendo em mente que: a) Aumentando-se a energia do sistema eleva-se a carga e, portanto, a produção de espécies oriundas da decomposição da água desencadeando o aumento do grau de oxidação da estrutura grafênica resultante; b) Diminuindo a energia do sistema reduz-

se a carga e, portanto, a produção de espécies oriundas da decomposição da água levando numa possível inalteração do grau de oxidação da matriz gráfitica.

3.4.3 Comparação das capacidades de produção de materiais grafênicos por diferentes métodos de preparo

A forma do sinal presente na figura 26 foi utilizada para uma estimativa, em escala de bancada, da capacidade que o método EEPA possui de melhorar a cinética reacional para elevar a produção mássica de material grafênico. Como reportado previamente, grande é o desafio de abastecimento mundial por materiais grafênicos, sobre tudo, no Brasil. A tabela 3 apresenta valores de produção, em massa, para diferentes métodos de preparo de materiais grafênicos (partículas até ~10 camadas de grafeno).

Tabela 3 – Método de produção, qualidade (D/G) do material grafênico, massa (g h^{-1}) e volume mensal (supondo 22 dias úteis em operação de 8 horas diárias). Para massa inicial de 1,0 g de grafita ou análoga em outras técnicas. Os valores recebem um fator de escalonamento de mil vezes a massa inicial de grafita.

Método de Produção	Qualidade e (D/G)	Massa (g h^{-1})	Volume de produção* (kg mês^{-1})	$\times 10^3$ Escalonamento (kg mês^{-1})	Ref.
EEPA EECA	0,08	0,1117	0,0196592	19,66	*
EEDC	0,80	0,0280	0,004928	4,93	*
CVD	~ 0,00	473,5	83,336	-	67
Sonificação	< 0,53	0,0450	0,00792	7,92	69
Moinho	0,17- 0,37	5,300	0,9328	932,8	68
EECA	0,16	20,00	3,520	3,520,0	66
Hummers/ modificado	~ 0,80	142,0	3,125	-	69,70

* Este trabalho.

FONTE: O autor.

A Tabela 3 apresenta exemplos de valores mássicos de materiais grafênicos para diferentes métodos de produção. É importante salientar a existência bastante

variada de métodos de preparação de materiais grafênicos na atualidade que vão desde métodos “clássicos” como CVD e Hummers até sínteses verdes.(67)

A classe “qualidade” presente na Tabela 3 sempre terá o fator “matriz de carbono” como principal influência, ou seja, há uma intrínseca dependência da qualidade do material obtido com respeito à matriz de onde se é esfoliado. Em seguida, a arquitetura do método de preparo, se: “*top down*” (quando no preparo se dá o desmantelado de uma estrutura grafítica, por exemplo) ou “*bottom up*” (quando se constrói dada estrutura grafítica). Em terceiro, o método em si, pois, quando agregam-se modificações indesejadas na estrutura grafênica, afeta-se a qualidade do material obtido e, portanto, sua aplicabilidade.

Desta forma, é possível avaliar a partir da Tabela 3, tendo por padrão de comparação a qualidade e volume mássico de produção do material grafênico preparado por CVD (pois é o principal método de preparo de grafeno comercial utilizado atualmente), que métodos majoritariamente mecânicos como o rotor-estator levam a uma elevada produção de materiais grafênicos. Já métodos baseados em uso predominante de ultrassom levam a uma baixa produção mássica. No entanto, quando se compara os valores encontrados para esfoliações em corrente/potencial alternado, observa-se um grande melhoramento da escalabilidade do processo podendo-se chegar a 42 vezes o valor obtido para a CVD.

Os valores mássicos (Tabela 3) obtidos a partir da esfoliação eletroquímica em corrente contínua (preparados em 8,0 V e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mol L⁻¹) são 4 vezes menores que os valores de esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternado (preparados com sinal alternado de: $\pm 0,50$ mA em NaF 0,01 mol L⁻¹ e $\pm 3,0$ V Na_2SO_4 0,50 mol L⁻¹, respectivamente). Com respeito a qualidade do material obtido, observa-se uma melhora de 10 vezes na relação D/G para o preparo em corrente/potencial alternado.

A fim de comparação, analisando-se os dados da **tabela 2 da seção 5.2.2 para o material preparado na densidade de corrente contínua de 335,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, cujo valor de densidade de carga é 0,346 C cm⁻² s⁻¹**, obtêm-se uma relação **D/G= 1,61**. Para um material preparado sob condição aproximadamente similar, porém, com

potencial alternado, a **densidade de carga, em módulo**, é de **$0,3055 \text{ C cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$** e o valor de **$D/G = 0,08$** . Isso demonstra que a esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternado leva a uma melhora substancial na qualidade das partículas grafênicas obtidas, além do incremento mássico de produção.

Os valores mássicos das esfoliações em correntes/potenciais alternados do presente trabalho e da literatura diferem, tecnicamente, apenas quanto a forma do sinal e os eletrólitos. Na literatura, preferiu-se o uso de uma onda mais agressiva (menor frequência $f = 0,1 \text{ Hz}$, porém, maior amplitude $A = \pm 10 \text{ V}$, forma quadrada) e meio aquoso ($\text{pH} = 1,8$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBA.HSO}_4$), no presente trabalho não, pois, o objetivo proposto era estudar o controle da arquitetura das partículas grafênicas a partir de perturbações alternadas de corrente ou potencial elétrico.

Uma possível vantagem de um processo de esfoliação em potencial alternado sobre um processo de esfoliação em corrente alternada, pode residir no melhor controle das reações eletródicas apresentado pelo ajuste mais facilitado dos níveis de energia das espécies envolvidas na reação. A variável corrente modula, basicamente, o número de reações na superfície do eletrodo, mas, limita o controle preciso do potencial aplicado. Talvez, esse argumento explique a diferença na qualidade dos materiais ser o dobro, ou seja, o material preparado em corrente alternada exibe duas vezes mais defeitos que o produzido em potencial alternado. Mas, este ainda é um campo amplo para pesquisas futuras e o presente trabalho carece de dados para discutir mais que o exposto.

Uma perspectiva futura, seria associar o efeito do **controle da densidade de corrente** (demonstrado no capítulo 2) com o **conceito de esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternado**. No caso onde se controla a densidade de corrente, modulam-se as propriedades das partículas. Para o sinal alternado, modifica-se a velocidade da reação. O efeito global esperado da combinação de tais fatores, consistiria no controle simultâneo do tipo de material grafênico produzido e de sua velocidade de produção. Isso seria possível, por exemplo, ao combinar-se um dado sinal para o ajuste da densidade de corrente juntamente a um sinal de potencial alternado. Esta forma de proceder fundamenta-se nas propriedades estudadas através do emprego da mecânica ondulatória, algo comumente chamado de **onda**

complexa (onde sinais simples são combinados para formar um sinal mais complexo que os anteriores e vice-versa).

3.5 CONCLUSÃO PARCIAL

O presente capítulo objetivou demonstrar, baseando-se na perspectiva teórica previamente apresentada, a influência da ação radicalar no processo de esfoliação eletroquímica, porém, agora, com enfoque no sinal de potencial/corrente alternado.

Deste modo, observou-se a formação da esfoliação eletroquímica tanto em corrente alternada como em potencial alternado. Com a diferença entre ambos residindo no melhor controle de perturbação do sistema de esfoliação que o potencial confere. Dito de outra maneira, enquanto a corrente fornece o “quanto”, o potencial confere o “o que” é feito durante o processo de esfoliação eletroquímica, influenciando no grau de defeitos do material resultante. Também foi apresentada a escalabilidade industrial de alguns métodos de preparo de partículas grafênicas. Destas, se destaca a esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternado com marcas, prospectadas, de produção que podem ultrapassar $3,5 \text{ ton mês}^{-1}$ de óxido de grafeno de poucas camadas.

Deste modo, através da MOE, foi apresentada a viabilidade tecnológica que surge como fruto da esfoliação eletroquímica em corrente/potencial alternado. Esta técnica pode apresentar material de boa qualidade com respeito ao grau de defeitos em decorrência de utilizar menos tempo para esfoliar as lamelas de grafite expondo-as de maneira mais branda ao processo de oxidação radicalar proveniente da decomposição da água. Logo, o material grafênico oriundo do processo de esfoliação em corrente/potencial alternado sofre menos dano à sua hiperconjugação o que melhora as possibilidades de aplicações tecnológicas como, por exemplo em: semicondutores, catalisadores, cargas para polímeros, filmes condutores, etc.

Por fim, entende-se que o uso da teoria MOE pôde contribuir com a melhora do controle das propriedades dos materiais oriundos do processo de esfoliação eletroquímica bem como em sua escalabilidade.

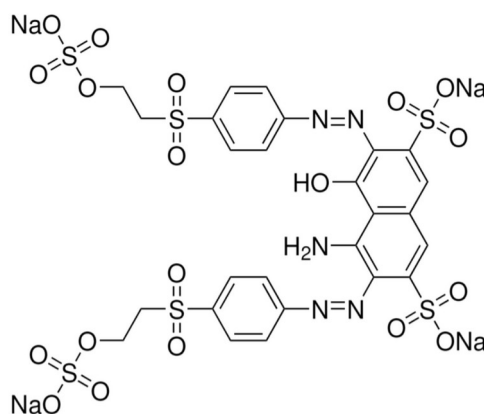
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 INTRODUÇÃO

A demanda por processos e materiais fotocatalíticos que promovam o tratamento de águas tem sido um tema de importante discussão na literatura.(71) Para tal, neste capítulo buscou-se o desenvolvimento de materiais fotoativos e fotocatalíticos a partir da formação do compósito entre óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado (OG) e óxido de zinco (ZnO).

Tais compósitos foram preparados em diferentes proporções 2% à 98% de ZnO). O *band gap* dos diferentes materiais também for determinado bem como sua subsequente aplicação fotocatalítica frente ao corante preto reativo-5 (Figura 29) frente a lâmpadas: Incandescente de tungstênio (W) e LED.

Figura 29 – Estrutura química do corante preto reativo-5.



Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich/ (76).

O corante preto reativo-5 é um azo corante sintético muito utilizado na indústria têxtil em decorrência da alta solubilidade em meio aquoso. Os grupos reativos presentes na estrutura química do corante podem formar ligações covalentes com a fibra dos tecidos gerando alta estabilidade. Desta forma, faz-se necessário o gerenciamento adequado de seus resíduos nos efluentes industriais, uma vez que podem representar 12-14% em sua composição.(72)

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar diferentes proporções de compósitos OG/ZnO (2-98%);

-Caracterizar os compósitos preparados via: espectroscopia de espalhamento Raman (Raman), difração de Raios-X (DRX), espectroscopia na região UV-Vis modos absorbância e reflectância, microscopia eletrônica por emissão de campo (MEEC) e espalhamento eletrônico difuso (EED);

- Estudar a atividade fotocatalítica dos diferentes compósitos frente ao corante preto reativo-5.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Preparação do OG

O óxido de grafeno foi eletroquimicamente esfoliado anodicamente em célula de dois eletrodos (E_w = grafita, E_c =grafita, 8,0V, 0,4 mol L⁻¹ de MgSO₄, Minipa). O processo reacional foi deixado por 48 horas à temperatura ambiente de 25°C. O material resultante foi separado via filtração simples até a marca de 10µS. Em seguida, o produto foi seco em estufa a 50°C por 72h.

4.3.2 Preparação do ZnO

A síntese do óxido de zinco realizou-se através de uma solução 0,40 mol L⁻¹ de ZnCl₂ solubilizada em meio ácido, 6,00 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de HCl_(conc.). Após a solubilização é adicionado uma solução 0,15 mol L⁻¹ de NaOH.

Após a neutralização, separa-se o produto por filtração simples com água destilada resfriada. Após, seca-se na estufa por 48 horas a 80 °C. Após a remoção da água, o Zn(OH)₂ foi calcinado a 500 °C para a formação de ZnO.

4.3.3 Preparação do Compósito OG/ZnO

Obteve-se o compósito pela dispersão de OG em uma solução básica de KOH em 250 ml (pH=12) sob agitação. Foi preparada uma solução aquosa em meio ácido

(pH=4) composta por ZnCl_2 em 250mL, a qual foi adicionada na suspensão de OG. A solução resultante apresentou pH em torno de 7.

Uma solução básica de KOH $0,10 \text{ g mol}^{-1}$, foi gotejada com bomba peristáltica a 4 rpm na dispersão de OG/ZnO sob agitação magnética constante à temperatura ambiente de 25°C até que a solução básica fosse totalmente adicionada.

Após 2 horas da total adição, foi realizado uma filtração simples com água destilada e seca na estufa a 80°C por 72 horas.

Foram realizados compósitos nas proporções de: 98%OG/2%ZnO, 95%OG/5%ZnO, 90%OG/10%ZnO, 80%OG/20%ZnO, 70%OG/30%ZnO, 50%OG/50%ZnO, 10%OG/90%ZnO, 20%OG/80%ZnO, 30%OG/70%ZnO, 1%OG/99%ZnO, 2%OG/98%ZnO, 5%OG/95%ZnO para obtenção de uma massa total de 2,00 gramas. Os quais foram caracterizados via: Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $100\text{--}3.600 \text{ cm}^{-1}$), MEEC-EDS (microscopia eletrônica por emissão de campo acoplada ao espalhamento eletrônico difuso, 15kV), UV-Vis ($\lambda = 200\text{--}800 \text{ nm}$ modo absorbância, reflectância e equação de Kubelka-Munk) e DRX (difração de Raios-X, $2\theta = 5\text{--}100^\circ$).

4.3.4 Estudo de adsorção frente ao corante preto reativo-5

Pesaram-se 10 mg de material para: ZnO e de cada compósito obtido nas proporções supracitadas. As massas foram colocadas cada qual em recipientes contendo 10 mL de solução aquosa do corante preto reativo-5 (50 mg L^{-1}). Após, sob agitação no escuro, esperou-se 12 h para verificar o processo de adsorção.

Para o estudo de degradação do cromóforo medido em 598 nm, pesaram-se 10 mg de material para: ZnO e de cada compósito obtido nas proporções supracitadas. Esses foram colocados cada qual em recipientes contendo 10 mL de solução aquosa do corante preto reativo-5 (50 mg L^{-1}). Em seguida, os recipientes foram colocados em reatores com banho de gelo sob regime de agitação constante durante 180 min. Para esta medida, utilizou-se de um controle (50 mg L^{-1} preto reativo-5), comparando-se o mesmo aos resultados obtidos frente a lâmpadas LED e filamento incandescente de tungstênio (W).

Para os ensaios de C/C_0 , todos os compósitos foram estudados em 10 mg dispersos em 10 mL frente a 50 mg L^{-1} de preto reativo-5, em presença de LED e W.

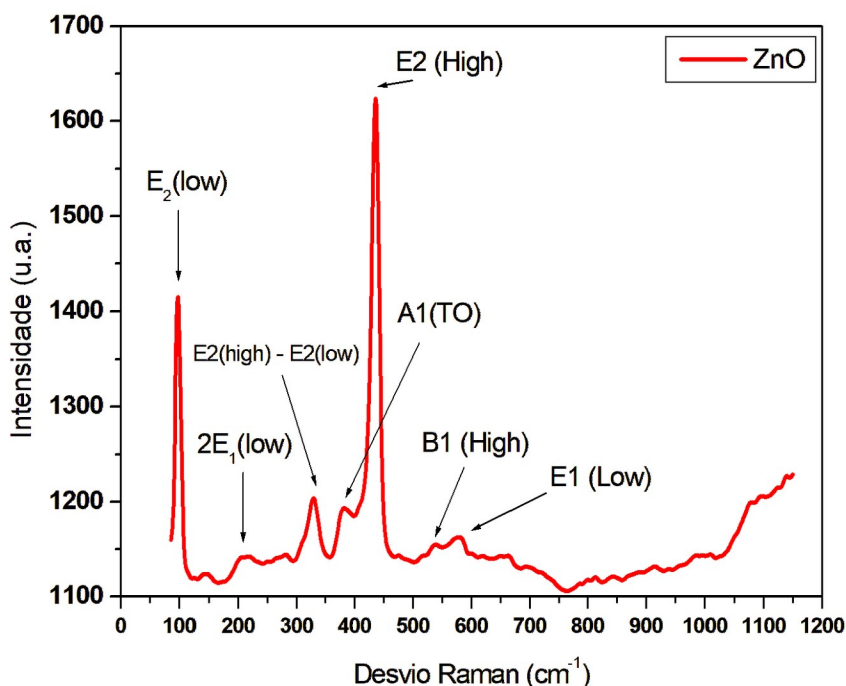
Sendo iluminados até a marca de 300 min e subsequentemente analisados no respectivo teor de carbono total orgânico (TOC, Shimadzu/TOC-L).

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS FORMADOS POR ÓXIDO DE GRAFENO ELETROQUIMICAMENTE ESFOLIADO E ÓXIDO DE ZINCO (OG/ZNO) COMO POSSÍVEL FOTOCATALISADOR FRENTE A LUZ VISÍVEL EMITIDA POR LED E LÂMPADA INCANDESCENTE

4.4.1 Caracterização dos materiais OG, ZnO e dos compósitos γ OG/ZnO_x

Na Figura 30 podem ser observadas as bandas características para estrutura ZnO e seus modos de vibração: 98cm^{-1} E₂ (Low), 207cm^{-1} 2E₂ (Low), 329cm^{-1} E₂(High)-E₂(Low), 381cm^{-1} A₁ (TO), 537cm^{-1} B₁ (High) e 580cm^{-1} E₁ (Low). A banda intensa em 439cm^{-1} é atribuída ao modo E₂ (High), quanto mais intensa, mais ordenada a rede de ZnO está. (73,74)

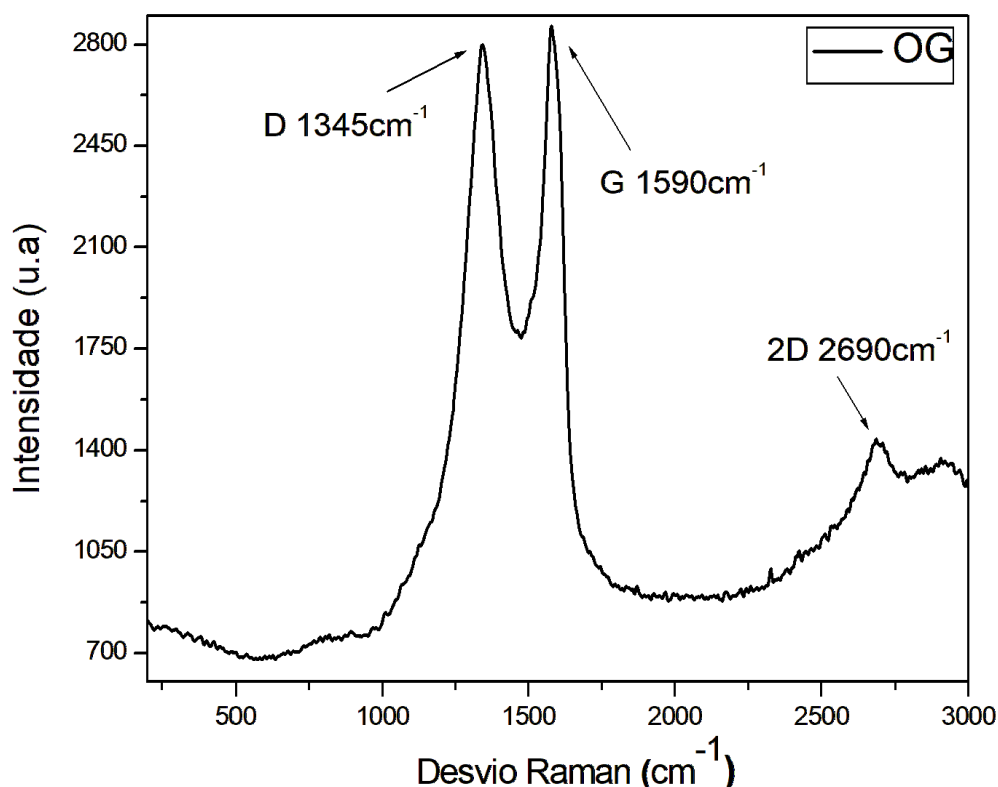
Figura 30 – Espectro de espectroscopia Raman para o ZnO apresentando suas principais bandas em: 98cm^{-1} E₂ (Low), 207cm^{-1} 2E₂ (Low), 329cm^{-1} E₂(High)-E₂(Low), 381cm^{-1} A₁ (TO), 439cm^{-1} E₂ (High), 537cm^{-1} B₁ (High) e 580cm^{-1} E₁ (Low).



Fonte: O autor.

De modo análogo, caracterizou-se o óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado via anódica em meio aquoso por espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 31). O espectro Raman para o OG apresentou suas bandas principais: D 1.345cm^{-1} , G 1.590cm^{-1} e 2D 2.690cm^{-1} . A banda D surge do movimento de respiração da rede hexagonal do grafeno. Está intimamente relacionada à existência de desordem estrutural, ou seja, falhas na rede como, vacâncias, grupos funcionais, etc. A banda G esta relacionada ao estiramento C-C e resulta das vibrações no plano dos fônons ópticos no ponto Γ (centro do hexágono de carbonos da rede), ou seja, vibrações no plano dos carbonos sp^2 . A banda 2D surge do resultado de dois processos de ressonância de fônons próximos ao ponto K (bordas) sendo muito proeminente no grafeno se comparado ao grafite.(59,75)

Figura 31 – Espectro Raman para o OG apresentando suas principais bandas em: D 1.345cm^{-1} , G 1.590cm^{-1} e 2D 2.690cm^{-1} .

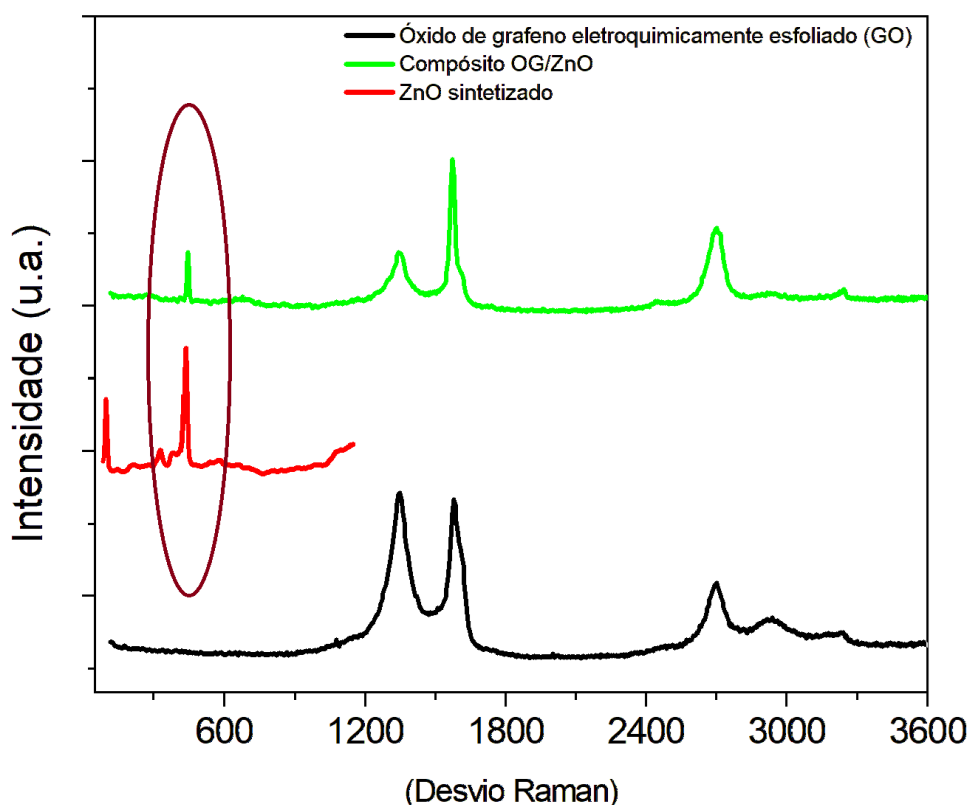


Fonte: O autor.

Na figura 32 observa-se o espectro Raman para o compósito OG/ZnO apresentando todas as principais bandas: ZnO 439cm^{-1} E2 (High); OG D 1.345cm^{-1} , G 1.590cm^{-1} e 2D 2.690cm^{-1} . Destaca-se também, um decréscimo na área sob curva referente banda D de cerca de 37% quando comparada com a banda D pertencente à

matriz OG. Supõem-se que tal supressão intensidade na banda D do compósito OG/ZnO possa ter sua origem numa menor probabilidade de ocorrência de fônons referentes ao movimento de respiração da rede hexagonal do OG, agora modificada por ZnO. Devido a rigidez mecânica própria do ZnO seria possível, quando inserido na rede de OG, uma restrição para o modo vibracional D, diminuindo, estatisticamente, sua ocorrência.

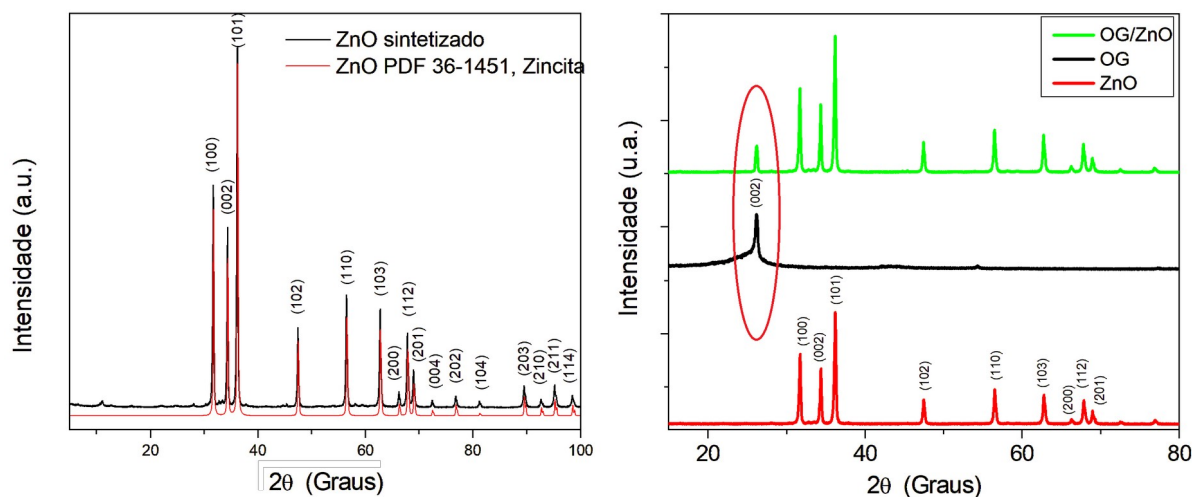
Figura 32 – Espectroscopia Raman para o óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado, ZnO e compósito OG/ZnO.



Fonte: O autor.

Avaliando-se os padrões de difração de Raios-X (Figura 33) notam-se os picos característicos da fase Zincita para o ZnO sintetizado. Para o OG, nota-se um pico único ((002) $2\theta = 26,2^\circ$ $d = 0,349\text{nm}$, $n = 2$ e $\lambda = 154\text{pm}$) e alargado denotando a presença de partículas diminutas e não resolvidas, o que difere da grafita ((002) $2\theta = 26,5^\circ$ $d = 0,345\text{nm}$, $n = 2$ e $\lambda = 154\text{pm}$, pico nítido sem ombros).

Figura 33 – Difratometria de Raios-X apresentando os picos característicos de cada material: OG, ZnO e OG/ZnO.



Fonte: O autor.

Para o compósito OG/ZnO observaram-se todos os picos característicos de ambas as matrizes, porém, com ligeiros deslocamentos para menores valores de 2θ referentes aos planos ZnO (Tabela 4).

Tabela 4 – Planos hkl afetados pelo crescimento sobre a superfície de óxido de grafeno com seus respectivos deslocamentos para menores valores com relação a 2θ PDF 36-1451.

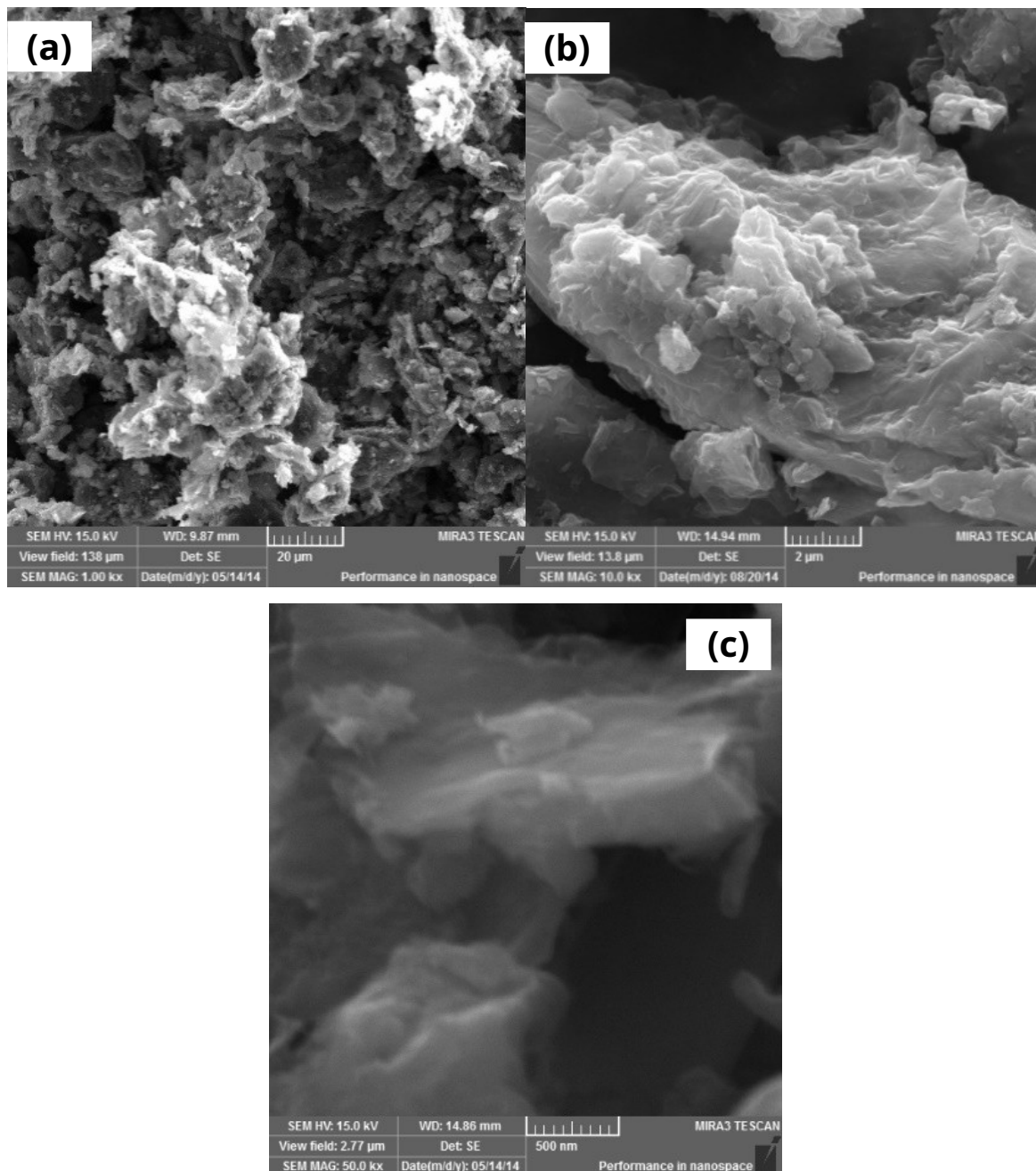
Plano hkl ZnO	Deslocamento 2θ (graus)
(200)	0,0190
(102)	0,0301
(103)	0,0342
(200)	0,0591
(112)	0,0451
(201)	0,0520

Fonte: O autor.

Da tabela 4 é possível notar-se que os deslocamentos nos valores de 2θ , ocorrem apenas para planos de pouca intensidade e, em sua maioria, os eixos X e Z. Isso ocorre, possivelmente, devido à influência que a superfície das partículas de OG causam no crescimento dos cristais de ZnO no compósito.

Nas Figuras 34 a 36 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica por emissão de campo (MEEC) para OG, ZnO e OG/ZnO.

Figura 34 – Imagens de MEEC para amostras de óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado sob condições de polarização anódica: (a) OG 1kx, (b) OG 10kx e (c) OG 50kx.

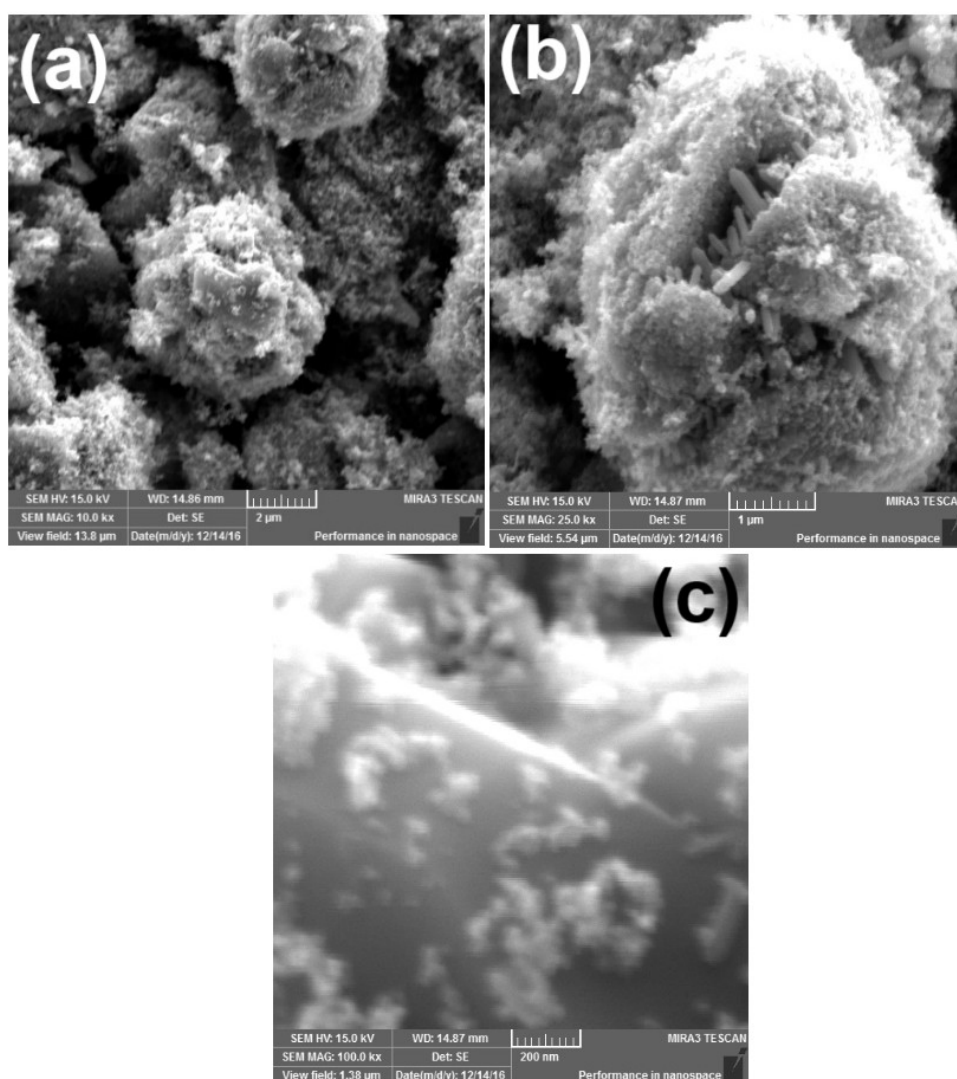


Fonte: O autor.

Na figura 34, observa-se uma forma de flocos de carbono característica de partículas grafênicas de poucas camadas. Poucas regiões na imagem sofrem efeito

carregamento, indicando boa condutividade elétrica do material. Para o ZnO (Figura 35), observa-se um comportamento similar, uma forma flocada, com pouco efeito de carregamento superficial, mas, acompanhada de pequenos grânulos em escala nanométrica muito esbranquiçados, indicando pronunciado efeito de carregamento. Praticamente, todos os flocos de ZnO são acompanhados pelas partículas de escala nanométrica para o campo analisado.

Figura 35 – Imagens de MEEC para amostras de óxido de zinco sintetizado: (a) ZnO 10kx, (b) ZnO 25kx e (c) ZnO 100kx.

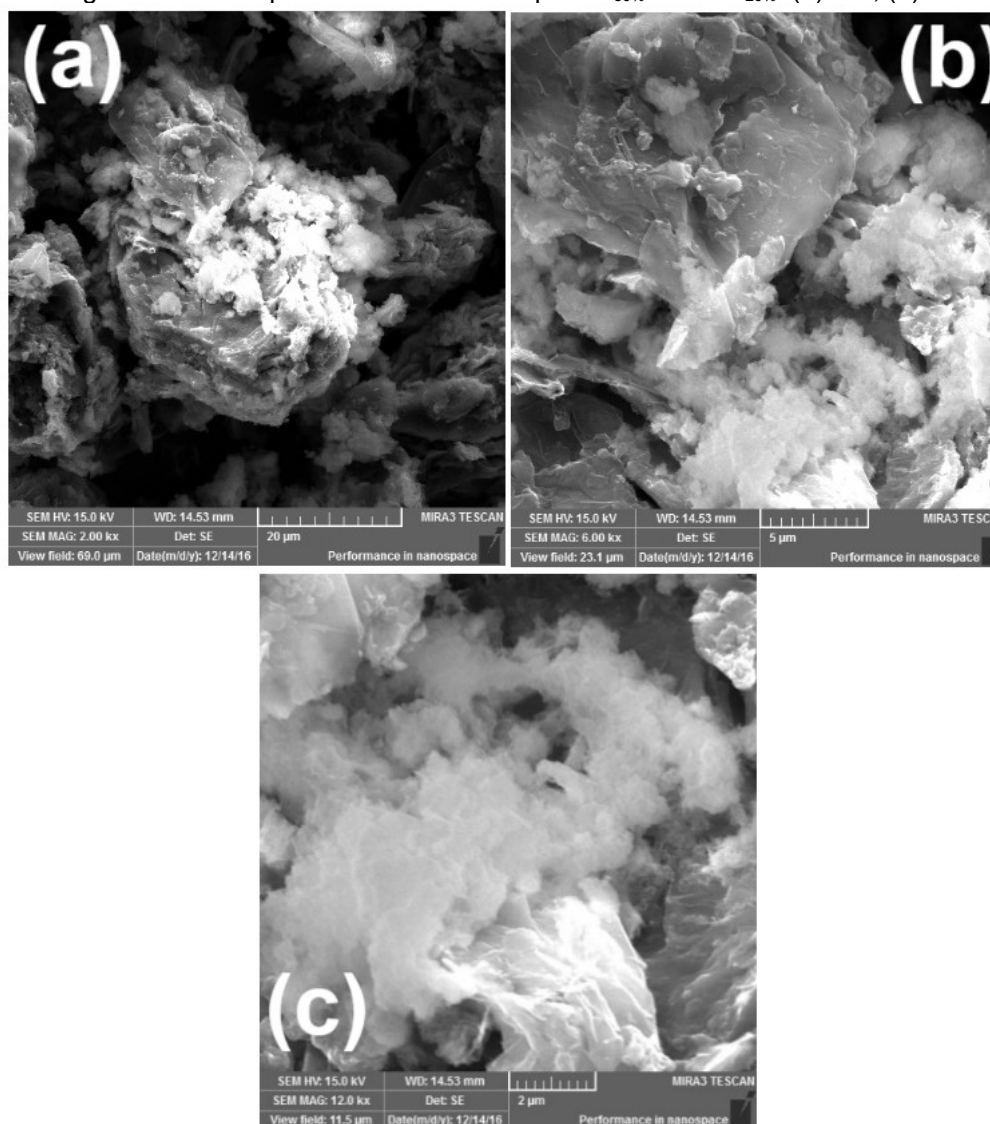


Fonte: O autor.

No entanto, ao analisar-se o compósito de proporção $OG_{80\%}/ZnO_{20\%}$ (Figura 36) observam-se duas formas distintas: uma flocada muito enegrecida decorada com outra forma muito esbranquiçada que lembra o aspecto de um tecido. É possível que a

segunda estrutura seja composta por folhas de óxido de grafeno ricamente recoberta com ZnO.

Figura 36 – Imagens de MEEC para amostras do compósito $80\% \text{OG}/\text{ZnO}_{20\%}$. (a) 2kx, (b) 6kx e (c) 12kx.

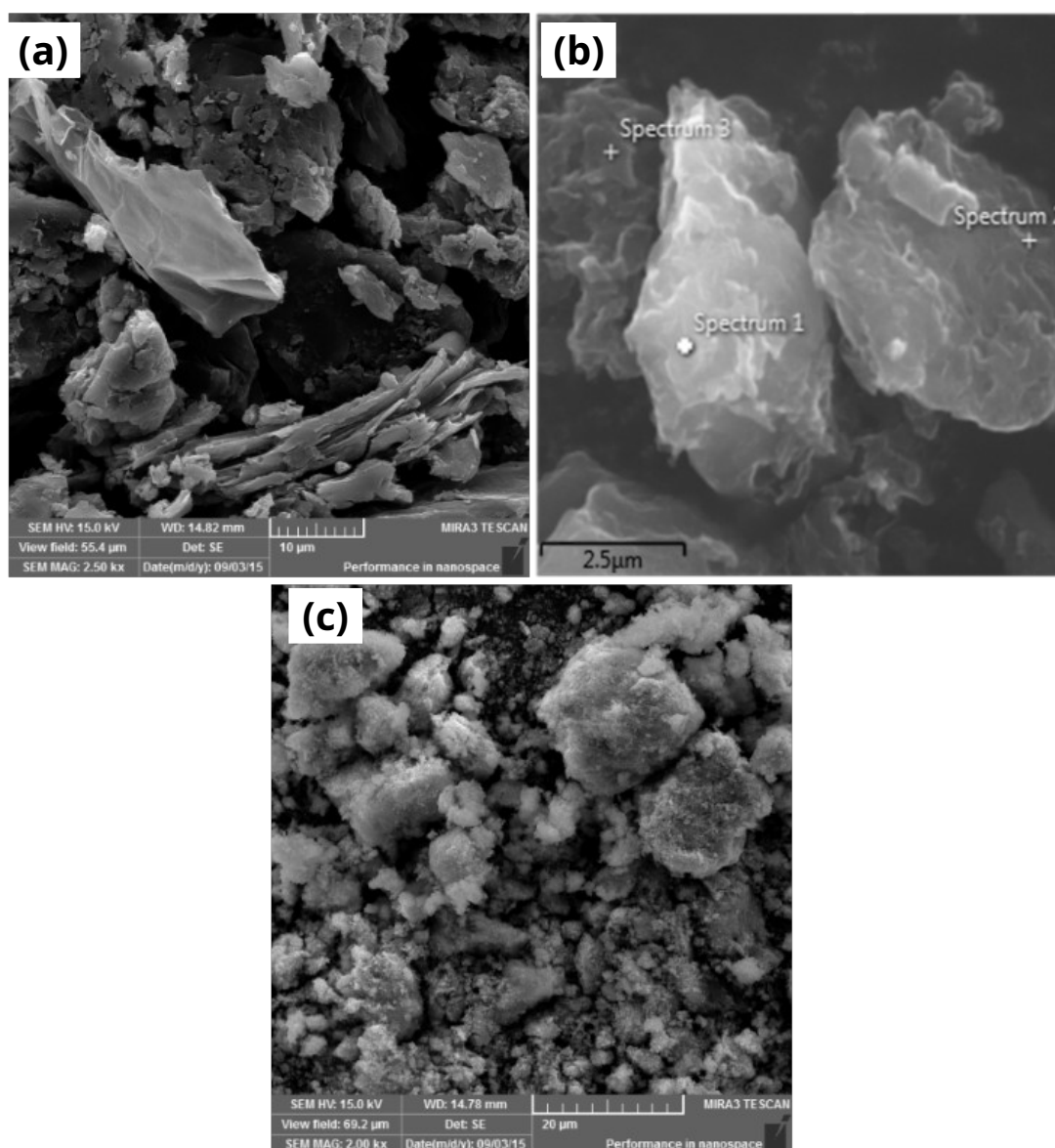


Fonte: O autor.

Numa tentativa de elucidar a extensão do recobrimento da superfície de óxido de grafeno por óxido de zinco, utilizou-se da técnica de espalhamento eletrônico difuso (EED) acoplada a MEEC (Figura 37). Desta forma, pode ser observada uma progressão na variação morfológica de amostras contendo: $99\% \text{OG}/\text{ZnO}_{1\%}$, $\text{OG}_{50\%}/\text{ZnO}_{50\%}$ e $\text{OG}_{2\%}/\text{ZnO}_{98\%}$. Essa progressão se inicia com a superfície lisa e escura inerente ao OG, passando para outra superfície mais esbranquiçada e uniforme

referente ao compósito $\text{OG}_{50\%}/\text{ZnO}_{50\%}$ e evoluindo para uma superfície completamente recoberta de cristais de óxido de zinco para o compósito $\text{OG}_{2\%}/\text{ZnO}_{98\%}$.

Figura 37 – Imagens de MEEC com EED para : (a) $99\%\text{OG}/\text{ZnO}_{1\%}$ 2,5 kx, (b) $50\%\text{OG}/\text{ZnO}_{50\%}$ 12,5 kx e (c) $2\%\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$ 2kx.



Fonte: O autor.

Na tabela 5, observa-se a composição em percentual atômico para diferentes proporções de síntese: $99\%\text{OG}/\text{ZnO}_{1\%}$, $50\%\text{OG}/\text{ZnO}_{50\%}$ e $2\%\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$. Nota-se o gradual aumento do teor de Zn a medida em que a proporção *m/m* se eleva, porém, sem correspondência exata. Por exemplo, para o $\text{ZnO}_{98\%}$, apenas 72% de Zn estão presentes no compósito intitulado $2\%\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$, onde, teoricamente, seria esperado 98% de Zn.

Tabela 5 – Abundâncias atômicas dos elementos para as proporções $_{99\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{1\%}$, $_{50\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{50\%}$ e $_{2\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$.

	$_{99\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{1\%}$	$_{50\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{50\%}$	$_{2\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{98\%}$
C (% atomic)	82.02	33.26	4.13
O (% atomic)	16.94	24.28	23.75
Zn (% atomic)	1.03	42.46	72.13

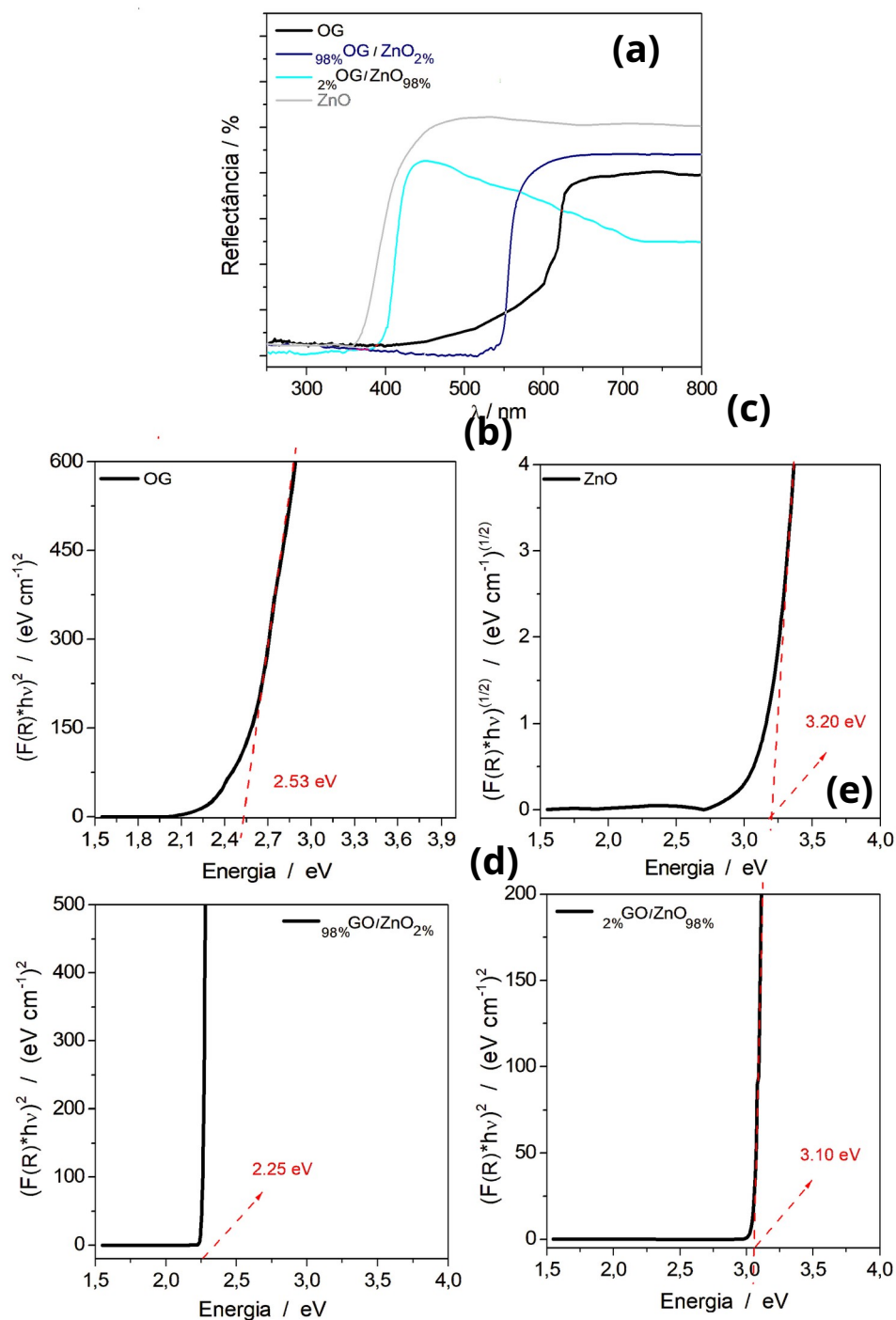
Fonte: O Autor.

Essa diferença pode estar relacionada a uma limitação da técnica de EED em termos de sua capacidade de penetração na superfície da amostra ou referente a algum processo de saturação do crescimento do cristal de ZnO sobre a superfície de OG. Apesar disso, o EED apresenta boa concordância com as proporções pré-estabelecidas. Deste modo o teor de carbono diminui quando deve diminuir, o de zinco aumenta quando se supõem aumentar e o oxigênio varia conforme a proporção no compósito varia, tendo menor teor para um compósito mais abundante de óxido de grafeno e maior teor quando se insere ZnO sobre a estrutura grafênica.

4.4.2 Determinação do *band gap* ótico dos materiais OG, ZnO e $_{y}\text{OG}/\text{ZnO}_x$

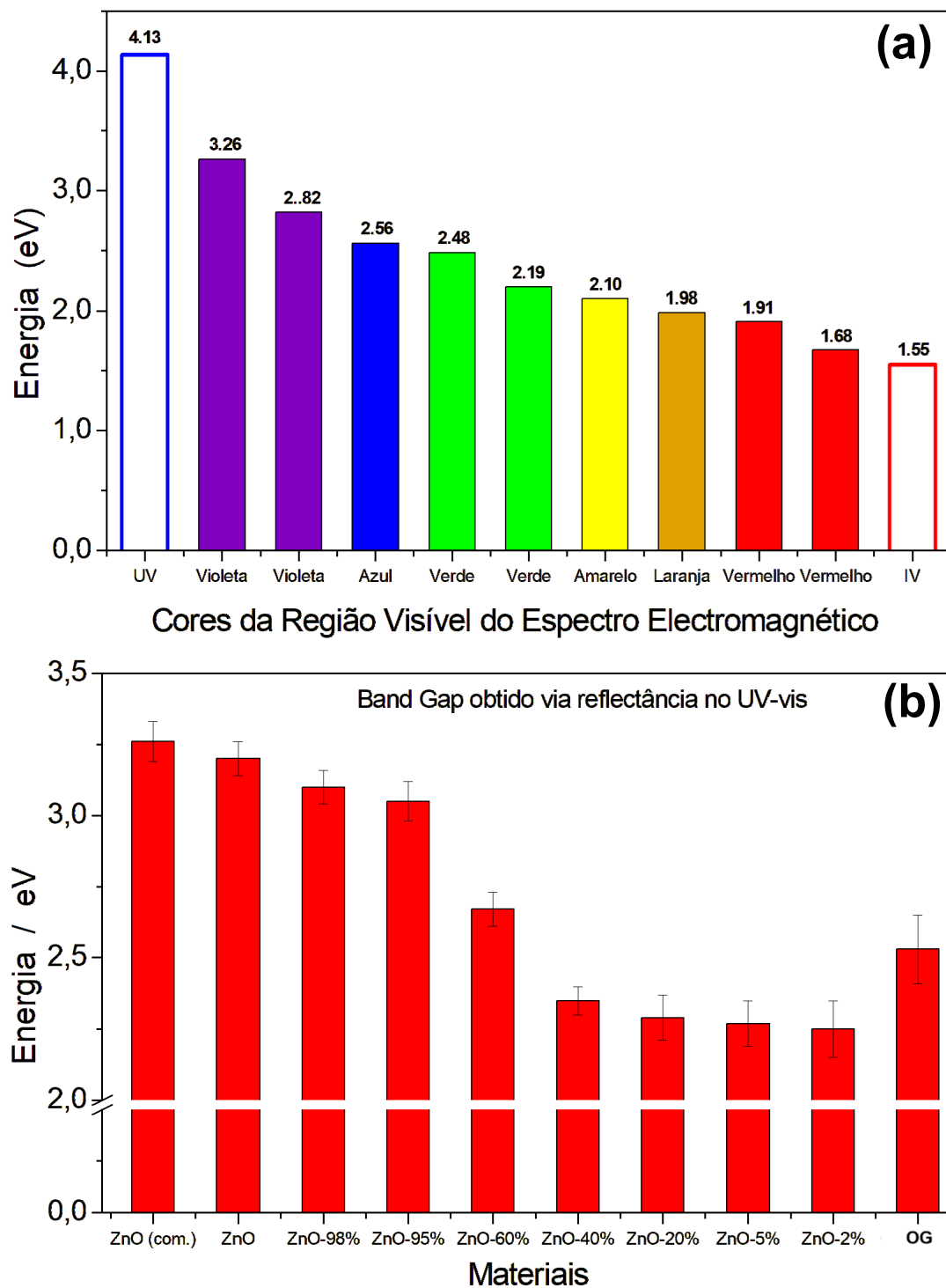
A Figura 38 apresenta gráficos de reflectância e Kubelka-Munk para diferentes proporções entre os compósitos e matrizes puras. Observa-se o aumento do *band gap* ótico em função do aumento do teor de ZnO na amostra. Assim, um compósito com abaixo teor de ZnO apresenta um *band gap* próximo ao OG puro. Um compósito com elevado teor de ZnO apresenta um *band gap* próximo ao ZnO puro.

Figura 38 – Gráficos de Kubelka-Munk com valores de *band gap* para: (a) comparativo entre os diferentes materiais, (b) OG = 2,53eV, (c) ZnO = 3,20eV, (d) 98%OG/ZnO_{2%} = 2,25eV e (e) 2%OG/ZnO_{98%} = 3,10eV.



Fonte: O autor.

Figura 39 – Comparação entre as energias das cores na região visível (a) com o comportamento do *band gap* óptico experimental (b) para a série de compósitos $x\% \text{OG}/\text{ZnO}_y\%$.



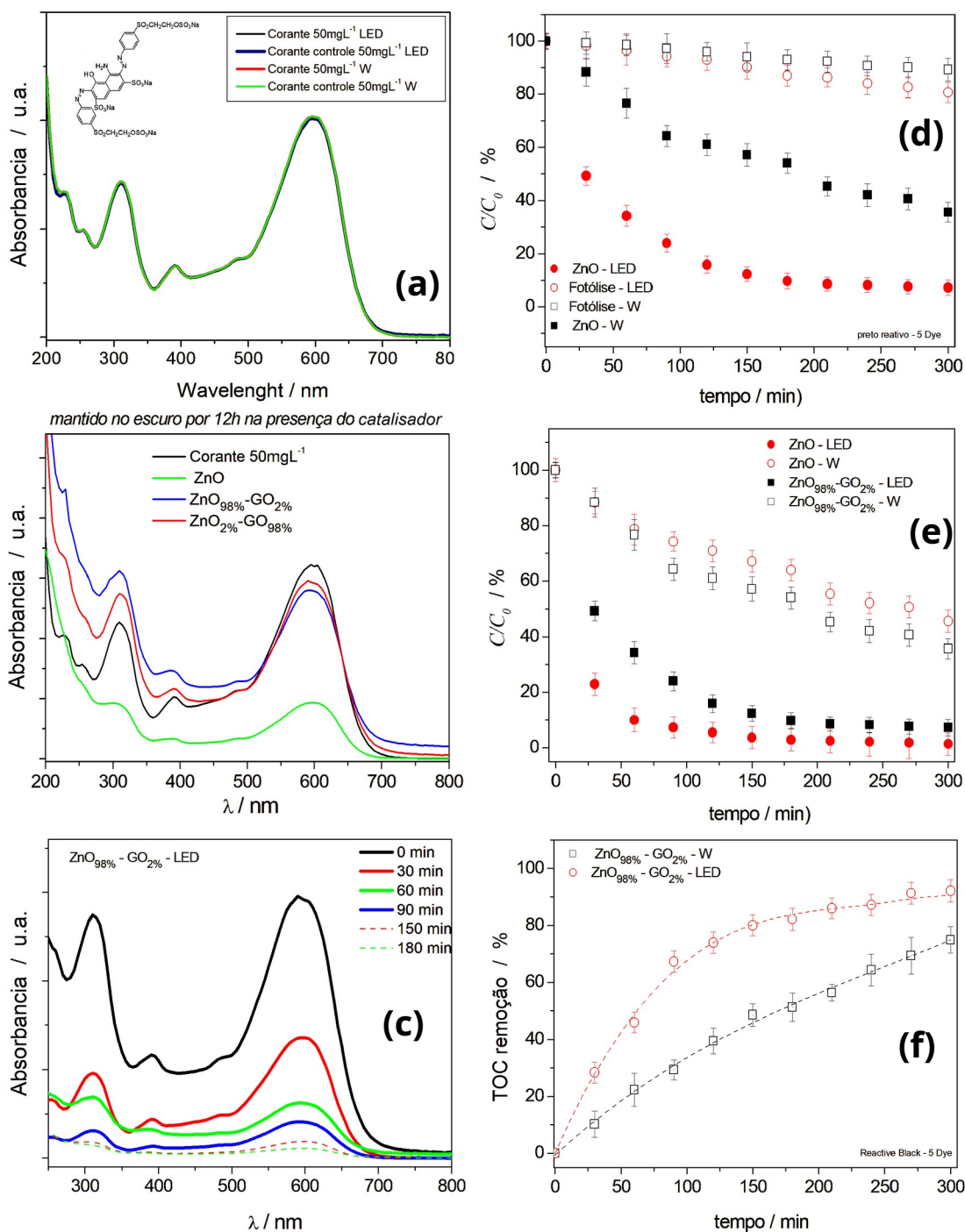
Fonte: O autor.

Assim, a partir da Figura 39, pode ser observado de maneira mais explícita o comportamento do *band gap* ótico (Figura 39a) como função da proporção OG/ZnO (Figura 39b). Deste modo, quanto mais ZnO se tem no compósito mais para o ultravioleta a amostra tende a responder e quanto menor composição percentual de ZnO no compósito, mais para o infravermelho o *band gap* se desloca. Nesse sentido foi possível, via síntese, modular com certa precisão o *band gap* do material de modo que este responda conforme a necessidade. Outro fato importante, consiste em que, por exemplo, é possível obter-se um ZnO Zincita com *band gap* tão pequeno quanto no caso do compósito $_{98\%}\text{OG}/\text{ZnO}_{2\%}$ BG= 2,25eV. Portanto, a depender da situação, pode ser interessante ter-se as propriedades do ZnO sendo aplicadas com uma menor energia. Nesse sentido, o óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado em condição anódica, contribuiu sinergicamente, para a redução do *band gap* ótico do ZnO no compósito OG/ZnO.

4.4.3 Investigação da atividade fotocatalítica dos compósitos GO/ZnO frente ao corante preto reativo-5.

A fim de investigar uma possível aplicação para compósito OG/ZnO, buscou-se o estudo de sua atividade fotocatalítica tendo em vista as propriedades de fotocatalise bem estabelecidas do ZnO (Figura 40a-f).

Figura 40 – Estudos da atividade fotocatalítica para os compósitos γ OG/ZnO_x: (a) estabilidade para o corante preto reativo-5 frente as lâmpadas LED e W, (b) estudo de adsorção de corante para os compósitos: ZnO, 98%ZnO/OG_{2%} e 2%ZnO/OG_{98%}, (c) exemplo para 2%ZnO/OG_{98%} do efeito de fotocatalise no cromóforo $\lambda = 598$ nm, (d) C/C_0 para o corante e ZnO em luz W e LED, (e) C/C_0 para ZnO e 98%ZnO/OG_{2%} em luz W e LED e (f) remoção do carbono total orgânico em 98%ZnO/OG_{2%} em luz W e LED.



Fonte: O autor.

A Figura 40a apresenta o estudo do corante frente a lâmpadas de filamento incandescente de tungstênio (W) e LED demonstrando sua relativa estabilidade. A Figura 40b apresenta o estudo de adsorção para os compósitos: ZnO, $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ e $_{2\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{98\%}$. Em todos os casos, houve diminuição na intensidade de absorção da banda em 598nm, após 12h de exposição escura, com decréscimo de: ZnO = 71%, $_{2\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{98\%}$ = 8,31% e $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ = 12,79%. Isso significa que todas as superfícies exibem um intrínseco processo de adsorção que é mais pronunciado para o ZnO.

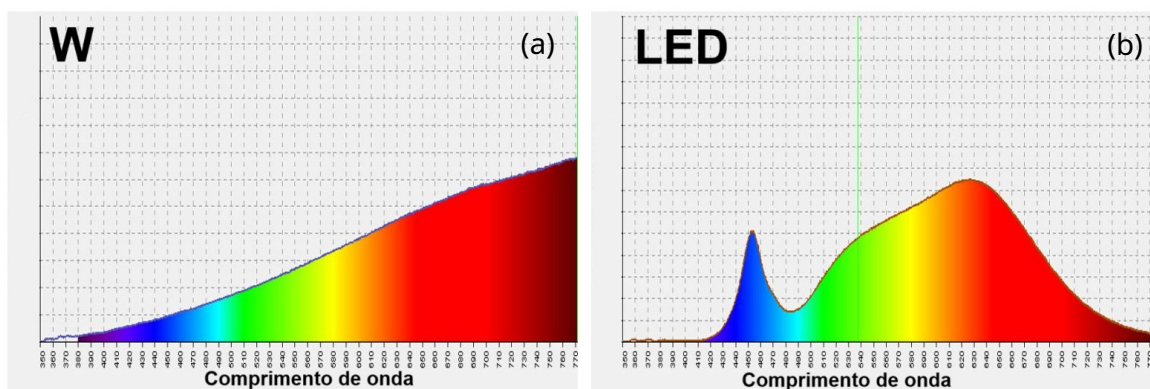
A Figura 40c apresenta um exemplo, utilizando o compósito $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ frente a LED, do comportamento do decréscimo da absorbância para a banda do cromóforo em 598nm como função do tempo. Para este compósito observou-se o decréscimo de 96% da intensidade da absorbância do cromóforo em 598nm, indicando uma possível atividade fotocatalítica.

A Figura 40d apresenta o estudo cinético da variação da concentração final pela concentração inicial (C/C_0) para o processo de autofotólise do corante comparativamente ao ZnO, ambos frente a lâmpadas W e LED. Observam-se perfis que variam sua relação C/C_0 em função do tempo para todos os casos. Porém, o perfil ZnO LED demonstra maior eficácia nesse parâmetro, com decréscimo máximo na marca de 300 min de aproximadamente 93%. Para ZnO W, em 300 min, tem-se aproximadamente 64% e para os processos de autofotólise em LED e W, 20% e 10% respectivamente.

A Figura 40e apresenta os perfis comparativos para ZnO e $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ frente as lâmpadas W e LED. Os materiais frente ao LED apresentam quase o total decréscimo de C/C_0 estando o $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ (C/C_0 = 7,0%) quase na mesma marca que o ZnO (C/C_0 = 1,4%) para o tempo de 300 min. Para a lâmpada de W, observou-se uma maior valor global de C/C_0 (35-45% menos eficaz) comparativamente ao LED. Porém, com uma inversão onde o desempenho do compósito $_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ (C/C_0 = 45,0%) sobrepujou o do ZnO (C/C_0 = 35,0%), para a marca de 300 min. Isso decorre, possivelmente, devido ao menor *band gap* apresentado pelo material compósito em relação ao ZnO ($_{98\%}\text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$ = 3,10eV e ZnO = 3,30eV) frente ao perfil espectral da lâmpada de W (Figura 39) que é menos abundante na região mais energética do espectro visível do que a lâmpada LED.

A Figura 40f apresenta o percentual de remoção para o carbono orgânico total (TOC) onde observa-se, para o compósito $98\% \text{ZnO}/\text{OG}_{2\%}$, uma remoção de 75% para o W e de 93% para o LED, na marca de 300 min. Certamente, as variações no decréscimo C/C_0 decorrem da diferença da abundância espectral para cada fonte luminosa (Figura 41).

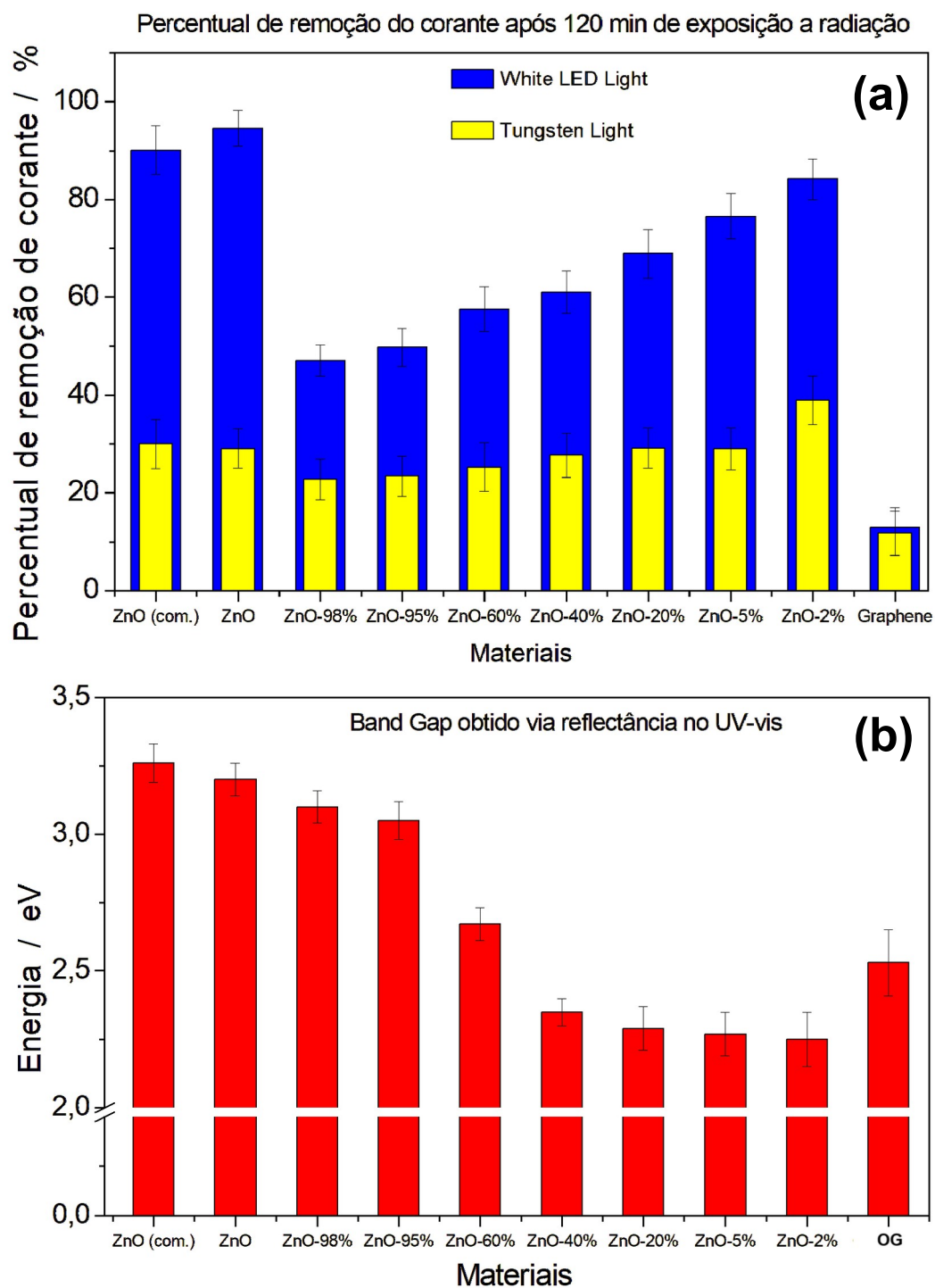
Figura 41 – Exemplos de perfis espectrais para lâmpadas do tipo W e LED.



Fonte: (a) Adaptado de *Ultimate Light Bulb Test: Incandescent vs. Compact Fluorescent vs. LED/* (77).
(b) *Ultimate Light Bulb Test: Incandescent vs. Compact Fluorescent vs. LED/* (78).

A Figura 41 apresenta uma abundância maior de comprimentos de onda na região azul e verde para lâmpada LED se comparada com a de W, porém, menos abundante em comprimentos de onda na região do vermelho. Logo, seria esperado maior eficiência na fotocatalise frente a LED para compósitos que respondam melhor nas regiões azul e verde do que em regiões menos energéticas.

Figura 42 – Comparação entre o percentual de remoção do corante preto reativo-5 (a) frente aos diferentes compósitos sob luz W e LED e seus respectivos *band gap* (b).



Fonte: O autor.

A Figura 42a-b observam-se os dados de remoção de corante para todos os materiais preparados neste trabalho frente as lâmpadas de W e LED. Nota-se,

portanto, a maior eficácia da lâmpada LED em relação a de W para que o processo fotocatalítico ocorra. Observa-se também que variação da eficácia de remoção é função da composição dos materiais. Este perfil de variação do percentual de remoção do corante acompanha intimamente o perfil do *band gap* (Figura 42b). Em que, em geral, quanto menor o *band gap* do compósito maior é sua eficácia na remoção do corante. Deste modo, aumentando-se a fração de óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado no compósito, diminuiu-se o *band gap* do compósito ZnO/OG e melhorou-se sua capacidade de fotocatalise relativo ao ZnO não modificado. Por exemplo, o material $2\% \text{ZnO/OG}_{98\%}$ com *band gap* de 2,25eV (região verde do espectro visível) apresentou a melhor marca de remoção de corante dentre todos os compósitos (com valor de 84%, aproximadamente).

Esses resultados dão indícios da existência de um mecanismo sinérgico entre a estrutura ZnO Zincita ancorada sobre a estrutura planar do óxido de grafeno, cujo efeito global é observado pelo decréscimo do *band gap* que se reflete, por sua vez, na atividade fotocatalítica frente ao corante preto reativo-5.

Tal efeito sinérgico deriva-se, possivelmente, do aporte mássico de ZnO no compósito $2\% \text{ZnO/OG}_{98\%}$ ser quase desprezível quando comparado com o ZnO puro. O que implicaria numa superfície mais ativa. O compósito $2\% \text{ZnO/OG}_{98\%}$ apresenta efeito cinético, frente ao percentual de remoção do corante preto reativo 5, muito similar ao ZnO puro. Portanto, é possível a existência de um mesmo mecanismo cinético em dois compostos de composição muito diferente. Deste modo, a eficiência observada para o compósito $2\% \text{ZnO/OG}_{98\%}$ se dê via formação de radicais (e não somente via adsorção/absorção do corante na superfície do fotocatalisador) em decorrência de um baixo *band gap* quando comparado com o ZnO puro.

4.5 CONCLUSÃO PARCIAL

No presente capítulo, foi possível notar, ao variar-se a proporção mássica de OG e ZnO para a formação do compósito $x\text{OG/ZnO}_y$, a obtenção de compósitos que refletem, em certa medida, a proporção mássica inicial da síntese.

Através das técnicas de caracterização pôde ser confirmada a incorporação de ZnO na matriz de OG e, portanto, a formação do compósito OG/ZnO. Os diferentes compósitos foram estudados em Uv-Vis e apresentaram *band gap* numa ampla faixa de energia na região do espectro visível.

Esses materiais foram, então, estudados do ponto de vista de sua capacidade fotocatalítica frente ao corante preto reativo-5 em dois tipos de fonte luminosa: lâmpadas de tungstênio e LED. Todos os compósitos apresentaram atividade fotocatalítica frente aos dois tipos de fonte luminosa, diferindo apenas em sua eficácia. Observou-se que a eficácia de remoção do corante depende da fonte luminosa e do tipo de compósito, sendo mais pronunciada frente a luz LED e em composições de elevada quantidade mássica de OG, porém, não em OG puro. Porém, todos os compósitos mantiveram sua capacidade de remoção do corante preto reativo-5 menor que o ZnO puro. A melhor marca foi atingida pelo compósito $2\% \text{ZnO/OG}_{98\%}$ que situou-se apenas 16% abaixo do ZnO não modificado. Por fim, propôs-se que a ação fotocatalítica dos compósitos $x\text{OG/ZnO}_y$ derivam de um mecanismo sinérgico existente no acoplamento dos cristais de ZnO na matriz de OG.

5. CONCLUSÃO

5.1 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Em primeiro lugar, agradece-se ao leitor pela paciência de ter lido este pequeno trabalho até aqui. Este, por sua vez, espera ter contribuído com a promissora área de esfoliação eletroquímica, em especial, sob condição anódica aquosa para formação de partículas grafênicas, através de uma alternativa de percepção do mecanismo esfoliativo anódico envolvido. Tal interpretação baseia-se na eletrólise da água em superfície grafítica. Desta forma, adotando-se essa nova postura com respeito ao mecanismo de esfoliação eletroquímica, apresentou-se a densidade de corrente como variável indireta de controle de qualidade dos materiais preparados.

O aumento da velocidade da reação de esfoliação para formação de partículas grafênicas, deu-se a partir da nova interpretação mecanicística introduzida. Deste modo, a esfoliação eletroquímica alternada de potencial/corrente mostrou-se como promissora técnica.

O processo de preparo via esfoliação eletroquímica em corrente contínua forneceu partículas grafênicas que foram, a posteriori, utilizadas como elementos fotoativos na degradação do corante preto reativo 5. Através de um controle minucioso, via sintética, do *band gap* dos materiais $x\text{OG}/\text{ZnO}_y$, onde observou-se um efeito sinérgico, na região visível do espectro eletromagnético, que resulta numa cinética reacional e eficiência de remoção do corante muito próximas entre o ZnO puro e o compósito $2\%\text{ZnO}/\text{OG}_{98\%}(\text{m/m})$.

Como perspectivas futuras, gostar-se-ia, se possível, de prospectar a Verdade a cerca dos diferentes padrões de sinais alternados de potencial/corrente que são passíveis de serem aplicados aos sistemas eletroquímicos em questão. Do mesmo modo, seus efeitos na superfície eletródica grafítica e em seus materiais grafênicos resultantes necessitam ser estudados e caracterizados. Ressalta-se, também, a necessidade de uma teoria que descreva os acontecimentos em esfoliação eletroquímica alternada. Isso pois, com apenas uma única forma ondulatória, observaram-se fenômenos muito distintos em termos de grau de oxidação do material

resultante, pois, a partir da mesma matriz gráfrica, foram obtidos dois materiais muito distintos entre si, sendo um muito oxidado e outro muito reduzido.

Tal efeito é, possivelmente, uma função da energia de onda aplicada ao sistema. O regime de esfoliação eletroquímica alternada leva, também, a mudanças dramáticas nos processos de transferência de carga na superfície eletródica, fato esse, evidenciado pelo aumento substancial da velocidade de formação de produtos.

Sem mais para o momento, desde já, meus sinceros agradecimentos. Rogo que Nosso Senhor Jesus Cristo e sua Santíssima mãe, a Sempre Virgem Maria, abençoem a todos nós e nos concedam a humildade necessária para continuarmos perseverantes nesta peregrinação terrena. Amém.

REFERÊNCIAS

- [1] LEE, S.; *et al.* Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 297 – 304, 2013.
- [2] CHEN, C.H.; *et al.* Towards the continuous production of high crystallinity graphene via electrochemical exfoliation with molecular in situ encapsulation. **Nanoscale**, v. 7, p. 15362 – 15373, 2015.
- [3] NOVOSELOV, K.S.; *et al.* Electric field in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666 – 669, 2004.
- [4] SUK, J.W.; *et al.* Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. **ACS Nano**, v. 5, p. 6916 – 6924, 2011.
- [5] SHAO, G.; *et al.* Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 4400 – 4409, 2012.
- [6] SUTTER, P.W.; *et al.* Epitaxial graphene on ruthenium. **Nature materials**, v. 7, p. 406 – 411, 2008.
- [7] ZAABA, N.I.; *et al.* Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469 – 477, 2017.
- [8] HUMMERS Jr., W.S.; OFFEMAN, R.E.; Preparation of graphitic oxide. **Journal of American Chemical Society**, v. 80, p. 1339 – 1339, 1958.
- [9] LOPES, L.C.; *et al.* Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chemical Science**, v. 9, p. 7297 – 7303, 2018.
- [10] GEE, C.M.; *et al.* Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces. **Displays**, v. 34, p. 315 – 319, 2013.
- [11] YANG, Y.; *et al.* Electrochemically cathodic exfoliation of graphene sheets in room temperature ionic liquids N-butyl, methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and their electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 9 – 16, 2013.
- [12] PARVEZ, K.; *et al.* Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. **Journal of American Chemical Society**, v.136, p.6083 - 6091, 2014.
- [13] XIANG, H.F.; *et al.* Graphitic platelets prepared by electrochemical exfoliation of graphite and their application for Li energy storage. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5322 – 5327, 2011.

- [14] WEI, D.; *et al.* Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices. **Chemical Communications**, v.48, p. 1239–1241, 2012.
- [15] SU, C.Y.; *et al.* High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. **ACS Nano**, v. 5, p. 2332 – 2339, 2011.
- [16] TRIPATHI, P.; *et al.* Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte. **arXiv: Materials Science**, p. 1 - 15, 2013.
- [17] ABDELKADER, M.; *et al.* How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. **Nanoscale**, v. 7, p.6944 - 6956, 2015.
- [18] COROS, M.; *et al.* Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. **RSC Advances**, v. 6, p. 2651 – 2661, 2016.
- [19] KUMAR, M.K. P.; *et al.* Electrochemical exfoliation of graphite to produce graphene using tetrasodium pyrophosphate. **RSC Advances**, v. 5, p. 24846 – 24852, 2015.
- [20] LU, J.; *et al.* One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. **ACS nano**, v. 3, p. 2367 – 2375, 2009.
- [21] ZHOU, M.; *et al.* Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode. **Chemical Physics Letters**, v. 572, p. 61 – 65, 2013.
- [22] SINGH, V. V.; *et al.* Greener electrochemical synthesis of high quality graphene nanosheets directly from pencil and its SPR sensing application. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 2352 – 2362, 2012.
- [23] CHEN, K.; XUE, D.; Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 436, p. 41–46, 2014.
- [24] SUBRAMANYA, B.; BHAT, D.K.; Novel eco-friendly synthesis of graphene directly from graphite using 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl and study of its electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 90 – 98, 2015.
- [25] LIU, J.; *et al.* Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. **Nano Energy**, v. 2, p. 377– 386, 2013.
- [26] WANG, J.; *et al.* High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrolyte. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 8888 – 8891, 2011.

- [27] KAKAEI, K. One-pot electrochemical synthesis of graphene by the exfoliation of graphite powder in sodium dodecyl sulfate and its decoration with platinum nanoparticles for methanol oxidation. **Carbon**, v. 51, p. 195 – 201, 2013.
- [28] FERREIRA, R.T. (2016). Investigação do preparo de óxido de grafeno via esfoliação eletroquímica anódica. **Dissertação** (Dissertação em química).
- [29] GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**., p. 183 – 191, 2007.
- [30] CHEN, S.; *et al.* Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial Cu-Ni alloy foils. **Nano Letters**, v. 11, p. 3519 – 3525, 2011.
- [31] WU, Z.; *et al.* 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe₃O₄ Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. v. 134, p. 9082 – 9085, 2012.
- [32] PARK, S.; *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. **Carbon**, v. 49, p. 3019 – 3023, 2011.
- [33] KIM, S.; *et al.* Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. **ACS Nano**, v. 6, p. 8203 – 8208, 2012.
- [34] PARK, S.; *et al.* Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**., v. 4, p. 217 – 224, 2009.
- [35] HUANG, X.; *et al.* Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. **Small**, v. 7, p. 1876 – 1902, 2011.
- [36] WANG, H.; *et al.* Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 781 – 794, 2012.
- [37] PALLECCHI, E.; *et al.* High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen. **Scientific reports**, v. 4, p. 4558, 2014.
- [38] LUSK, M.T.; CARR, L.D.; Creation of graphene allotropes using patterned defects. **Carbon**, v. 47, p. 2226 – 2232, 2009.
- [39] JEON, I.; *et al.* Nitrogen-Doped Graphene Nanoplatelets from Simple Solution Edge-Functionalization for n - Type Field-Effect Transistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 135, p. 8981, 2013.

- [40] LI, Y.; *et al.* Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots with Oxygen-Rich Functional Groups. **Journal of American Chemical Society**, v. 134, p. 15 – 18, 2011.
- [41] ZABET-KHOSOUSI, A.; *et al.* Segregation of sublattice domains in nitrogen-doped graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 1391–1397, 2014.
- [42] LI, Y.; CHOPRA, N.; Progress in Large-Scale Production of Graphene . Part 1: Chemical Methods. **Jom**, v. 67, p. 34 – 43, 2015.
- [43] LI, Y.; CHOPRA, N.; Progress in Large-Scale Production of Graphene. Part 2: Vapor Methods. **JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 67, p. 44 – 52, 2015.
- [44] LIU, J.; *et al.* Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. **Nano Energy**, v. 2, p. 377 – 386, 2013.
- [45] YANG, S.; *et al.* Organic Radical-Assisted Electrochemical Exfoliation for the Scalable Production of High-Quality Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 13927 – 13932, 2015.
- [46] HOFMANN, M.; *et al.* Controlling the properties of graphene produced by electrochemical exfoliation. **Nanotechnology**, v. 26, p. 335607, 2015.
- [47] NAJAFABADI, A.T.; GYENGÉ, E.; High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)–acetonitrile electrolyte with low IL content. **Carbon**, v. 71, p. 58–69, 2014.
- [48] NAJAFABADI, A.T.; GYENGÉ, E.; Synergistic production of graphene microsheets by simultaneous anodic and cathodic electro-exfoliation of graphitic electrodes in aprotic ionic liquids. **Carbon**, v. 84, p. 449 – 459, 2015.
- [49] DAI, J.; *et al.* Study on the surface energies and dispersibility of graphene oxide and its derivatives. **Journal of Materials Science**, p. 3895 – 3907, 2015.
- [50] ABULIZI, A.; *et al.* Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 4, p. 6426 – 6432, 2013.
- [51] Wei Z.; *et al.* Relation between Double Layer Structure, Capacitance, and SurfaceTension in Electrowetting of Graphene and Aqueous Electrolytes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, p. 760 – 772, 2024.
- [52] PÉREZ, E.R.; *et al.* In situ FT-IR and ex situ EPR analysis for the study of the electroreduction of carbon dioxide in N,N-dimethylformamide on a gold interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 87–94, 2005.

- [53] COOPER, A. J.; WILSON, N. R.; KINLOCH, I. A.; DRYFE, R. A. W. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations, **Carbon**, v. 66,, p. 340 - 350, 2014.
- [54] TRUONG, K. T.; PHAM, T. H.; TRAN, K. V. The impact of dimethylformamide on the synthesis of graphene quantum dots derived from graphene oxide, **Chimica Techno Acta**, v. 10, No. 202310405, p., 2023.
- [55] SOUSA, M.; *et al.* Alternative mannosylation method for nanomaterials: application to oxidized debris-free multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, 2016.
- [56] COLUCI, V.R.; *et al.* Noncovalent interaction with graphene oxide: The crucial role of oxidative debris. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 2187 – 2193, 2014.
- [57] FARIA, A.F.; *et al.* Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of ag nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 4080 – 4087, 2012.
- [58] STÉFANI, D.; *et al.* Structural and proactive safety aspects of oxidation debris from multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 391–396, 2011.
- [59] JORIO, A.; Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p. 1 – 16, 2012.
- [60] TANG, L.; *et al.* Deep Ultraviolet Photoluminescence Graphene Quantum Dots. **ACS nano**, v. 6, p. 5102 – 5110, 2012.
- [61] BACON, M.; *et al.* Graphene quantum dots. Particle and Particle Systems Characterization, v. 31, p. 415 – 428, 2014.
- [62] RAN, C.; *et al.* A general route to enhance the fluorescence of graphene quantum dots by Ag nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, p. 21772 – 21776, 2014.
- [63] NANDI, P.; Experimental electrolysis using alternating current at supply voltage. **Bulletin of Pure & Applied Sciences- Chemistry**, v. 35C, p. 39, 2016.
- [64] SENFTLE, F.E.; *et al.* Low-voltage DC/AC electrolysis of water using porous graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5148 – 5153, 2010.
- [65] SHIPLEY, J.W.; The alternating current electrolysis of water. **Canadian Journal Of Research**, v. 1, p. 305–358, 1929.

- [66] YANG, S.; *et al.*, Ultrafast Delamination of Graphite into High-Quality Graphene Using Alternating Currents, **Angewandte Chemie International**, v. 56, p.6669 - 6675, 2017.
- [67] MUNUERA, J.; *et al.*, A review on sustainable production of graphene and related life cycle assessment, : **2D Mater.**, v. 9, p. 012002, 2022.
- [68] KULYK, B.; *et al.*, A critical review on the production and application of graphene and graphene-based materials in anticorrosion coatings, **Critical Review of Solid State Material Science**, v. 47, p.309 - 335, 2021.
- [69] KUMAR N., *et al.*, Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review, **FlatChem**, v. 27, p. 100224, 2021.
- [70] HOUA, Y.; LVA, S.; LIUA, L.; LIUA, X.; High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size, **Ceramics International Journal** v.46, p. 2392-2402, 2020.
- [71] IYYAPPAN, J.; *et al.*, Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics, **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v.9, p. 100599, 2024.
- [72] WIELEWSKI, I.P.; *et al.* Degradation of the Textile Dye Reactive Black 5 by Basidiomycetes Revista Ambiente e água, v.15, p. 2464, 2020.
- [73] ZHANG, R.; YIN, P-G; WANG, N.; GUO, L.; Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods, **Solid State Science**, v. 11, p. 865 – 869, 2009.
- [74] MUSA, I.; QAMHIEH, N.; MAHMOUD, S.T.; Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods, **Results in Physics**, p. 3552-3556, 2017.
- [75] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.F.; **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Weinheim: WILEY-VCH, 2011. cap. 2. p. 30.
- [76] Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/structures/374/517/aff8a1e2-a574-43f0-ab26-c3a3ef478bdc/800/aff8a1e2-a574-43f0-ab26-c3a3ef478bdc.png>. Acessado em 18/04/2025.
- [77]Disponível em : <https://www.popularmechanics.com/technology/gadgets/reviews/g164/incandescent-vs-compact-fluorescent-vs-led-ultimate-light-bulb-test/?slide=3> Acessado em 02/09/2024.
- [78]Disponível em: <https://www.popularmechanics.com/technology/gadgets/reviews/g164/incandescent-vs-compact-fluorescent-vs-led-ultimate-light-bulb-test/?slide=15> Acessado em 02/09/2024.