CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

Danielle Diniz Justino

Estudo da influência do grau de funcionalização de óxidos de grafeno sobre a adsorção de moléculas modelo em processos de remoção e em células de Li-S para armazenamento de energia

Belo Horizonte
2024

Danielle Diniz Justino

Estudo da influência do grau de funcionalização de óxidos de grafeno sobre a adsorção de moléculas modelo em processos de remoção e em células de Li-S para armazenamento de energia

Tese de doutorado apresentada ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega
Coorientador: Prof. Dr. João Paulo Campo Trigueiro
Coorientador: Prof. Dr Rodrigo Lassarote Lavall

Belo Horizonte
2024

Justino, Danielle Diniz.
J96e Estudo da influência do grau de funcionalização de óxidos de grafeno sobre a adsorção de moléculas modelo em processos de remoção e em células de Li-S para armazenamento de energia / Danielle Diniz Justino. – 2024.
121 f. : il.
Orientador: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.
Coorientador: João Paulo Campo Trigueiro.
Coorientador: Rodrigo Lassarote Lavall.
Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.
1. Óxido de grafeno. 2. Adsorção. 3. Mecânica estatística. 4. Baterias de lítio-enxofre. I. Ortega, Paulo Fernando Ribeiro. II. Trigueiro, João Paulo Campo. III. Lavall, Rodrigo Lassarote. IV. Título.

CDD: 541.335

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

Danielle Diniz Justino

Estudo da influência do grau de funcionalização de óxidos de grafeno sobre a adsorção de moléculas modelo em processos de remoção e em células de Li-S para armazenamento de energia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Belo Horizonte, 20 de dezembro de 2024.

Aprovado pela Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
PAULO FERNANDO RIBEIRO ORTEGA
Data: 11/02/2025 19:25:48-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega
(Orientador)

gov.br Documento assinado digitalmente
JOAO PAULO CAMPOS TRIGUEIRO
Data: 10/01/2025 16:16:23-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro
(Coorientador)

gov.br Documento assinado digitalmente
FABIO AUGUSTO DO AMARAL
Data: 17/01/2025 15:59:52-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

gov.br Documento assinado digitalmente
GUILHERME MAX DIAS FERREIRA
Data: 13/01/2025 23:36:44-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

gov.br Documento assinado digitalmente
JOSE ROBERTO SIQUEIRA JUNIOR
Data: 13/01/2025 15:11:01-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

gov.br Documento assinado digitalmente
GARBAS ANACLETO DOS SANTOS JUNIOR
Data: 19/01/2025 14:28:50-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Garbas Anacleto dos Santos Junior

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força, sabedoria e orientação em cada passo desta jornada. Sua presença constante em minha vida foi fundamental para que eu pudesse superar os desafios e seguir em frente, mesmo nos momentos mais difíceis. À minha mãe, Marli, e ao meu padrasto, Gilmar, que sempre foram meu alicerce. Sua dedicação, amor incondicional e apoio constante foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Agradeço profundamente por cada sacrifício, por cada palavra de encorajamento e por me ensinarem, todos os dias, a importância da perseverança, da honestidade e do compromisso com meus objetivos. À minha irmã, Bruna, ao meu pai, Geraldo, à minha avó, Bernardete, e aos meus sobrinhos, Bernardo e Melissa, por sempre estarem ao meu lado, me amando incondicionalmente. Saibam que amo vocês e que cada um de vocês tem um lugar especial no meu coração.

A todos os meus amigos, que estiveram ao meu lado durante essa fase, agradeço imensamente pelos conselhos, pela amizade e pelo apoio. Em especial, à minha amiga Érica, que esteve ao meu lado em todas as etapas dessa caminhada, oferecendo palavras de força, compreensão e incentivo. Saiba que sempre poderá contar comigo, estarei ao seu lado para tudo o que precisar.

Aos meus amigos do 133 e do grupo GEMAT, que estiveram sempre ao meu lado, em especial à Sarah, Fernanda, Victor, Luan e Maria, que, além de colegas, tornaram-se parceiros de jornada, dividindo risos, desafios e aprendizados. Agradeço pelo apoio e por tornarem esses quatro anos mais leves e enriquecedores. A cada um de vocês, minha eterna gratidão. Aos colegas da equipe de síntese, especialmente à Keiliane e ao Rubens, por toda a ajuda, meu muito obrigada pela generosidade e colaboração.

Aos professores e mentores que contribuíram para o meu crescimento intelectual e acadêmico, sou profundamente grata por compartilharem seus conhecimentos e por me incentivarem a sempre buscar mais em especial aos professores Breno e Márcio. Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ MG), ao CEFET-MG, à UFMG e ao CTnano, agradeço pela confiança e pelas oportunidades oferecidas ao longo desta jornada.

Um agradecimento especial ao projeto Rota 2030, que financiou parte desta pesquisa e foi crucial para o meu amadurecimento técnico-científico, ampliando minha visão e permitindo que eu me desenvolvesse como pesquisadora.

Aos professores João Paulo e Rodrigo, agradeço pela parceria, pelas orientações valiosas e pelos ensinamentos compartilhados. O aprendizado e a troca de experiências com vocês foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Ao professor Paulo, agradeço profundamente por ter me aceitado como orientanda. Sua paciência, dedicação, ensinamentos e incentivo foram essenciais para que eu pudesse superar os desafios e alcançar este objetivo. Você me ensinou não apenas conceitos técnicos, mas também lições valiosas sobre perseverança, ética e excelência. Hoje, posso afirmar com certeza que, além de orientador, considero-o um amigo. Muito obrigada por acreditar em mim, por me ajudar a me tornar uma estudante melhor e por me ajudar a crescer, tanto acadêmica quanto pessoalmente. Sempre lembrarei com carinho e gratidão de todos os momentos e aprendizados ao longo desses quatro anos.

Por fim, aos órgãos fomentadores FUNDEP, FAPEMIG e CNPq, agradeço pelo apoio financeiro essencial para a realização desta pesquisa. Sem o investimento de vocês, este trabalho não teria sido possível.

Resumo

Os Materiais grafênicos, como óxidos de grafeno (GO) e óxidos de grafeno reduzido (rGO), têm se destacado como adsorventes promissores devido às suas propriedades únicas, incluindo alta resistência mecânica, condutividade elétrica e versatilidade óptica. Esses materiais vêm sendo amplamente explorados para a remoção de contaminantes em meio aquoso, com foco na maximização da capacidade de adsorção. No entanto, a presença de grupos funcionais oxigenados introduz defeitos na estrutura e reduz a densidade eletrônica do sistema π-conjugado, alterando o mecanismo de adsorção, especialmente para adsorvatos aromáticos. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar como o grau de funcionalização dos rGOs influencia o mecanismo de adsorção de corantes orgânicos, como o índigo carmim (IC) e o azul de metileno (AM), e avaliar a aplicação desses materiais na adsorção de polissulfetos em baterias de lítio-enxofre (Li-S). Os rGOs foram sintetizados por redução térmica em diferentes temperaturas (300, 700 e 1000 °C), resultando em materiais com teores variados de grupos funcionais oxigenados. Para os estudos com corantes, as isotermas de adsorção foram ajustadas por um modelo de multicamadas finitas (MCF) baseado em mecânica estatística. Os resultados demonstraram que a interação rGO-corante ocorre predominantemente via empilhamento π-π, formando entre uma e duas camadas de adsorção. A remoção de grupos funcionais da superfície dos rGOs favoreceu a maximização da capacidade de adsorção dos corantes, atingindo 208 mg g^{-1} para AM e 320 mg g^{-1} para IC, além de reduzir a energia de adsorção e aumentar a fração de moléculas adsorvidas em orientação paralela. Em relação às baterias Li-S, a célula sem membrana alcançou uma capacidade específica de 866 mA h g^{-1} a 0,1C, com perda média de 6 C g^{-1} por ciclo. A incorporação de membranas à base de rGOs aumentou as capacidades específicas, com destaque para o rGO300@FWCNT, que atingiu 1143 mA h g^{-1} a 0,1C e 618 mA h g^{-1} a 4C, com perda média de 4 C g^{-1} por ciclo. Os separadores funcionais à base de grafeno demonstraram eficácia na retenção de capacidade, com os rGOs mais funcionalizados adsorvendo maiores quantidades de polissulfetos polares, minimizando a autodescarga, o envenenamento do ânodo e maximizando a capacidade específica das células.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Adsorção de corantes; Mecânica estatística, Modelo de multicamadas finitas, Bateria de Li-S.

Abstract

Graphene-based materials, such as graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), have emerged as promising adsorbents due to their unique properties, including high mechanical strength, electrical conductivity, and optical versatility. These materials have been widely explored for the removal of contaminants in aqueous media, with a focus on maximizing adsorption capacity. However, the presence of oxygenated functional groups introduces defects in the structure and reduces the electron density of the π-conjugated system, altering the adsorption mechanism, particularly for aromatic adsorbates. In this context, the present work aimed to investigate how the degree of functionalization of rGOs influences the adsorption mechanism of organic dyes, such as carmine indigo (IC) and methylene blue (MB), and evaluate the application of these materials in polysulfide adsorption for lithium-sulfur (Li-S) batteries. The rGOs were synthesized via thermal reduction at different temperatures (300, 700, and 1000 °C), resulting in materials with varying amounts of oxygenated functional groups. For the dye studies, adsorption isotherms were fitted using a finite multilayer model (MCF) based on statistical mechanics. The results showed that the rGO-dye interaction occurs predominantly via π-π stacking, forming between one and two adsorption layers. Removal of functional groups from the rGO surface favored the maximization of the dye adsorption capacity, achieving 208 mg g^{-1} for MB and 320 mg g^{-1} for IC, in addition to reducing the adsorption energy and increasing the fraction of molecules adsorbed in a parallel orientation. Regarding Li-S batteries, the membrane-free cell achieved a specific capacity of 866 mA h g^{-1} at 0.1C, with an average loss of 6 C g^{-1} per cycle. Incorporation of rGO-based membranes increased specific capacities, with rGO300@FWCNT standing out, reaching 1143 mA h g^{-1} at 0.1C and 618 mA h g^{-1} at 4C, with an average loss of 4 C g^{-1} per cycle. Graphene-based functional separators demonstrated effectiveness in capacity retention, with the more functionalized rGOs adsorbing larger amounts of polar polysulfides, minimizing self-discharge, anode poisoning, and maximizing the specific capacity of the cells.

Keywords: Graphene oxide; Dye adsorption; Statistical mechanics Finite multilayer model; Li-S battery

Lista de figuras

Figura 1: Representação estrutural do (a) dimanante e (b) grafite.....22

Figura 2: Representação estrutural do (a) fulereno, (b) nanotubo de carbono de paredes simples, (c) nanotubo de carbono de paredes múltiplas e do (d) grafeno 23

Figura 3: Esquema da produção de Grafeno via Esfoliação Micromecânica 25

Figura 4: Esquema do método de deposição química em fase de vapor. (i) Decomposição catalítica, (ii) Nucleação e (iii) Expansão 25

Figura 5: Representação do método de decomposição térmica do Carbeto de Silício (CSi) para a formação de folhas de grafeno 26

Figura 6: Esquema esfoliação química, método de Hummers, formação de óxido de grafeno.....27

Figura 7: Esquema do método de esfoliação química e redução térmica para formação de rGO.....28

Figura 8: Adsorção em superfície contendo regiões com sítios homogêneos e heterogêneos 30

Figura 9: Representação esquemática dos componentes de uma bateria de Li-S.....33

Figura 10: Perfil galvanostático típico dos potenciais do cátodo de baterias Li-S nas etapas de carga e descarga 34

Figura 11: O esquema de uma membrana GO incorporada a uma bateria de lítio-enxofre.....36

Figura 12: a) Reação global da oxidação do pirrol com cloreto férrico para formação do polipirrol. b) Representação esquemática do processo de síntese do polipirrol.....39

Figura 13: Representação esquemática da metodologia de síntese do compósito carbono-enxofre elementar.....40

Figura 14: Fluxograma da metodologia do preparo da membrana funcional.....40

Figura 15: Representação esquemática do ensaio realizado nos estudos de cinética de adsorção.....44

Figura 16: Fluxograma da metodologia do preparo do cátodo.....47

Figura 17: Esquema de uma célula do tipo moeda CR2032.....47

Figura 18: Curva de carga e descarga galvanostática para uma bateria de Li-S produzida a partir do compósito C-S discutido nesse trabalho. Fonte: Próprio autor.....49

Figura 19: Circuito empregado para a modelagem dos dados de EIE das baterias de Li-S....50

Figura 20: Espectros XPS na região C1s: (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000 (d) Espectroscopia Raman para os rGOs.....53

Figura 21: (a) Curva de perda de massa em função da temperatura (TG) e (b) Taxa de perda de massa em função da temperatura (dTG). Condições experimentais: ar sintético, fluxo de 50 mL min^{-1}.....55

Figura 22: Imagens obtidas por MET para: (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.....56

Figura 23: Isotermas de adsorção / dessorção de N_2: (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.....57

Figura 24: Quantidade adsorvida do AM e IC em diferentes pHs (Os ensaios foram realizados em duplicata, empregando 10,00 mL de cada solução e aproximadamente 10 mg de cada material em tubos de ensaio).....58

Figura 25: Valores de potencial zeta; para as suspensões de rGO em diferentes pHs.....59

Figura 26: Cinética de adsorção para (a) AM (pH 9) e (b) IC (pH 3) nos rGOs a 298,15 K. Modelo não linear PSO para ajustar os dados cinéticos de adsorção dos corantes (c) AM e (d) IC nos rGOs.....60

Figura 27: Isotermas de adsorção dos corantes em termos de massa (mg g^{-1}) e quantidade de matéria (mmol g^{-1}) para (a) AM e (b) IC a 298,15 K.....64

Figura 28: Geometrias otimizadas para as estruturas do (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.....71

Figura 29: Geometria otimizada para a interação dos corantes nas superfícies de rGOs, juntamente com suas energias de adsorção: números simples referem-se aos resultados de DFT, enquanto os de DFTB estão entre parênteses: ((a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.....73

Figura 30: Representação da adsorção de moléculas de corante na superfície de rGOs. De acordo com o modelo MCF, a interação paralela e o número de moléculas adsorvidas por sítio foram destacados no esquema.....74

Figura 31: (a) Curva de perda de massa em função da temperatura (TG) e (b) Taxa de perda de massa em função da temperatura (dTG). Condições experimentais: atmosfera de N_2, fluxo de 50 mL min^{-1}.....77

Figura 32: Curvas de MEV (a) compósito C-S e Mapeamento EDX (b) Carbono, (c) Oxigênio e (d) enxofre.....78

Figura 33: Análises das membranas rGO300@FWCNT, rGO700@FWCNT e rGO1000@FWCNT. (a) Curva de fisissorção de N_2 (b) Curva de perda de massa em função da temperatura (TG) e (c) Taxa de perda de massa em função da temperatura (dTG). Condições experimentais: ar sintético, fluxo de 50 mL min^{-1}..... 80

Figura 34: Imagens de MEV de (a) rGO300@FWCNT, (b) rGO700@FWCNT e (c) rGO1000@FWCNT..... 81

Figura 35: Curvas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, correspondendo a: (a) Sem membrana, (c) rGO300@FWCNT, (e) rGO700@FWCNT e (g) rGO1000@FWCNT. Gráficos de correntes de pico de VC versus a raiz quadrada da taxa de varredura para a reação anódica $Li_2S \rightarrow S_8$ e para as reações catódicas $S_8 \rightarrow Li_2S_4$ e $Li_2S_4 \rightarrow Li_2S$, mostrados em: (b) Compósito C-S, (d) rGO300@FWCNT, (f) rGO700@FWCNT e (h) rGO1000@FWCNT..... 83

Figura 36: Curvas galvanostáticas de carga/descarga em diferentes taxas C para compósito C-S em células **(a)** sem membrana, e com contendo **(b)** rGO300@FWNTC, **(c)** rGO700@FWNTC e **(d)** rGO1000@FWNTC como membranas funcionais.....86

Figura 37: Valores de *ΔE* em função da taxa C para a célula sem membrana, rGO300@FWNTC, rGO700@FWNTC e rGO1000@FWNTC.....87

Figura 38: Valores de capacidade específica gavimétrica em diferentes taxas C para compósito C-S em células **(•)** sem membrana, e com contendo **(•)** rGO300@FWNTC, **(•)** rGO700@FWNTC e **(•)** rGO1000@FWNTC como membranas funcionais.....88

Figura 39: (a) Diagramas de Nyquist obtidos por medições EIS no potencial médio de 2,21 V (500 kHz a 50 mHz; amplitude de 5 mV). Circuito equivalente utilizado nas simulações (inserido). (b) Estabilidade cíclica a 0,2 C para ambos os materiais.....90

Lista de tabelas

Tabela 1: Dados de composição elementar para os diferentes materiais grafênicos estudados.....52

Tabela 2: Proporções relativas às ligações químicas carbono-oxigênio obtidas a partir da deconvolução dos espectros XPS-C1s.....54

Tabela 3: Parâmetros do PPO, PSO E Elovich para os materiais grafênicos.....63

Tabela 4: Capacidade de adsorção de diferentes GOs para AM e IC como adsorbatos.....65

Tabela 5: Parâmetros de ajuste para a adsorção de AM e IC em rGOs usando MCF.....69

Tabela 6: Propriedades texturais das membranas funcionais. O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N_2 na pressão parcial de P/P_0 de 0,98.....79

Tabela 7: Valores dos coeficientes de difusão dos íons lítio nos cátodos C-S calculados nas diferentes células de Li-S a 298,15K.....84

Siglas e Abreviaturas

GO: Óxido de Grafeno

rGO: Óxido de Grafeno Reduzido

Li-S: Lítio-Enxofre

AM: Azul de Metileno

IC: Índigo de Carmim

MCF: Modelo de Multicamadas Finitas

USGS: United States Geological Survey

CNT: Nanotubos de Carbono

FWCNT: Nanotubo de poucas paredes

GRF: Grafeno

CVC: Deposição Química em Fase de Vapor

CSi: Crescimento Epitaxial em Carbeto de Silício

CA: Carvão Ativado

LM: Alaranjado de Metila

RB: Rodamina B

Ox-GO: Óxido de Grafeno Reoxidado

S_8: Enxofre Elementar

CBs: Carbonos Derivados de Biomassa

PP: Polipropileno

B-rGO: Óxido de Grafeno Reduzido Dopados com Boro

N-rGO: Óxido de Grafeno Reduzido Dopados com Nitrogênio

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitado por Raios X

TGs/dTGs: Análises Termogravimétricas

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

BET: Equação de Brunauer–Emmett–Teller

PPO: Pseudo-primeira Ordem

PSO: Pseudo-segunda Ordem

Sumário

Capítulo 1. Introdução.....15
Capítulo 2. Objetivos 18
2.1. Objetivo geral..... 19
2.2. Objetivos específicos 19
Capítulo 3. Referencial Teórico 20
3.1 Carbono elementar e suas formas alotrópicas.....21
3.2 Grafeno: propriedades, derivados e métodos de obtenção.....23
3.3 Adsorção empregando materiais grafênicos.....28
3.4. Membranas grafênicas para baterias de Lítio-Enxofre (Li-S).....32
Capítulo 4. Experimental.....37
4.1 Síntese dos materiais grafênicos.....38
4.2 Síntese dos Compósitos de Carbono/Enxofre para Cátodo de Baterias de Li-S....38
4.3 Produção das membranas funcionais.....40
4.4 Caracterização dos materiais grafênicos, compósito C-S e membranas funcionais.....41
4.4.1 Análise elementar.....41
4.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....41
4.4.3 Espectroscopia Raman.....41
4.4.4 Análise termogravimétrica.....41
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....42
4.4.6 Caracterização estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....42
4.4.7 Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio.....42
4.5 Experimentos de adsorção.....43
4.5.1 Avaliação do pH ótimo de adsorção.....43
4.5.2 Cálculo do potencial zeta dos rGOs.....44
4.5.3 Cinética de adsorção.....44
4.5.4 Isotermas de adsorção.....45
4.5.5 Cálculos de estrutura eletrônica empregando teoria do funcional de densidade.....45
4.6 Experimentos eletroquímicos.....46
4.6.1 Preparo do eletrodo.....46
4.6.2 Construção das células eletroquímicas.....47

4.6.3 Caracterização eletroquímica.....48
Capítulo 5. Resultados e discussão sobre os dados de adsorção de contaminantes e mecânica estatística.....51
5. Resultados e Discussão.....52
5.1 Propriedades físico-químicas dos materiais grafênicos.....52
5.2 Capacidades máximas de adsorção em função do pH.....57
5.3 Cinética de adsorção.....59
5.4 Isotermas de adsorção.....63
5.4.1 Modelagem mecânico-estatística das isotermas de adsorção: modelo de multicamadas finitas.....67
5.4.2 Resultados dos cálculos de DFTB e DFT.....70
Capítulo 6. Resultados e discussão sobre bateria de lítio-enxofre.....75
6. Resultados e discussão: Bateria de Li-S.....76
6.1 Caracterização do compósito C-S.....76
6.2 Caracterização das Membranas rGO/FWCNT.....78
6.3 Mecanismo e desempenho eletroquímico.....82
Capítulo 7. Conclusão.....92
Capítulo 8. Referências Bibliográficas.....95
Capítulo 9. Anexos.....111
Anexo I.....112
Anexo II.....113
Anexo III 116
Anexo IV 117

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução

Desde sua descoberta, em 2004, o grafeno tem sido alvo de intensa pesquisa, com diversas agências de fomento investindo em iniciativas para avançar no desenvolvimento de aplicações desse material. De acordo com o relatório da *Fortune Business Insights*, intitulado *"Graphene Market Size"*, o mercado global de grafeno foi avaliado em 175,9 milhões de dólares (USD) em 2022 e deve expandir-se a uma taxa de crescimento anual de 46,6% até 2030 [1]. Segundo o *United States Geological Survey (USGS),* o Brasil é o segundo maior produtor de grafite do mundo e o terceiro em reservas, o que confere grande potencial para se tornar um protagonista na produção e desenvolvimento de grafeno [2]. Os órgãos de fomento têm direcionado investimentos a diversos projetos focados no grafeno, com ênfase nas áreas da saúde, automotiva e de energia. Entre 2018 e 2023, a FINEP investiu cerca de 771 milhões de reais, dos quais aproximadamente 79 milhões já foram liberados até meados de 2024 [3].

O grafeno é um material bidimensional, flexível, excelente condutor de eletricidade e com alta resistência térmica e mecânica. Esse material possui o potencial de promover transformações significativas em diversas indústrias. Na eletrônica, pode ser utilizado em transistores ultrarrápidos, circuitos integrados flexíveis e displays transparentes [3]. No setor de energia, suas aplicações incluem eletrodos para baterias de alta capacidade, células solares e supercapacitores [4]. Na área ambiental, o grafeno pode ser empregado como adsorvente de poluentes, devido à sua elevada capacidade de adsorção [5]. Além disso, materiais grafênicos mostram-se promissores no desenvolvimento de dispositivos de diagnóstico avançado, engenharia de tecidos e sistemas de liberação controlada de fármacos [6]. Contudo, ainda existem desafios associados à produção de materiais grafênicos de alta qualidade estrutural e pureza em grande escala [7].

Entretando, um grafeno com elevado grau de cristalinidade não é necessário para algumas aplicações, especialmente na área ambiental, facilitando os métodos de produção. Uma alternativa promissora para a sua produção em larga escala é a obtenção de óxidos de grafeno (GO) e óxidos de grafeno reduzidos (rGO), que apresentam grupos funcionais oxigenados em sua estrutura. Esses materiais podem ser obtidos por diferentes métodos de esfoliação do grafite (químicos ou físicos) e

apresentam vantagens como maior estabilidade em dispersões aquosas e maior capacidade de formação de compósitos com outros materiais [7, 8].

Embora ainda existam desafios na produção dos rGO, esse material emerge como uma alternativa promissoras em diversas aplicações [9,10]. Com o avanço contínuo da pesquisa e dos investimentos, essas tecnologias têm o potencial de gerar inovações significativas e impulsionar o desenvolvimento sustentável em várias indústrias. Além das aplicações em dispositivos eletrônicos, os materiais grafênicos têm mostrado grande potencial na área de armazenamento de energia, especialmente como membranas em baterias de lítio-enxofre. Essas membranas, devido à alta área superficial e presença de grupos funcionais, podem melhorar a eficiência e a durabilidade das baterias, através do controle da formação de dendritos e adsorção de polissulfetos [10]. Além disso, o rGO se destaca na adsorção de poluentes, como corantes tóxicos em águas residuais, um problema crescente em várias indústrias, como a têxtil e a farmacêutica. A capacidade do rGO de adsorver uma ampla gama de moléculas o torna uma excelente opção para o tratamento de efluentes de forma eficiente e econômica. Deste modo, esta tese de doutorado tem como objetivo investigar como diferentes níveis de funcionalização dos materiais grafênicos influenciam suas propriedades (estruturais, morfológicas e mecânicas), os mecanismos de adsorção de dois corantes modelo, além de avaliar como as membranas funcionais contendo rGOs melhoram a eficiência das baterias Li-S.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar óxidos de grafeno reduzidos termicamente (rGOs) como adsorventes em duas aplicações distintas: a adsorção sólido-líquido de moléculas orgânicas modelo e a retenção de polissulfetos em baterias de lítio-enxofre (Li-S). Buscando-se compreender como diferentes graus de funcionalização dos rGOs influenciam suas propriedades e se correlacionam com a cinética, capacidade e mecanismo de adsorção, utilizando como adsorbatos modelo o azul de metileno (corante catiônico) e o índigo de carmim (corante aniônico). Além de avaliar a eficácia dos rGOs como componentes de membranas para a retenção de polissulfetos em baterias de Li-S, investigando seus efeitos sobre a capacidade específica do cátodo e a ciclabilidade.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os óxidos de grafeno, a partir de grafite comercial, e sua redução térmica em diferentes temperaturas para a obtenção de rGOs com diferentes graus de funcionalização;
- Caracterizar os rGOs quanto às suas propriedades texturais, térmicas, morfológicas e estruturais;
- Avaliar da capacidade de remoção dos rGOs para as moléculas de azul de metileno e índigo de carmim em diferentes pHs.
- Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção no pH ótimo;
- Modelar e estudar do mecanismo de adsorção pelo modelo mecânico estatístico de multicamadas finitas;
- Estudar a geometria de interação e das energias de adsorção empregando cálculos de teoria funcional de densidade (DFTB e DFT);
- Sintetizar o compósito Carbono-Enxofre para cátodo de baterias de Li-S a partir do polipirrol;
- Preparar membranas funcionais para retenção de polissulfetos empregando os rGOs;
- Calcular a capacidade específica e avaliar a ciclabilidade de baterias de Li-S contendo membranas de rGOs.

CAPÍTULO 3

Referencial teórico

3. Referencial teórico

3.1. Carbono elementar e suas formas alotrópicas

O carbono é o quarto elemento mais abundante do universo, possuindo três isótopos de ocorrência natural (^{12}C, ^{13}C e ^{14}C). Sendo um não-metal tetravalente, esse elemento é capaz de se combinar principalmente por ligações covalentes, podendo apresentar diferentes hibridizações. O carbono elementar é encontrado, nas condições normais de temperatura e pressão, em diversas formas alotrópicas que compreendem os carbonos amorfos, o diamante e o grafite. Nas últimas décadas, outros alótropos sintéticos foram desenvolvidos, tais como os fulerenos, os nanotubos de carbono e grafenos, que apresentam propriedades físico-químicas únicas e têm sido objeto de pesquisas em diferentes áreas como a eletrônica, armazenamento de energia, medicina, dentre outras [11].

O diamante é formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 uma estrutura em rede com arranjo pertencente ao sistema cristalográfico cúbico (Figura 1a). Em temperatura e pressão ambiente (aproximadamente 1 atm e 25°C) essa estrutura é termodinamicamente instável, mas sua conversão para grafite (forma alotrópica de menor energia livre) é cineticamente desfavorável. O diamante se destaca principalmente por suas propriedades ópticas e mecânicas. Por exemplo, sua transparência e elevado índice de refração (2,4) fazem com que suas gemas sejam brilhantes e com alto valor agregado para uso joalheiro. Sua dureza de 10 Mohs (limite superior nessa escala), grande resistência a abrasão e baixo coeficiente de expansão térmica ($1,0 \times 10^{-6}\ K^{-1}$) também o torna interessante para aplicações industriais, como em confecções de ferramentas de corte, desbaste e perfuração [12].

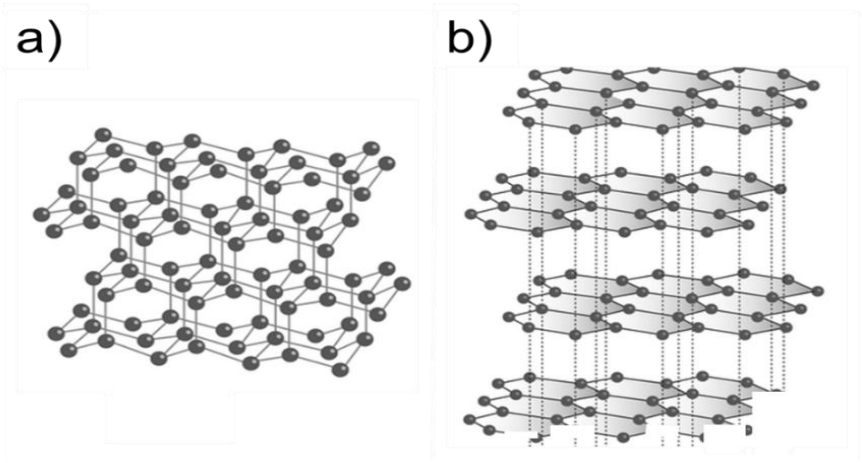


Figura 1: Representação estrutural do (a) diamante e (b) grafite (Adaptado de [12]).

O mineral grafite é originário do metamorfismo de matéria orgânica que dá origem aos seus jazigos. Diferente do diamante, no grafite os átomos de carbono encontram-se em hibridização sp^2, formando arranjos hexagonais em folhas que se empilham via interações de van der Waals (Figura 1b). Logo, na estrutura de cada folha, os elétrons π encontram-se deslocalizados, conferindo ao material excelente condutividade térmica (400 W m^{-1} K^{-1}, 25°C) [13] e elétrica (5 x 10^6 Ω m^{-1} a 25 ºC) [13]. O grafite possui diversas aplicações que vão desde o uso como refratários até como materiais ativos de eletrodos de modernas baterias de inserção. Destacam-se também suas propriedades lubrificantes, que estão associadas ao desacoplamento interlaminar das folhas de sua estrutura [14].

O interesse em novas formas alotrópicas do carbono teve origem nas últimas décadas com a descoberta dos fulerenos C_{60} e C_{70} em 1985, dos nanotubos de carbono (CNTs) por Sumio Iijima em 1991, e com o isolamento do grafeno (GRF) em 2004. Tais estruturas possuem ao menos uma dimensão nanométrica e os átomos de carbono encontram-se ligados na configuração sp^2.

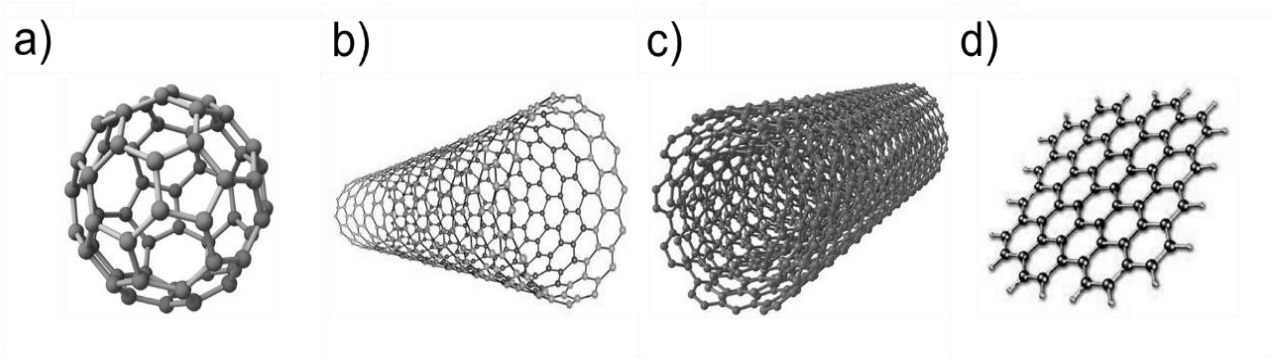


Figura 2: Representação estrutural do (a) fulereno, (b) nanotubo de carbono de paredes simples, (c) nanotubo de carbono de paredes múltiplas e do (d) grafeno (Adaptado de [15-18]).

Ao que concerne os fulerenos, descobertos por Kroto e Smalley, são nanomateriais 0-D (dimensão zero), de forma esférica ou elipsoidal e com fórmula C_n, onde n = 30-190 [17]. Os fulerenos mais comuns, C_{60} e C_{70}, podem ser obtidos pelo método de Krätschmer, que consiste na aplicação de um arco voltaico entre tubos de grafite de alta pureza, em uma atmosfera inerte, a 2000 °C e a uma pressão de até 200 torr [17].

Os CNTs possuem estrutural unidimensional (1D) em forma cilíndrica com diâmetro inferior a 6 nm e com comprimentos da ordem de micrômetros [18]. Os CNTs podem ser classificados em dois tipos: os de parede simples, compostos por uma única folha grafênica enrolada; e os de paredes múltiplas, constituídos por duas ou mais folhas concêntricas. Os CNTs apresentam propriedades notáveis, como elevada condutividade térmica (385 W m^{-1} K^{-1}) [18], alta condutividade elétrica (10^6 a 10^7 S m^{-1}) [18-19], resistência específica de até 48.000 kN m kg^{-1} [20] e área superficial específica de até 1300 m^2 g^{-1} [21]. Além disso, encontram diversas aplicações, incluindo a formulação de compósitos condutores [22] ou de alta resistência mecânica [18], como eletrodos para supercapacitores [19], sensores [20], dispositivos semicondutores [22], entre outras.

3.2. Grafeno: propriedades, derivados e métodos de obtenção

A estrutura do grafeno foi teorizada em 1947 pelo físico canadense P. R. Wallace que estudava propriedades eletrônicas do grafite 3D [9]. Porém, somente em 2004 que o grupo de pesquisa liderado por Andre Geim e Konstantin Novoselov

publicou a metodologia de obtenção da monocamada de grafeno extraída por clivagem micromecânica empregando fitas adesivas. A técnica de clivagem levou à primeira observação do efeito Hall quântico anômalo no grafeno e rendeu o prêmio Nobel de Física de 2010 para André Geim e Konstantin Novoselov [6-9].

O grafeno possui uma estrutura de monocamada planar formada por átomos de carbono sp^2, com um comprimento de ligação de 0,142 nm, organizados em células unitárias hexagonais [23]. Com essa estrutura, o grafeno comporta-se como um semicondutor, mas contendo um "*gap"* infinitesimal que permite que os elétrons se movam facilmente entre as bandas de valência e de condução, pois a diferença de energia entre elas é irrisória [23]. Logo, sua condutividade elétrica (2×10^4 S cm^{-1}) é 100 vezes superior à do silício e sua condutividade térmica, à temperatura ambiente, pode atingir 5000 W m^{-1} K^{-1} (uma ordem de grandeza superior à do cobre) [24]. Sendo o material mais fino na natureza, possui ainda propriedades mecânicas notáveis tais como o módulo de Young de 1 TPa e uma resistência intrínseca superior a 100 GPa [23-24]. Considerando suas propriedades texturais, o grafeno ainda possui área superficial específica superior à dos CNTs (<1300 m^2 g^{-1}) e grafite (<20 m^2 g^{-1}), alcançando valores teóricos superiores a 2500 m^2 g^{-1} [25].

Com relação aos métodos de obtenção, desde os estudos de Geim e Novoselov muitas rotas foram e estão sendo investigadas visando a produção de grafeno e derivados de alta qualidade (em termos de pureza e organização estrutural), economicamente viáveis e em larga escala [25]. Existem atualmente quatro processos principais de obtenção de grafeno: esfoliação micromecânica, método de deposição química em fase de vapor (CVD), crescimento epitaxial em carbeto de silício (CSi) e esfoliação química.

O método de esfoliação micromecânica emprega uma fita adesiva para retirar finas camadas do grafite pirolítico altamente orientado. A monocamada retirada pode ser observada através de microscópio ótico, pois há um contraste entre o substrato e a folha de grafeno (Figura 3) [26]. Essa técnica é conhecida por sua simplicidade e baixo custo, mas é limitada para aplicações em escala laboratorial.

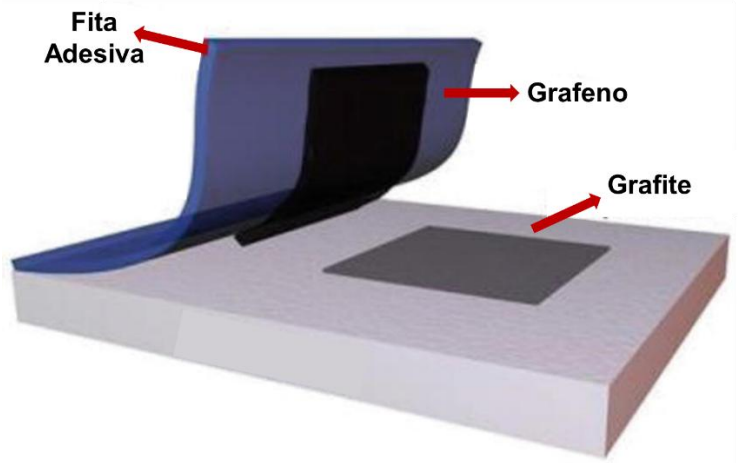


Figura 3: Esquema da produção de grafeno via esfoliação micromecânica (Adaptado de [26]).

Na técnica CVD, o carbono a ser depositado vem da decomposição de um gás (CH_4 e H_2) a partir de uma reação química entre 600 e 1000 °C. Com a deposição do carbono, tem-se o crescimento epitaxial da folha grafênica sobre um substrato (Figura 4) [27]. Assim, pode-se obter folhas uniformes em larga escala com precisão nanométrica. Porém, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme depositado e do substrato pode resultar em falhas, rachaduras ou descolamentos. Outra limitação da técnica reside na contaminação do filme por impurezas gasosas ou sólidas presentes na câmara de reação [28].

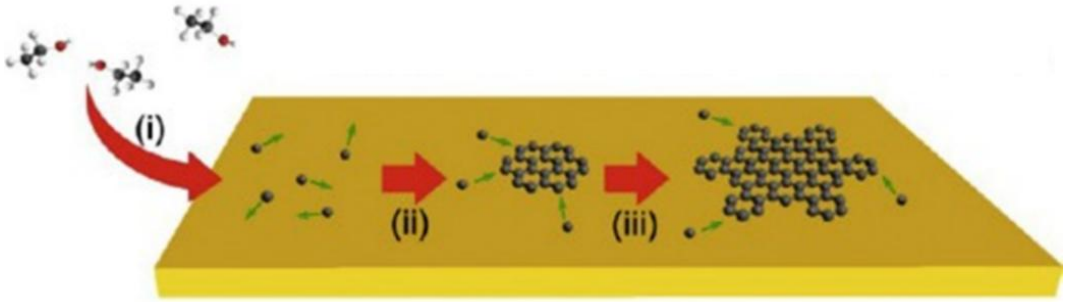


Figura 4: Esquema do método de deposição química em fase de vapor. (i) decomposição catalítica, (ii) nucleação e (iii) expansão (Adaptado de [27]).

A técnica de crescimento epitaxial em carbeto de silício (CSi) (Figura 5) é altamente promissora devido à sua capacidade de produzir uma monocamada de grafeno de alta qualidade estrutural sobre um substrato isolante, sendo i) decomposição catalítica, (ii) nucleação e (iii) expansão [29]. No entanto, essa

monocamada pode sofrer significativas alterações em suas propriedades eletrônicas devido à forte interação com o substrato, impactando aplicações em dispositivos eletrônicos, por exemplo. Algumas das abordagens que tem sido utilizadas para superar esse desafio envolve a criação de uma bicamada de grafeno sobre o substrato, e a intercalação de outros elementos químicos entre essas camadas e o substrato, como meio de ajustar as propriedades do material [29-30].

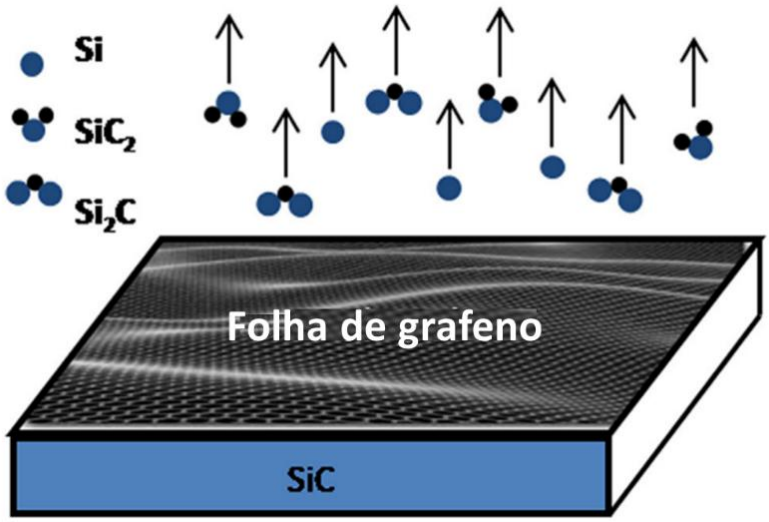


Figura 5: Representação do método de decomposição térmica do carbeto de silício (CSi) para a formação de folhas de grafeno (adaptada de [31]).

A esfoliação química é uma metodologia comum usada para produzir GO a partir do grafite. Esse processo envolve o rompimento das interações de Van der Waals, presente no grafite através da inserção de grupos funcionais (por oxidação) e, consequentemente, a esfoliação das camadas do grafite devido a repulsão eletrostática que surgem. O GO possui propriedades morfológicas e estruturais similares à do grafeno, mas possui uma estrutura heterogênea, com defeitos estruturais e rica em oxigênio na forma de grupos funcionais cetônicos, carboxílicos, hidroxílicos, além de carbonilas e epóxi [25]. Esses grupos funcionais tornam o GO mais reativo e funcionalizável, sendo versátil para a síntese e formação de compósitos. A metodologia mais utilizada para obtenção de GO é baseada no trabalho de Hummers (Figura 6) [32], que emprega agentes oxidantes tais como o permanganato de potássio, nitrato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. Uma importante vantagem do método de Hummers está no rendimento do processo, que permite a obtenção de grandes quantidades mássicas de material.

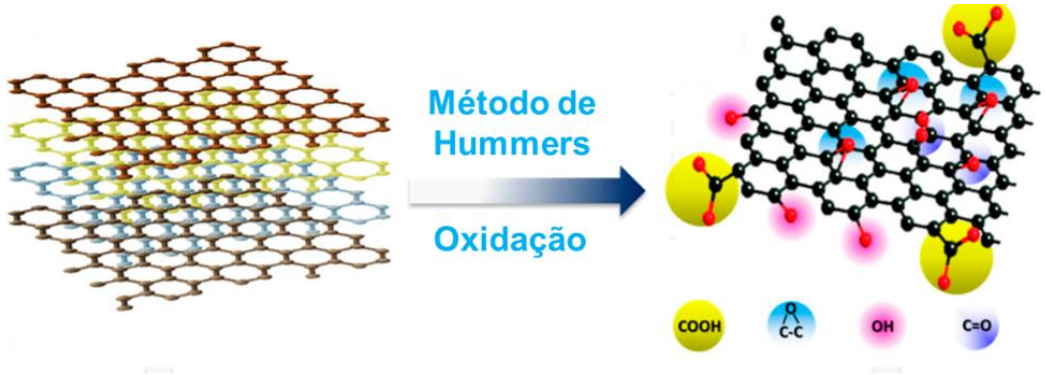


Figura 6: Representação esquemática da esfoliação química do grafite para obtenção do óxido de grafeno através do método de Hummers (Adaptado de [33]).

Por outro lado, a grande quantidade de defeitos, o elevado conteúdo de carbono sp^3 na rede cristalina e os grupos funcionais, também podem limitar o emprego do GO em aplicações nas quais são necessários uma elevada condutividade elétrica, mecânica e térmica. Nesse sentido, empregam-se métodos de redução para a obtenção de rGO a partir do GO. Pode-se empregar redução química utilizando hidrazina, dimetilidrazina, boridreto de sódio ou hidroquinona, permitindo que grupos oxigenados sejam retirados e a rede de carbono sp^2 na estrutura seja restabelecida [34-35]. Apesar de o processo apresentar a vantagem de poder ser realizado a temperaturas próximas à ambiente, ele também possui desvantagens, como a introdução de heteroátomos nas folhas de grafeno, o uso de solventes tóxicos e a geração de grandes volumes de resíduos.

Outra abordagem que vem sendo estudada para a conversão de GO em rGO é a redução térmica em atmosfera inerte. Essa metodologia permite a eliminação dos grupos oxigenados durante o aquecimento, resultando na liberação de moléculas de CO, CO_2 e H_2O, ocasionando a esfoliação das folhas e o aumento de sua área superficial específica (Figura 7) [36]. Inicialmente a maior perda de grupos funcionais oxigenados ocorre entre 200 e 400 °C, com o aumento da temperatura para 600 °C, a razão elementar C/O torna-se superior a 80% [32] com os átomos de carbono majoritariamente em hibridização sp^2. Já em temperaturas superiores a 900 °C, pode-se obter razões C/O superiores a 95%, com o material apresentando alto grau de cristalinidade. No entanto, a exposição a altas temperaturas durante o processo de redução térmica pode ocasionar a diminuição da área superficial, uma vez que o material adquire características semelhantes às do grafite ocorrendo aglomeração entre as folhas.



Figura 7: Esquema do método de esfoliação química e redução térmica para formação de rGO. (Adaptado de [37]).

Finalmente, considerando principalmente as propriedades texturais dos materiais grafênicos (grafeno, GO e rGO), essas são estratégicas para aplicações em que elevadas áreas superficiais específicas e volume de poros impactam diretamente na eficiência ou rendimento do processo, tais como em dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores e baterias) e em processos de adsorção que serão discutidos na próxima sessão.

3.3 Adsorção empregando materiais grafênicos

A adsorção é um fenômeno físico-químico muito empregado em processos de separação e purificação. Esse fenômeno ocorre quando uma substância se acumula na interface entre duas fases (sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-gás) e a quantidade de substância de um determinado soluto por elemento de volume na região da interface se torna maior do que nas fases que a delimitam.

É importante ressaltar que não é correto afirmar que adsorção é a simples concentração de uma dada espécie na interface, pois devido ao movimento randômico das moléculas de um dado soluto, este estará inevitavelmente com uma dada concentração na interface. Ou seja, a presença de um soluto na interface não caracteriza a sua adsorção.

A quantidade de substância adsorvida de um soluto *i* por unidade de área (Γ_i) em excesso em relação às fases pode ser definida pela Equação 1.

$$\Gamma_i = \frac{n_{T,i} - n_{\alpha,i} - n_{\beta,i}}{S} \qquad (1)$$

sendo $n_{T,i}$ é a quantidade de substância total do soluto *i* no sistema, $n_{\alpha,i}$ e $n_{\beta,i}$ são os números de mol de *i* nas fases *α* e *β*, respectivamente, e *S* é a área da superfície de contato entre as duas fases.

Destaca-se que a quantidade Γ_i pode ser positiva ou negativa. Se a quantidade do soluto *i* presente na interface do sistema for maior que nas fases *α* ou *β*, tem-se o fenômeno de adsorção; e se a quantidade presente na interface for menor que nas fases *α* ou *β*, não há adsorção. Deste modo, a adsorção só é caracterizada para valores positivos de Γ_i.

Apesar da adsorção ser um processo de superfície, a interface possui um número de moléculas suficientes para ser caracterizada do ponto de vista termodinâmico. Sendo assim a adsorção é um processo espontâneo, ela ocorre com a diminuição da Energia Livre de Gibbs do sistema. A existência da interface é condicionada, do ponto de vista termodinâmico, por uma energia livre de Gibbs de excesso e a tensão interfacial (γ) está correlacionada com a variação de energia livre de Gibbs do sistema devido a variação de área interfacial (S), mantendo constante a pressão (P), temperatura (T) e composição (n_i), de acordo com Equação 2.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{P,Tn_i} \quad (2)$$

Deste modo, pode-se concluir que a adsorção ocorre para diminuir o excesso de energia livre na interface. Logo, o aumento do excesso superficial do adsorbato deve levar à redução da tensão interfacial, de acordo com a Equação 3:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_i}\right) \quad (3)$$

em que a_i corresponde à atividade do adsorbato, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta em que o experimento foi realizado.

Os componentes que se concentram na superfície são chamados de adsorbatos e a fase sólida, que retém o adsorbato, é denominada adsorvente. A adsorção pode ocorrer por interações intermoleculares (fisissorção) ou por reações

químicas (quimissorção). Na Figura 8 tem-se uma representação esquemática dos processos de adsorção sobre sítios ativos de uma superfície [38].

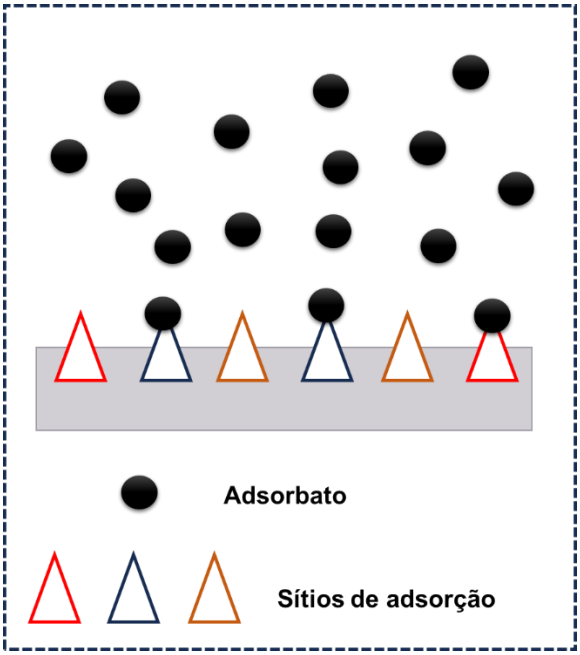


Figura 8: Representação esquemática da partição de moléculas de soluto entre a solução e a interface. As diferentes cores para os sítios de adsorção são empregadas para especificar a heterogeneidade dos mesmos.

Considerando os materiais grafênicos como adsorventes, esses têm se destacado devido às suas propriedades texturais e química de superfície que favorecem à adsorção de diferentes espécies que vão desde íons metálicos [39,40] até moléculas orgânicas volumosas [41-43]. O mecanismo de adsorção também pode envolver diferentes interações não-covalentes, tais como ligações de hidrogênio, interações de empilhamento π-π, forças eletrostáticas e de van der Waals [44].

Existem inúmeros estudos que demonstram a versatilidade dos materiais grafênicos como adsorventes, aplicados de forma direta ou em nanocompósitos. Em um estudo realizado por Yanhui e colaboradores, foram testados o carvão ativado (CA), o GO e o NTC para a remoção de azul de metileno (AM) em solução aquosa. Nesse trabalho, os autores concluíram que a área superficial (CA (1688 $m^2\ g^{-1}$) > NTC (177 $m^2\ g^{-1}$) > GO 32 $m^2\ g^{-1}$) não foi um fator predominante para determinar a capacidade de adsorção. O GO apresentou a maior capacidade em relação ao NTC, mesmo apresentando uma área superficial menor (CA (270,27 mg g^{-1}) > GO (243,90 mg g^{-1}) > NTC (188,88 mg g^{-1})), indicando que a adsorção do AM nos materiais

carbonáceos não ocorreu apenas devido ao efeito de área superficial, mas também devido às interações π–π e atração eletrostática [45].

Minitha e colaboradores sintetizaram GO e rGO e estudaram a adsorção do AM e do corante aniônico Alaranjado de Metila (LM) (pH 7,0). Os autores determinaram que processo de adsorção do AM (114,87 mg g^{-1}) e do LM (52,31 mg g^{-1}) em GO ocorre predominantemente via os grupos funcionais, carregados negativamente. Para o rGO, obtem-se maiores quantidades adsorvidas, mas com valores próximos para ambos os corantes: AM (122,55 mg g^{-1}), LM (119,82 mg g^{-1}). Nesse caso, as interações do tipo π–π governam o processo [46].

Segundo estudos realizados por Gao *et al.*, o GO é um adsorvente eficaz na remoção de antibióticos tetraciclina (composto orgânico com cadeias aromáticas e agrupamentos hidroxilas) em solução aquosa, apresentando uma capacidade de adsorção de 313 mg g^{-1}. A estrutura aromática da molécula de tetraciclina e a rede hexagonal do GO facilitam o estabelecimento de interações do tipo π-π [47].

Outro trabalho interessante foi conduzido por Liu e colaboradores que investigaram diferentes proporções de óxido de grafeno (1, 2 e 3) e zeólita 4A (GO/4A) para a remoção do corante Rodamina B (RB) em soluções aquosas [48]. As capacidades de adsorção de 4A (29,16 m^2 g^{-1}), GO/4A-1 (118,56 m^2 g^{-1}), GO/4A-2 (114,87 m^2 g^{-1}) e GO/4A-3 (93,58 m^2 g^{-1}) para RB foram de 21,58, 29,88, 55,68 e 62,81 mg g^{-1}, respectivamente. Este estudo revela que as moléculas de RB têm limitada capacidade de penetrar nos poros do aluminossilicato. Logo, o aumento na proporção de GO no compósito proporcionou uma melhora na capacidade de adsorção, devido à interação eletrostática entre os grupos funcionais presentes no GO com as moléculas de RB carregadas positivamente.

Estudos realizados por Zito *et al*. revelam que o GO e o GO reoxidado (Ox-GO) possuem alta capacidade de adsorção para AM e RB. Para a produção do Ox-GO utiliza-se condições mais brandas em relação ao método de Hummers, com tempos de reação mais curtos e uma quantidade reduzida de agentes oxidantes. Com a reoxidação, tem-se a redução do tamanho e empilhamento das folhas, aumento da distância entre camadas e da quantidade de grupos oxigenados carboxílicos. Como consequência, Ox-GO tem uma capacidade de adsorção para AM (765,54 mg g^{-1}) superior a 30% se comparado ao GO (559,47 mg g^{-1}). O Ox-GO também mostrou uma

melhora notável na remoção de RB, onde a capacidade de remoção é quase 40% maior que a do GO, 877,75 mg g^{-1} e 636,21 mg g^{-1}, respectivamente. Essa melhora na remoção dos corantes pode ser atribuída ao aumento da área superficial específica do Ox-GO, que fornece uma maior quantidade de sítios ativos para a adsorção [49].

Finalmente, é importante destacar aqui que, embora existam numerosos trabalhos que relatam a adsorção de diferentes moléculas em GO e rGO, poucos deles se dedicam a compreender como o conteúdo de grupos funcionais afeta a prevalência de interações eletrostáticas ou hidrofóbicas que são as principais responsáveis por governar a adsorção na interface sólido-líquido.

3.4. Membranas grafênicas para baterias de Lítio-Enxofre (Li-S)

Com a demanda cada vez maior pela utilização de energia renovável, dispositivos de armazenamento de energia mais ecológicos e econômicos são necessários. Assim, a busca por sistemas eletroquímicos com alta densidade aumenta com o passar dos anos. Nesse contexto as baterias de lítio-enxofre (Li-S) é uma candidata mais promissora, devido à sua elevada densidade de energia teórica de 2600 W h kg^{-1} [50].

A principal configuração das baterias de Li-S se baseia em um ânodo de lítio metálico e um cátodo contendo enxofre elementar (S_8) incorporado em carbono. O carbono é necessário para garantir a condutividade eletrônica e, consequentemente, para mediar a transferência de carga para o S_8 (isolante). A reação global e as semi-reações que ocorrem em cada eletrodo são descritas nas equações 4,5 e 6, considerando a etapa de descarga:

Ânodo: $16Li \rightleftharpoons 16Li^{+} + 16e^{-}$ (4)

Cátodo: $S_8 + 16\ e^{-} \rightleftharpoons 8\ S^{2-}$ (5)

Reação global: $16\ Li + S_8 \rightleftharpoons 8\ Li_2S$ (6)

Em termos práticos, a capacidade alcançável por uma bateria, levando em consideração a massa dos componentes inativos da célula, está entre 20 e 35% do seu valor teórico. As densidades de energia alcançadas pelas atuais células de Li-S protótipo variam entre 400 e 600 Wh kg^{-1}, ainda assim são superiores às principais

baterias secundárias disponíveis atualmente, as de íons-Li que alcançam 280 Wh kg^{-1} [51]. Entretanto, existem vários problemas com a tecnologia das baterias de Li-S que ainda impedem sua evolução para o nível comercial.

O lítio metálico apresenta alta capacidade teórica de 3860 mAh g^{-1}, o ânodo contendo esse metal fornece baixa segurança do usuário, devido aos dendritos formados durante os processos de carga-descarga que podem perfurar o separador e ocasiona curto-circuito [51]. Atualmente, o principal problema nas baterias de Li-S está relacionado ao transporte de polissulfetos (S_n^{x-}). Esses polissulgetos são inevitavelmente formados na etapa de descarga e quand os íons Li^+, que se movem do ânodo para o cátodo no eletrólito, reagem com as espécies S_n^{x-}, formam diferentes polissulfetos de lítio (Li_2S_n; 1≤ n ≤ 8) [52]. Além disso, enquanto os compostos Li_2S_8, Li_2S_6 e Li_2S_4 são solúveis no eletrólito, os compostos Li_2S_2 e Li_2S são insolúveis, podendo se depositar sobre o cátodo (Figura 9).

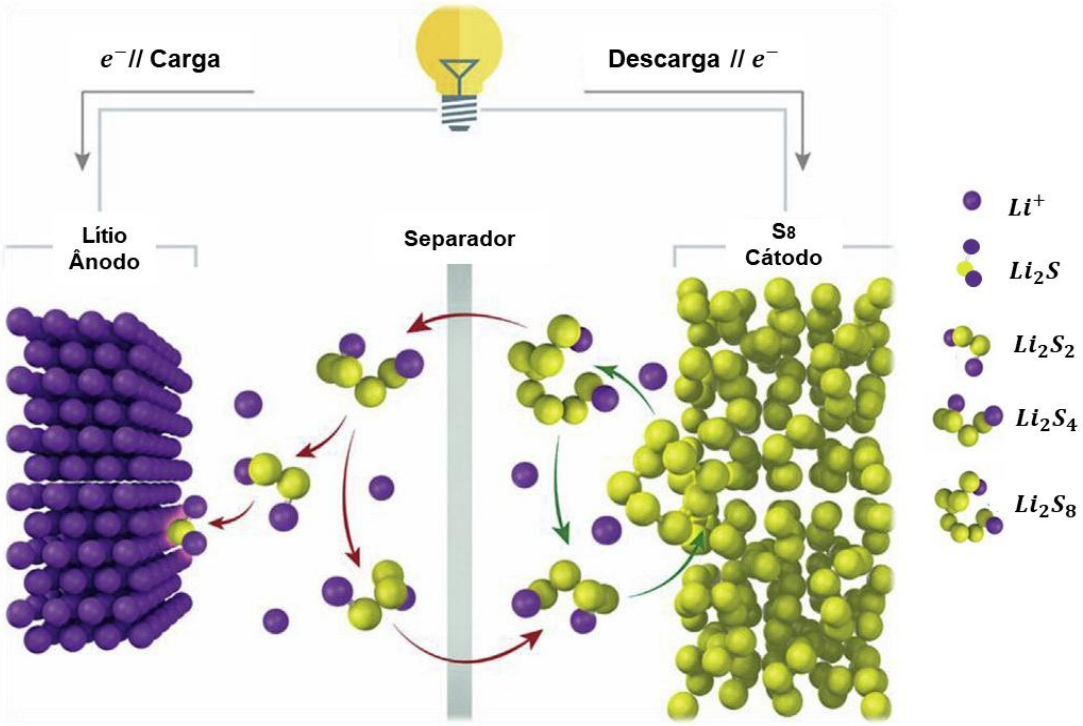


Figura 9: Representação esquemática dos componentes de uma bateria de Li-S. (Adaptado de [53]).

Os polissulfetos solúveis têm a tendência de migrar do cátodo para o ânodo devido a diferença de potencial eletroquímico no sistema, reagindo sobre a superfície do ânodo, e causando sua passivação irreversível (envenenamento do ânodo) [53]. Por esse mecanismo, as baterias de Li-S também apresentam acentuada auto-

descarga, ou seja, mesmo em corrente nula os polissulfetos solúveis continuam a se dissolver no eletrólito levando à diminuição da tensão de circuito aberto e a capacidade específica da célula [54].

No processo de carga tem-se as reações reversas, no qual o Li^+ é reduzido no ânodo e o enxofre elementar é reconstituído no cátodo por oxidação dos diferentes polissulfetos [55]. A representação esquemática das espécies de sulfeto e polissulfeto de lítio (mencionadas anteriormente) formadas nas etapas galvanostáticas de descarga/carga para o cátodo da bateria de Li-S é ilustrada na Figura 10. Deve-se destacar que na faixa de 2,4 a 2,1 V *vs* Li/Li^+ (descarga) ocorre a transformação do S_8 para os polissulfetos de lítio solúveis: S_{n-2} ($4 < n < 8$). Enquanto entre 2,1 e 1,5 V tem-se a formação dos polissulfetos de lítio insolúveis (Li_2S_2 e Li_2S) [52]. Por fim, ao final da descarga, pode-se extrair uma capacidade específica do cátodo de até 1675 mA h g^{-1} (capacidade teórica).

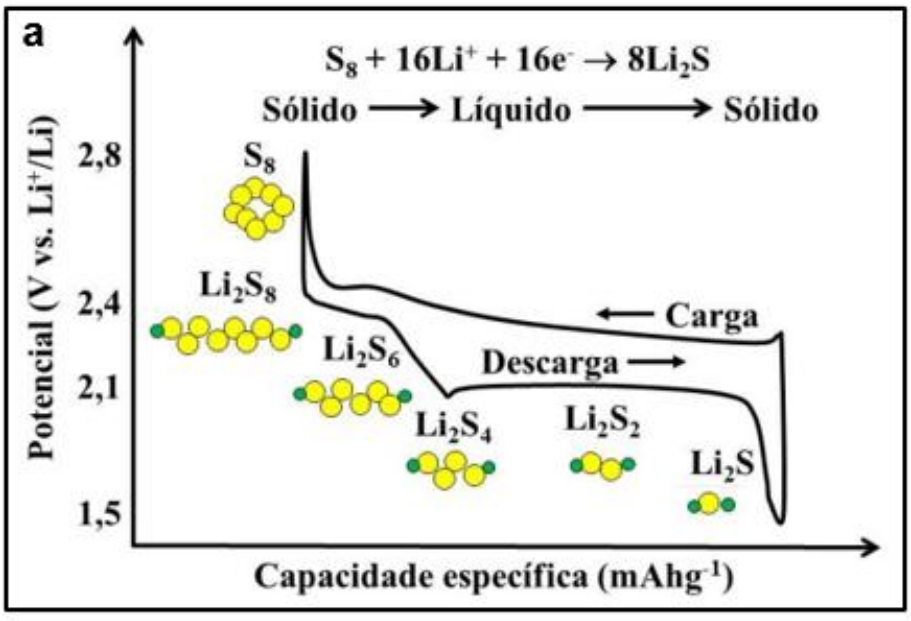


Figura 10: Perfil galvanostático típico dos potenciais do cátodo de baterias Li-S nas etapas de carga e descarga (Adaptado de [56]).

Nas últimas décadas, vários métodos têm sido propostos para resolver as limitações das baterias Li-S. A principal estratégia utilizada para minimizar o transporte de polissulfetos tem sido a obtenção de materiais carbonáceos com arquiteturas

funcionais capazes de incorporar grande quantidade de enxofre elementar e restringir a dissolução dos polissulfetos formados. Por exemplo, carbonos derivados de biomassa (CBs) têm atraído muita atenção como materiais hospedeiros de enxofre devido a sua elevada condutividade elétrica e propriedades texturais adequadas. Os CBs apresentam uma grande área superficial específica (200 a 1500 m^2 g^{-1}) [56], elevado volume de poros (0,1 a 1 cm^3 g^{-1}) [57], e possuem uma estrutura micro/mesoporosa adequada para comportar grande quantidade mássica de S_8, além de suportar a expansão do volume do cátodo durante os processos redox [58].

Outra estratégia para diminuir o efeito de transporte dos polissulfetos se baseia no desenvolvimento de separadores funcionais. O separador é um componente importante da bateria; isola o cátodo do ânodo de modo a impedir o curto-circuito interno, mas deve permitir o transporte de íons entre os eletrodos. Os separadores convencionais das bateriais de Li-S são frequentemente membranas porosas de polipropileno (PP), que podem ser facilmente atravessadas pelos polissulfetos solúveis. Entretanto, separadores ou membranas funcionais devem ser capazes de bloquear o transporte de polissulfetos e permitir a difusão apenas dos pequenos íons tais como o Li^+.

Muitos materiais, como membranas de Nafion [59], carbono poroso [60-61], NTCs [62-64], GOs [62,65-67] e rGOs [68-70], têm sido utilizados para construir separadores funcionais. Os GOs, por exemplo, são materiais eficazes para conter a migração de polissulfetos (Figura 11). Isso é atribuído aos grupos funcionais hidrofílicos capazes de adsorver os polissulfetos solúveis. Com a incorporação de uma membrana de GO, Huang e colaboradores demonstraram que a eficiência coulômbica da bateria aumentou de 67% para mais de 95% a uma taxa de 0,1 C. Além do decaimento da capacidade específica ter sido reduzido de 0,49 para 0,23%/ciclo [71].

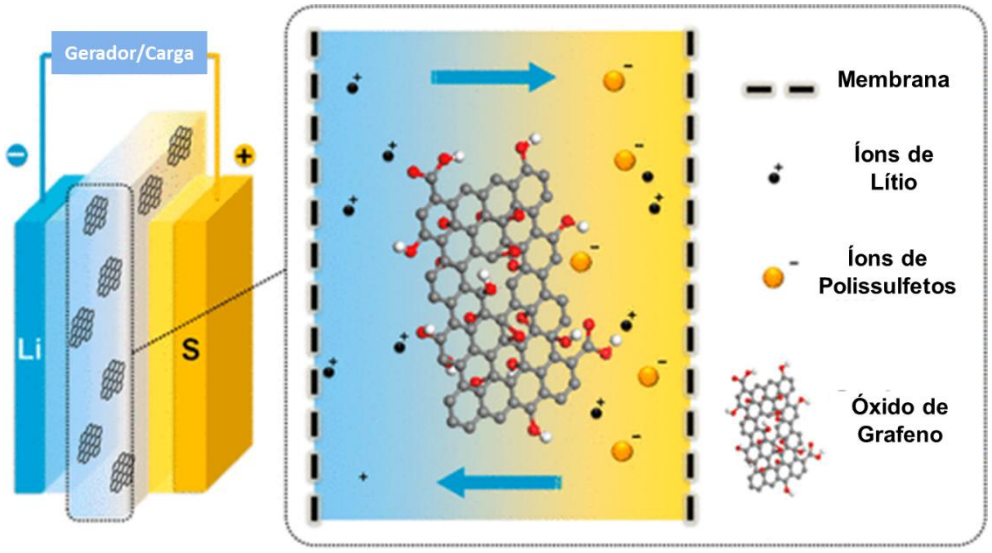


Figura 11: Esquema de uma membrana GO incorporada a uma bateria de lítio-enxofre (Adaptado de [71]).

Em um trabalho interessante de Han e Manthiram, rGOs dopados com boro (B-rGO) e com nitrogênio (N-rGO) foram utilizados como separadores funcionais para suprimir a difusão de polissulfeto gerado por cátodos com altos teores de enxofre (66-67%). Empregando o B-rGO e o N-rGO, as células forneceram altas capacidades específicas de 902 e 856 mA h g^{-1}, respectivamente. Após 400 ciclos, as capacidades foram reduzidas para 430 mA h g^{-1} (B-rGO) e 367 mA h g^{-1} (N-rGO) a 0,2 C. A dopagem com heteroátomos implica na geração de defeitos na estrutura que favorece a difusão de lítio. Além disso, os heteroátomos contribuem para a retenção de polissulfetos por interações do tipo ácido-base de Lewis [72].

Resultados superiores em termos de retenção de capacidade específica foram obtidos com separadores funcionais de rGO, conforme demonstrado por Wang e colaboradores [73]. Nesse trabalho, a capacidade de descarga inicial da célula foi de 1260 mA h g^{-1}, mantendo-se em 895 mA h g^{-1} após 100 ciclos a 0,2 C.

Considerando os exemplos mencionados acima, é importante destacar a necessidade de otimização dos separadores funcionais para a obtenção de melhores retenções de capacidade ao longo da ciclagem. A elevada área superficial específica e a morfologia aberta dos materiais grafênicos se mostram estratégicas para o desenvolvimento de eficientes membranas. Entretanto, pouco é entendido sobre o efeito dos grupos funcionais sobre capacidade de retenção dos polissulfetos solúveis.

CAPÍTULO 4

Experimental

4. Experimental

4.1 Síntese dos materiais grafênicos

O óxido de grafeno (GO) foi preparado a partir do pó de grafite comercial usando o método Hummers modificado [74]. Inicialmente, foram adicionados 360 mL de ácido sulfúrico concentrado a uma mistura contendo 7,5 g de grafite e 7,5 g de $NaNO_3$ em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados, lentamente, 45 g de $KMnO_4$ à mistura sobre agitação por 3 h a 35 °C. Então, 1,5 L de H_2O_2 (3%) foram adicionados à mistura com agitação a 35 °C por mais 1 h. O material resultante foi lavado e centrifugado com água deionizada até atingir o pH neutro. Finalmente, GO foi seco sob vácuo a 40 °C por 12 h.

Os óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) foram obtidos via tratamento térmico em atmosfera inerte. O GO foi submetido a tratamento térmico a 5 °C min^{-1} em atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}) a 300, 700 e 1000 °C. Estas temperaturas foram mantidas por 1 hora para obter os materiais denominados rGO-300, rGO-700 e rGO-1000, respectivamente.

4.2 Síntese dos Compósitos de Carbono/Enxofre para Cátodo de Baterias de Li-S

O polipirrol foi produzido via polimerização oxidativa (Figura 12). Para isso, 7,5 g de pirrol foram adicionados a 500 mL de solução de 0,5 mol L^{-1} de cloreto de ferro (III). A mistura foi mantida sob agitação por 2 h e o sólido obtido (polipirrol) foi separado por filtração, lavado em solução de HCl (0,03 mol L^{-1}) e água destilada até pH neutro.

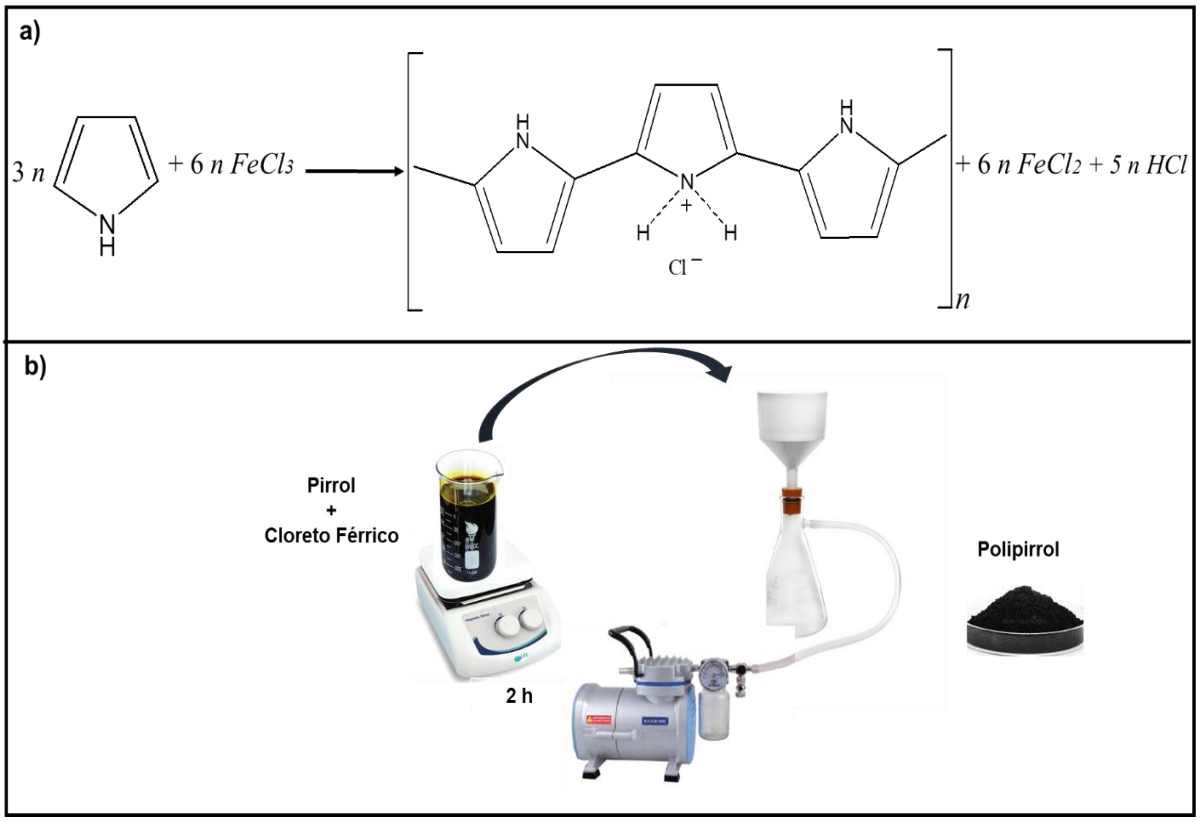


Figura 12: a) Reação global da oxidação do pirrol com cloreto férrico para formação do polipirrol, b) representação esquemática do processo de síntese do polipirrol.

O polipirrol produzido foi macerado, com cloreto de potássio (KCl) e tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$). Em seguida, a mistura foi tratada termicamente sob atmosfera de N_2 até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, e mantida nessa temperatura por 1 h. O produto sólido, contendo polissulfetos de sódio (Na_2S_x), foi então disperso em uma solução de 500 mL de HCl (5 mol L^{-1}) por 8 h, sob agitação contínua (Figura 13) [111]. Nessa etapa, o enxofre elementar e o H_2S são formados com a decomposição dos polissulfetos. O compósito enxofre/carbono foi coletado por filtração, lavado com água destilada até atingir o pH neutro e, finalmente, seco a 90°C por doze horas.

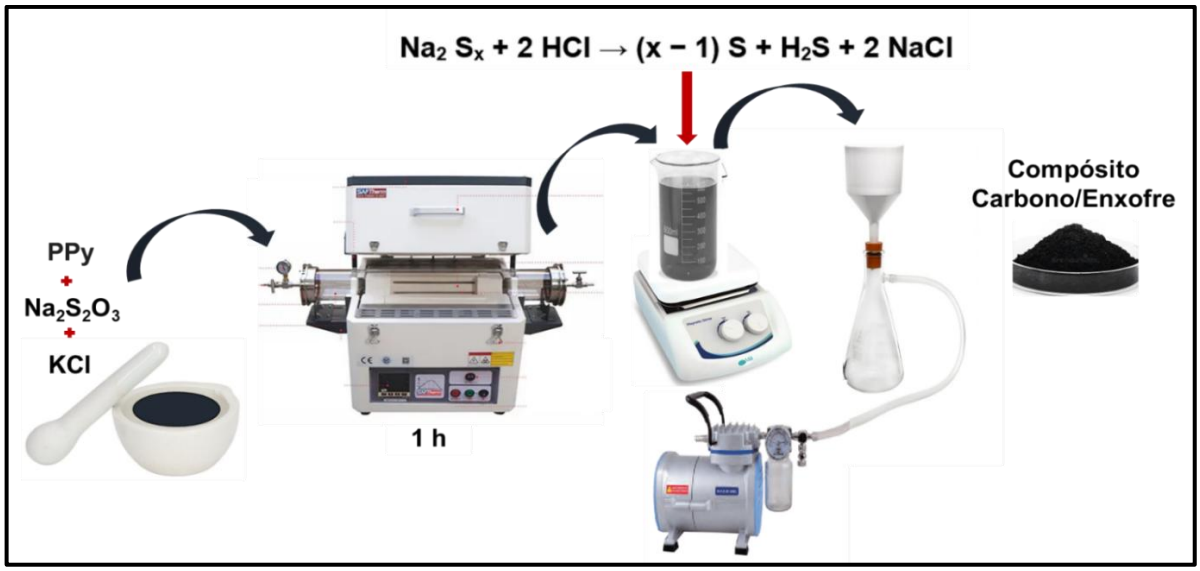


Figura 13: Representação esquemática da metodologia de síntese do compósito carbono-enxofre elementar.

4.3 Produção das membranas funcionais

As membranas funcionais (rGO300@FWCNT, rGO700@FWCNT e rGO1000@FWCNT) foram produzidas utilizando uma proporção em massa de 50% de rGO e 50% de nanotubo de carbono com poucas paredes (FWCNT). Os materiais foram dispersos em 10 mL de álcool isopropílico por ultrassom de pontas durante 5 minutos, sendo, em seguida, filtrados sobre uma membrana de PVDF de 0,22 µm (Durapore) e secos à temperatura ambiente por 24 horas. Por fim, as membranas foram retiradas da membrana de PVDF para posterior montagem da célula (Figura 14).

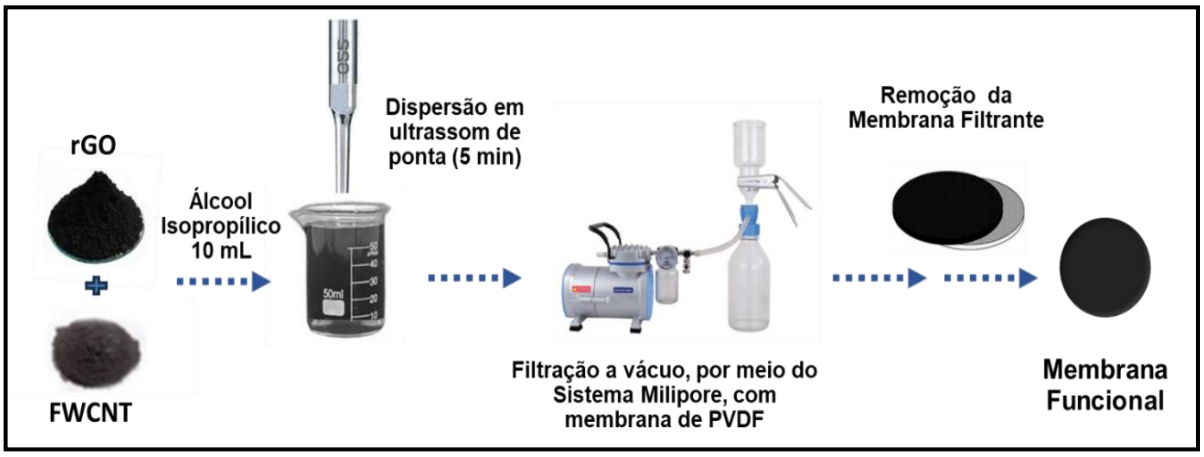


Figura 14: Fluxograma da metodologia do preparo da membrana funcional.

4.4 Caracterização dos materiais grafênicos, compósito C-S e membranas funcionais

4.4.1 Análise elementar

A composição elementar dos rGOs foi determinada via combustão a 1050 °C, onde 1 mg da amostra foi analisada usando um equipamento LECO-CHNS-932 (INCAR-Espanha) (neste caso a composição dos elementos C, N e H). Além disso, a quantidade total de oxigênio foi determinada diretamente em um forno LECO-TF-900 acoplado ao LECO-CHNS-932 (INCAR-Espanha).

4.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As medições de espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS) foram realizadas em um equipamento SPECS, sob uma pressão 10^6 Pa, com fonte de raios-X não-monocromática (radiação Kα do Mg) e operando a 12,5 kV e 100 W. As amostras foram analisadas a partir dos espectros XPS C1s e os sinais foram submetidos à deconvolução por ajustes com funções Gaussiana – Lorentziana, após o emprego do método de subtração de fundo de Shirley, a fim de identificar os grupos funcionais e suas respectivas porcentagens.

4.4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos rGOs foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo Senterra, equipado com um detector CDD e acoplado a um microscópio ótico (aumento de 50x), OLYMPUS BX51, selecionando o laser de 633 nm com potência de 2 mW pertencente ao departamento de química da UFMG. Os espectros foram obtidos por meio de 10 varreduras de 10 de segundos cada em 10 diferentes pontos de cada amostra.

4.4.4 Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas (TGs/dTGs) foram realizadas em um equipamento TGA Q5000 da TA Instruments, pertencente ao departamento de química da UFMG, para a caracterização térmica dos rGOs, compósito C-S e membranas funcionais. Os

materiais foram depositados em cadinhos de alumina e aquecidos até 800 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1}. Uma atmosfera dinâmica de ar sintético foi utilizada com uma vazão de 20 mL min^{-1}.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG utilizando microscópio eletrônico FEI TECNAI G2 com canhão termiônico de 120 kV. As amostras de rGOs foram dispersas em álcool isopropílico PA e submetidas a um banho de ultrassom por 2 h. Duas gotas de suspensão foram depositadas sobre grades de cobre de 3 mm de diâmetro.

4.4.6 Caracterização estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias do compósito C-S, do rGO300@FWCNT, do rGO700@FWCNT e do rGO1000@FWCNT foram obtidas no microscópio FEI QUANTA 200, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. No caso do compósito C-S, esse foi depositado sobre substrato de silício a partir de dispersão em álcool isopropílico. As membranas funcionais foram cortadas e coladas sobre um suporte para microscopia utilizando uma fita de carbono condutora. Para o compósito C-S, foi realizado um procedimento de recobrimento com ouro, enquanto para as membranas não foi realizado nenhum procedimento de recobrimento.

4.4.7 Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio

As características texturais dos rGOs foram obtidas a partir de suas isotermas de N_2 a 77K, realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420 (INCAR-Espanha). A área superficial específica total foi determinada utilizando a equação de Brunauer–Emmett–Teller (BET), enquanto o volume de microporos, tamanho médio de poros e área superficial dos microporos foi calculado aplicando-se o modelo de Dubinin– Radushkevic. O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N_2 na pressão parcial de P/P_0 de 0,98 para os três rGOs.

4.5 Experimentos de adsorção

Como adsorbatos orgânicos foram empregados o azul de metileno (AM) e o índigo de carmim (IC) em soluções aquosas. Os pHs foram ajustados utilizando-se soluções de NaOH e HCl concentradas, em um pHmetro KASVI, calibrado com tampões em pH = 4 (Biftalato de sódio/NaOH) e em pH = 7 (Fosfato dissódico/fosfato de sódio monobásico). As leituras de absorbância de AM (λ = 660 nm) e de IC (λ = 620 nm) foram realizadas no espectrômetro UV/VIS (Bel Photonics M-51). Curvas analíticas de cada adsorbato foram levantadas para quantificar os analitos em cada experimento, com uma concentração variando entre 3×10^{-6} – $1{,}6 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} para AM e IC.

4.5.1 Avaliação do pH ótimo de adsorção

Para avaliar o pH ótimo de adsorção dos adsorbatos nos três diferentes rGOs (rGO-300, rGO-700 e rGO-1000), foram preparados 50 mL de soluções de AM e IC com concentrações de 4 mmol L^{-1} (AM = 1183,5 mg L^{-1}; IC = 1725,5 mg L^{-1}) ajustadas nos pHs 3, 5, 7 e 9. Os ensaios foram realizados em duplicata, empregando 10,00 mL de cada solução e aproximadamente 10 mg de cada material em tubos de ensaio. Os tubos foram homogeneizados na mesa agitadora por 48 h e colocados para a adsorção em um banho termostatizado do tipo FANEM® (Modelo: BM-100) a 25 ºC, ao abrigo da luz. Em seguida, foram realizadas as leituras das absorbâncias e o cálculo das quantidades adsorvidas.

As quantidades adsorvidas (*q*) (mg g^{-1}) foram calculadas usando a equação 7.

$$q = \frac{1000\,(C_0 - C_{eq})V\,MM}{m} \quad (7)$$

em que C_0 é a concentração inicial (mol L^{-1}); C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mol L^{-1}); *V* é o volume de solução de contaminante empregado em cada tubo (L); *MM* é a massa molar de cada adsorbato (g mol^{-1}) e *m* é a massa de material adsorvente utilizada (g).

4.5.2 Cálculo do potencial zeta dos rGOs

Os valores de potencial zeta (PZ) foram calculados por meio de medidas de mobilidade eletroforética, em um equipamento Anton Paar Litesizer 500, usando a aproximação de Smoluchowski, tomando a média de 3 medidas independentes obtidas da média de 10 contagens. As suspensões foram preparadas na concentração de 100 mg L^{-1}, em pH = 3 para IC e igual a 9 para AM, ajustados com soluções de NaOH ou HCl.

4.5.3 Cinética de adsorção

Os experimentos de cinética foram conduzidos com a coleta de dados durante as três primeiras horas de contato da solução (10 mL; 1,6 mmol L^{-1}) de adsorbato com o adsorvente (10 mg) a 25 ºC. Esses ensaios foram realizados em seringas, submetidas a agitação constante em uma mesa agitadora a 200 rpm. Após cada intervalo de tempo pré-determinado, a solução contendo o corante de cada seringa foi separada dos rGOs por filtração e a concentração quantificada por espectrofotometria, como ilustrado no esquema da Figura 15.

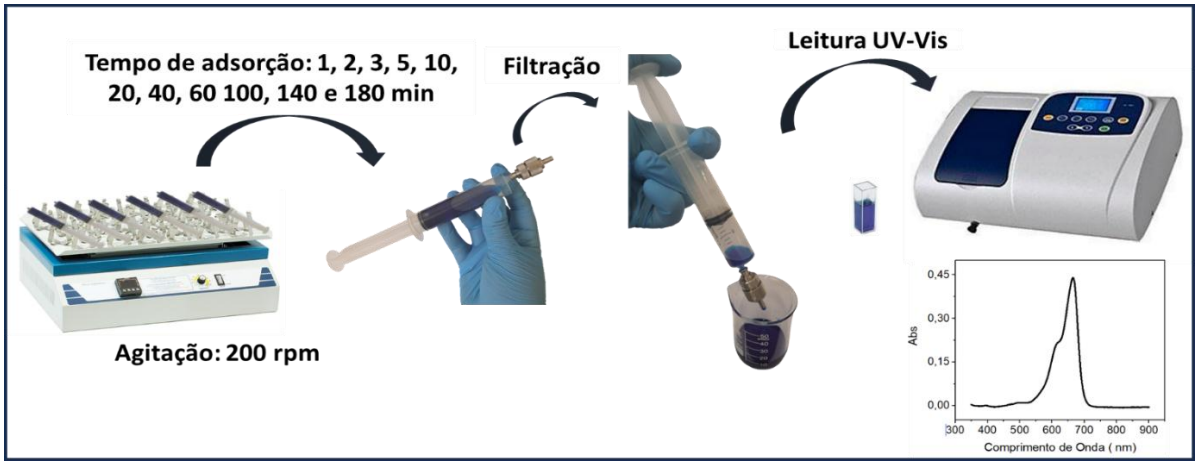


Figura 15: Representação esquemática do ensaio realizado nos estudos de cinética de adsorção.

Os sobrenadantes foram analisados por espectrofotometria UV/VIS e a quantidade adsorvida (q) foi calculada usando a equação 8.

$$q = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (8)$$

onde C_0 e C_t correspondem à concentração inicial e concentração no tempo de amostragem t (mg L^{-1}), respectivamente; m é a massa de rGO (g) e V é o volume da solução (L).

4.5.4 Isotermas de adsorção

Os estudos foram realizados em duplicada, de forma que cada isoterma contivesse um total de 8 pontos experimentais obtidos com diferentes concentrações iniciais, em tubos contendo 10,0 mL de solução e 10 mg de adsorvente. Para cada adsorbato, preparou-se uma solução estoque com concentração aproximada de 8 mmol L^{-1}, em seu pH ótimo determinado previamente. Essa solução estoque foi diluída da seguinte maneira: no tubo 1 (de concentração mais diluída) foi adicionado 1 mL, no tubo 2 foi adicionado 2 mL, no tubo 3 foi adicionado 3 mL, e assim sucessivamente. O volume total de cada tubo foi completado para 10 mL com água no pH ótimo (determinado no efeito do pH). Os tubos foram agitados e colocados em banho termostatizado a 25 ºC, ao abrigo da luz, por 48 h. Em seguida, as amostras foram filtradas e os sobrenadantes foram coletados para posteriormente realizar as leituras das absorbâncias e cálculo das quantidades adsorvidas.

4.5.5 Cálculos de estrutura eletrônica empregando teoria do funcional de densidade

Os cálculos de química quântica foram realizados pelo grupo Química Teórica: Reatividade e Estrutura Molecular (QuiTrem), coordenado pelo professor Breno Rodrigues Lamaghere Galvão do CEFET-MG. Esses cálculos foram utilizados para estudar a energia e geometria de interação entre os absorbatos (AM e IC) e os rGOs. Devido ao grande número de átomos no sistema rGO/corante, o método de DFTB foi escolhido para exploração inicial das possíveis geometrias envolvidas. Essa metodologia é derivada do DFT com a parametrização das integrais de interação.

A forma SCC-DFTB foi aplicada, que pode ser considerada a expansão de primeira ordem da energia Kohm-Sham em relação à densidade eletrônica. O SCC-DFTB possui custo operacional de até três ordens de magnitude abaixo do que o DFT. Em todas as simulações SCC-DFTB, foram utilizados os parâmetros *mio* e os efeitos do solvente foram incluídos com o modelo de polarização contínua, enquanto as

interações de longo alcance foram tratadas pela correção da dispersão do tipo UFF. Os critérios de convergência do ciclo SCC foram alcançados com a diferença de energia < $1x10^{-5}$ Hartree entre dois passos.

Após as otimizações geométricas no nível DFTB, foram realizados cálculos de energia de ponto único no nível DFT para melhorar os resultados, bem como avaliar a precisão da abordagem DFTB. Os cálculos de DFT empregaram a função PBE e incluíram a correção de dispersão D3, mantendo a correção de solvatação e critério de convergência, assim como no DFTB. O pacote GAMESS-US foi utilizado para realizar todos os cálculos de química quântica.

As folhas de rGOs foram modeladas no7s cálculos com 41 anéis de carbono, com diâmetros de cerca de 2,2 nm, passivados por átomos de hidrogênio nas bordas das folhas. Para realizar uma simulação mais realística, as proporções elementares e os grupos funcionais da estrutura foram escolhidos conforme os dados experimentais da análise de XPS. Logo, três estruturas foram otimizadas com fórmula molecular $C_{127}H_{27}$ para rGO-1000, $C_{127}O_{11}H_{27}$ para rGO-700 e $C_{143}O_{19}H_{38}$ para rGO-300.

4.6 Preparo dos eletrodos e montagem das baterias de Li-S

4.6.1 Preparo do eletrodo

Para preparar o cátodo, o material ativo de C-S foi misturado com negro de fumo, nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) na proporção em massa de 70:10:10:10 em 1-metil-2-pirrolidona (NMP), sendo agitado por 12 h a 1000 rpm. A pasta resultante foi gotejada sobre um disco de alumínio e seca a 60°C por 12 h. A quantidade de material ativo aplicada nos discos variou entre 0,5 e 1,0 mg (Figura 16).

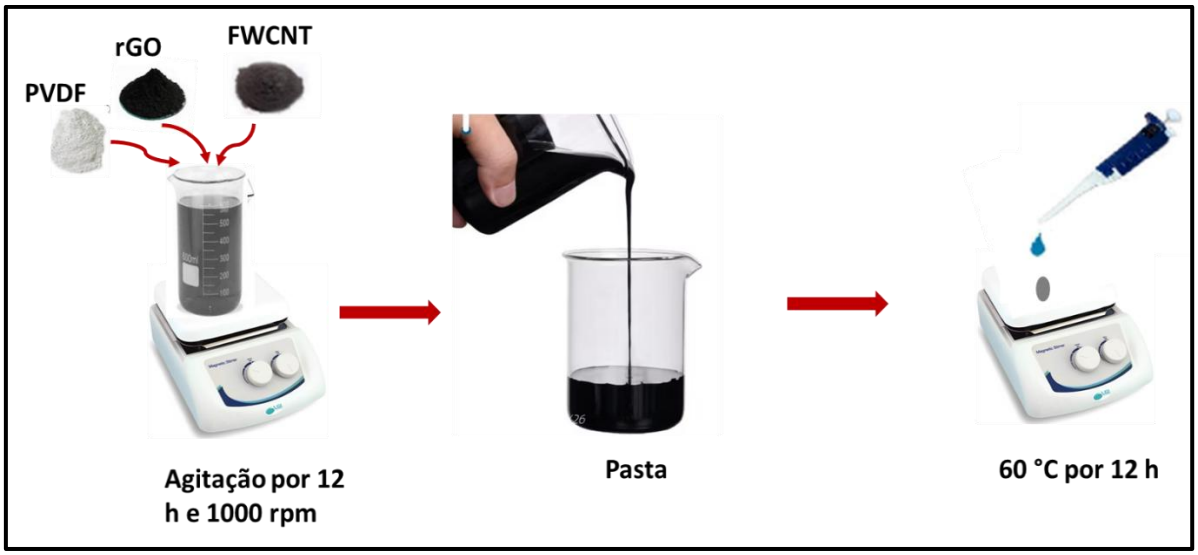


Figura 16: Fluxograma da metodologia do preparo do cátodo.

4.6.2 Construção das células eletroquímicas

As células do tipo moeda CR2032 (Figura 17) foram montadas dentro de uma *glove box* MBraun, em atmosfera controlada de argônio. Os discos de alumínio contendo o compósito C-S foram aplicados como cátodos, enquanto discos de lítio metálico foram utilizados como ânodos e como eletrodo de referência. O polipropileno foi empregado como separador e o eletrólito consistiu de uma solução 1 M de bis(trifluorometano)sulfonimida de lítio (LiTFSI) em uma mistura de solventes de 1,3 dioxolano e 1,2-dimetoxietano (DOL/DME; proporção 1:1 em volume), com adição de 1% em massa de $LiNO_3$. A relação entre o volume do eletrólito e a massa de enxofre no cátodo foi mantida constante em 40 µL mg^{-1}.

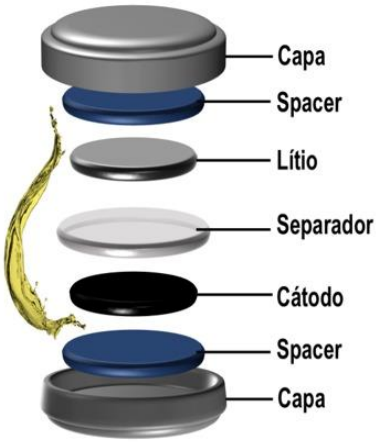


Figura 17: Esquema de uma célula do tipo moeda CR2032.

4.6.3 Caracterização eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato VMP3 (Bio-Logic), empregando as técnicas de carga/descarga galvanostática (CDG), voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os testes de ciclagem foram conduzidos no ciclador CT-4008Tn (Neware).

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização eletroquímica, sendo especialmente indicada para a análise de espécies eletroativas. Ela permite, entre outras aplicações, a investigação dos processos anódicos e catódicos que ocorrem nos materiais durante a ciclagem das células. Neste trabalho, as curvas de VC foram executadas na faixa de potencial de 1,7 V a 2,7 V, utilizando velocidades de varredura entre 0,3 e 2 $mV \cdot s^{-1}$. A partir das curvas VC, foi possível calcular os coeficientes de difusão do íon lítio utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 9).

$$I_{pico} = 0{,}4463nFAC\left[\frac{nFvD}{RT}\right]^{1/2} \quad (9)$$

Essa expressão é aplicável a processos eletroquímicos controlados cineticamente por difusão, onde I_{pico} representa a corrente de pico (A), n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday (96.485 C mol^{-1}), A é a área geométrica do eletrodo (0,785 cm^2), C é a concentração de Li^+ no eletrólito (mol cm^{-3}), v é a velocidade de varredura (V s^{-1}), D é o coeficiente de difusão (cm^2 s^{-1}), R é a constante dos gases (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), e T é a temperatura (298,15 K).

A caracterização do desempenho de um dispositivo pode ser realizada por meio do estudo do perfil de evolução do potencial do eletrodo durante os ciclos de CDG. Esses experimentos envolvem a aplicação de uma corrente externa constante a uma célula eletroquímica, enquanto o tempo e o potencial do cátodo, em relação ao eletrodo de referência, são monitorados simultaneamente [56]. Como ilustrado na Figura 18, as curvas de carga/descarga são plotadas a partir da mesma origem e permitem analisar a eficiência coulômbica do sistema. No eixo das abscissas, é conveniente representar a capacidade específica (mA h g^{-1}) atingida pela célula, uma vez que as capacidades teóricas são conhecidas.

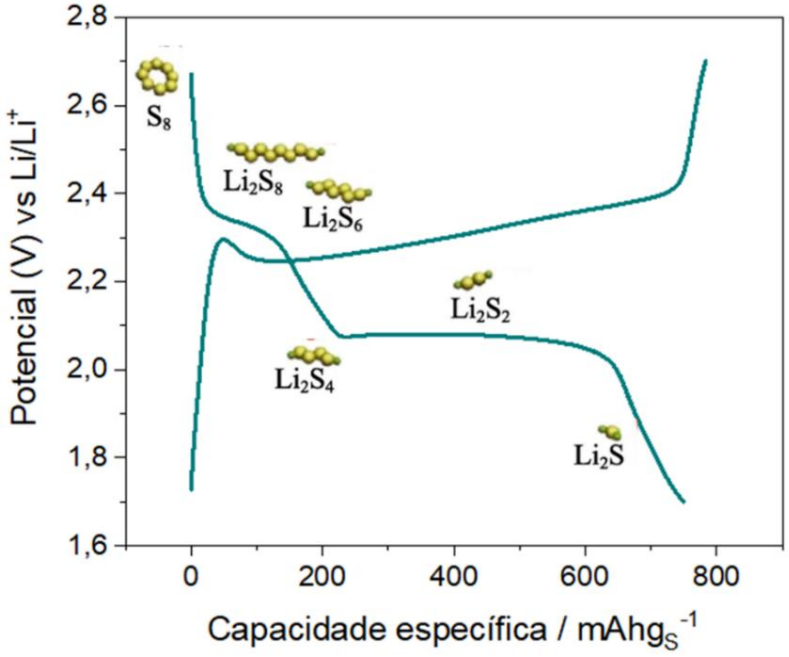


Figura 18: Curva de carga e descarga galvanostática de uma bateria Li-S, composta por um cátodo de compósito C-S e um ânodo de lítio metálico, realizada a uma taxa de 0,2 C. Fonte: Próprio Autor.

A capacidade teórica ($C_{teórica}$) da bateria de Lítio enxofre corresponde a 1675 mA h g^{-1} e pode ser obtida pela equação 10.

$$C_{teórico}(mA\ h\ g^{-1}) = \frac{Fx\ n°\ de\ elétrons}{3600x\ MM} x1000 \quad (10)$$

onde *F* é a constante de Faraday, *MM* é a massa molar do enxofre elementar e o n° de elétrons é correspondente a reação eletroquímica envolvida no cátodo.

Além disso, os estudos são realizados em diferentes densidades de corrente, que são expressas em uma notação distinta: as taxas C. A taxa C corresponde à corrente necessária para realizar uma carga ou descarga completa do material no intervalo de 1 hora, assumindo que o material atinja sua capacidade teórica. Assim, esse valor de corrente pode ser calculado de acordo com a equação11.

$$Taxa\ C = C_{teórico}\ (mA\ h\ g^{-1}) \frac{massa\ material\ ativa\ (g)}{1\ h} x\ 1000 \quad (11)$$

As medições de CDG foram realizadas em diferentes densidades de corrente (0,1 C a 4 C) na faixa de potencial entre 1,7 V e 2,7 V, em relação ao referencial Li/Li^+. Os testes de ciclagem foram conduzidos na mesma faixa de potencial, com uma densidade de corrente de 0,2 C, por 500 ciclos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica amplamente utilizada para estudar as propriedades elétricas da interface entre o eletrodo e a solução em um sistema. O diagrama de Nyquist é o método mais comum para apresentar os resultados dessa técnica, permitindo visualizar a relação entre a componente imaginária da impedância (Z") e a componente real (Z').

O diagrama de Nyquist pode ser interpretado por meio de um modelo de circuito equivalente, onde cada elemento do circuito está associado a um evento físico-químico relevante na célula. Os valores associados a cada componente desse circuito equivalente podem ser obtidos por simulação/modelagem. Neste trabalho, as análises de EIE foram realizadas com uma amplitude de 5 mV, em um intervalo de frequência de 500 kHz a 50 mHz, com um potencial médio de 2,21 V, em relação à referência de Li/Li^+. Os dados de impedância foram modelados empregando o circuito mostrado na Figura 19.

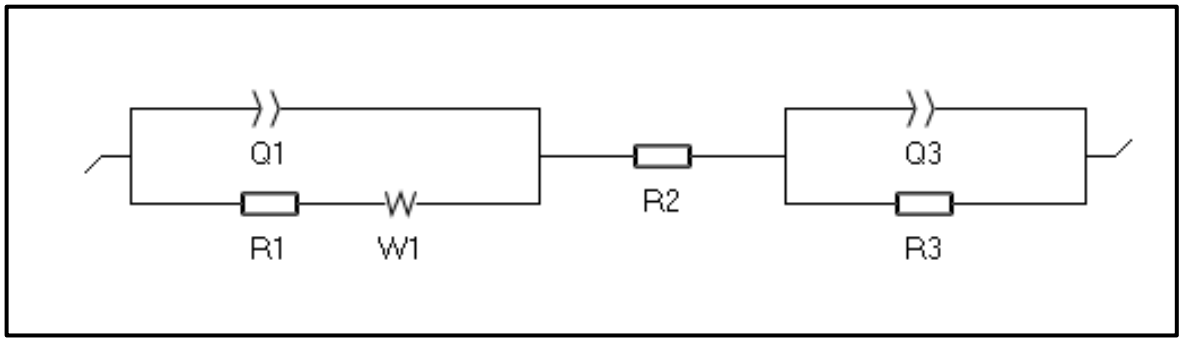


Figura 19: Circuito empregado para a modelagem dos dados de EIE das baterias de Li-S.

onde R_1 e R_3 representam as resistências de transferência de carga do cátodo e do ânodo, respectivamente. R_2 é a resistência não compensada do eletrólito. Q_1 e Q_3 são elementos de constante de fase (CPE). W_1 é um elemento de warburg, associado a resistência aos processos difusionais.

CAPÍTULO 5

Resultados e discussão: adsorção de contaminantes e mecânica estatística

5 Resultados e Discussão

5.1 Propriedades físico-químicas dos materiais grafênicos

Visando investigar como o grau de funcionalização dos rGOs influencia o processo de adsorção, os GOs foram submetidos a redução térmica em diferentes temperaturas: 300, 700 e 1000 °C. Com essa abordagem, poderam ser obtidos rGOs com diferenças significativas em sua estrutura, propriedades físico-químicas e, especialmente, na quantidade de grupos funcionais presentes em suas superfícies. A quantidade e os tipos de grupos funcionais presentes nos materiais estudados foram determinados por análise elementar e por espectroscopia XPS. Os resultados de composição elementar estão resumidos na Tabela 1, enquanto os espectros XPS, na região C1s, estão apresentados na Figura 20 (a-c). A deconvolução desses espectros permite identificar os grupos funcionais, além de suas proporções relativas (Tabela 2).

Tabela 1: Dados de composição elementar para os diferentes materiais grafênicos estudados.

	Proporção Elementar atômica (%)		
Material	**C**	**O**	**C/O**
rGO-300	73,4	24,3	3,0
rGO-700	90,1	8,1	11,1
rGO-1000	97,3	1,3	74,8

Com o tratamento térmico a 300° C, menor temperatura o rGO-300 reteve grande quantidade de oxigênio (24,3% conforme análise elementar), distribuído em proporções semelhantes de álcoois (29,0%), epóxidos (30,9%) e grupos carbonila (28,7%), além de grupos carboxila em menor extensão (11,4%). O aumento da temperatura de redução para 700 e 1000 °C resultou em uma redução abrupta no teor de oxigênio para 8,1% e 1,3%, respectivamente. É importante destacar que a análise de XPS e a diminuição na % de oxigênio observada na análise elementar está relacionada com a diminuição da quantidade de grupos carbonila e carboxila (Tabela 2). Esses grupos são menos estáveis e são predominantemente encontrados nas

bordas das folhas ou em defeitos na estrutura do grafeno [74]. Vale ressaltar que para o material rGO-1000, o oxigênio remanescente está presente principalmente como hidroxilas (78,2%) [74].

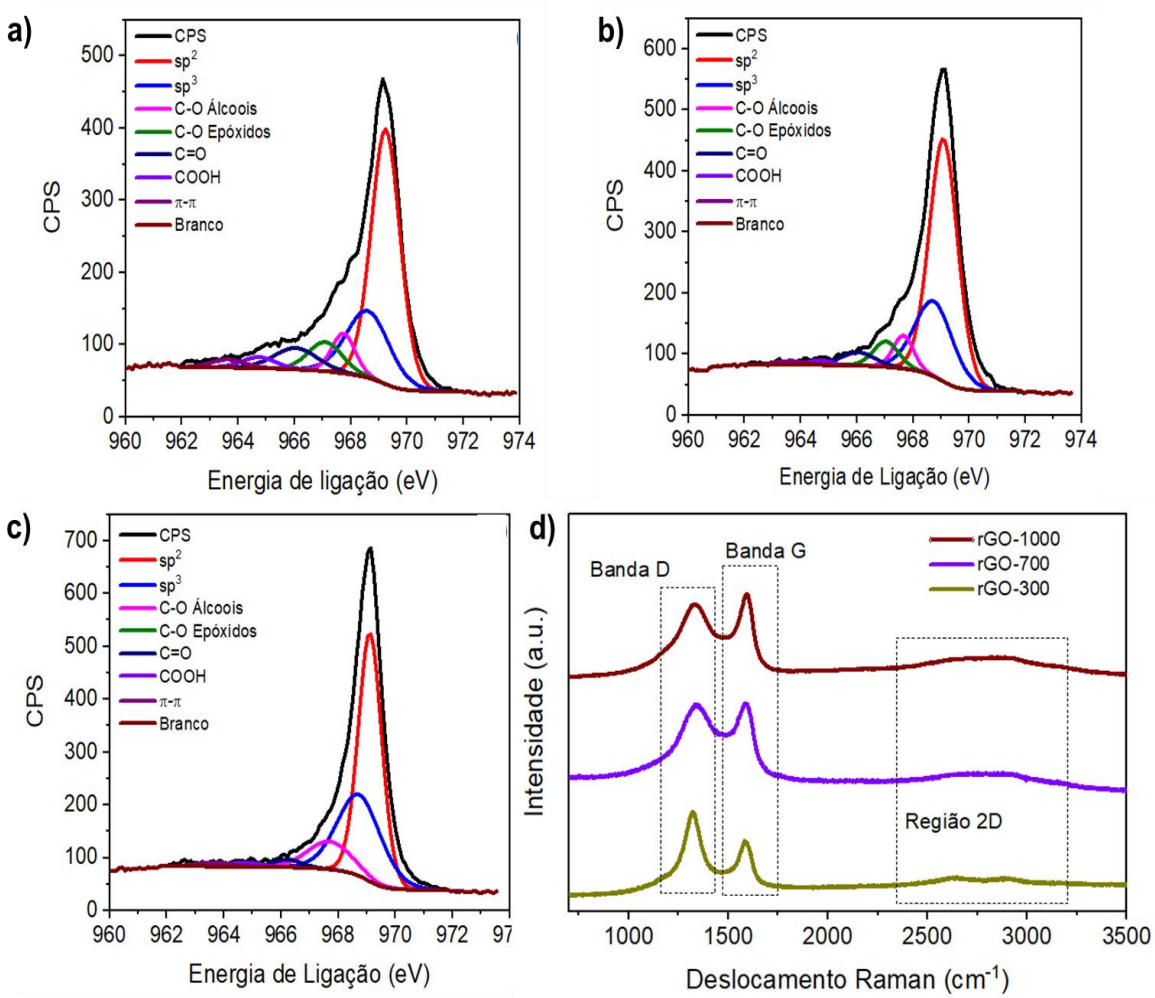


Figura 20: Espectros XPS na região C1s: (a) rGO-300, (b) rGO-700, e (c) rGO-1000. (d) Espectros Raman para os rGOs.

Tabela 2: Proporções relativas às ligações químicas carbono-oxigênio obtidas a partir da deconvolução dos espectros XPS-C1s.

Material	C-O (Álcoois e Éter) (%)	C-O (Epóxidos) (%)	C=O (%)	C(O)OH (Ácidos, anidridos, ésteres e lactonas) (%)
rGO-300	29,03	30,86	28,73	11,38
rGO-700	35,81	34,93	23,96	5,30
rGO-1000	78,24	0	13,61	8,15

Em altas temperaturas, a perda dos grupos funcionais é acompanhada pela conversão dos átomos de carbono de hibridização sp^3 para sp^2, resultando em uma maior organização estrutural, com características semelhantes ao grafite. Isso é indicado pela redução da intensidade relativa da banda D nos espectros Raman, que está associada a imperfeições estruturais causadas pela inserção de grupos oxigenados. A diminuição dessa banda reflete maior ordenação do material. A banda G, relacionada à vibração dos átomos de carbono sp^2 nas ligações C=C, indica maior grafitização e qualidade estrutural. Também se observa a região 2D, formada por combinações harmônicas das bandas G e D. [74,75].

A Figura 20d apresenta os espectros Raman para as três amostras de rGO, destacando a região entre 1000 e 1800 cm^{-1} que contém a banda D e o sinal associado aos domínios grafíticos (banda G). Uma informação relevante que pode ser retirada dos espectros Raman é a razão entre as intensidades das bandas D e G, denotada como I_D/I_G. Esta relação é uma ferramenta qualitativa para comparar a extensão dos defeitos estruturais entre materiais de carbono. Para rGO-300, rGO-700 e rGO-1000, as relações entre I_D/I_G correspondem a 1,41, 0,99 e 0,96, respectivamente, indicando maior grafitização e menos quantidade de defeitos na seguinte ordem: rGO-300 < rGO-700 < rGO-1000.

Outra evidência para o aumento dos domínios grafíticos nos rGOs está no aumento da estabilidade térmica. Isso é demonstrado na Figura 21, que apresenta as

curvas termogravimétricas dos rGOs obtidos em uma atmosfera oxidante de ar sintético.

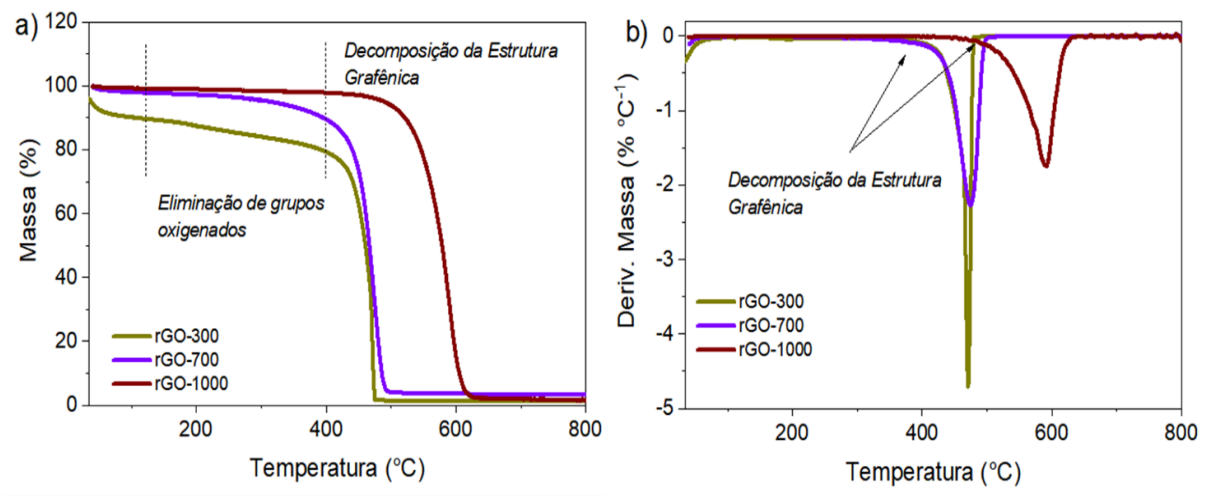


Figura 21: (a) Curva de perda de massa em função da temperatura (TG) e (b) Taxa de perda de massa em função da temperatura (dTG). Condições experimentais: ar sintético, fluxo de 50 mL min^{-1}.

O primeiro evento observado nas curvas TG ocorrem em temperaturas até 120 °C está associado à remoção de água fisissorvida. Entre 120 e 400 °C, ocorre a eliminação dos grupos funcionais oxigenados com a evolução de CO, CO_2 e H_2O [76]. As perdas de massa nesta faixa de temperatura correspondem a 10,4%, 8,4% e 1,34% para rGO-300, rGO-700 e rGO-1000, respectivamente. Por último, há a decomposição da estrutura grafítica dos rGOs. Conforme evidenciado pelas curvas de dTG (Figura 21b), a decomposição do rGO-300 e rGO-700 tem início em aproximadamente 400 °C, demonstrando uma estabilidade térmica semelhante entre as amostras. No entanto, para a amostra rGO-1000, a decomposição da estrutura começa a partir de 485 °C. Isso ocorre porque essa amostra apresenta o maior teor de átomos de carbono com hibridização sp^2, o que resulta em maior estabilidade térmica.

As maiores temperaturas empregadas na redução térmica também possuem um notável efeito na morfologia das folhas dos rGOs, que foram analisadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 22). Com grande quantidade de grupos funcionais e alto conteúdo de átomos de carbono sp^3, as folhas apresentam maior quantidade de dobras que geram maior contraste nas imagens. Com a grafitização do material, e aumento do conteúdo de carbono sp^2, as folhas apresentam-se como mais lisas, ou seja, menos dobradas. Esse comportamento

observado nas imagens MET também foi estudado e verificado no trabalho de Botas et al. [74].

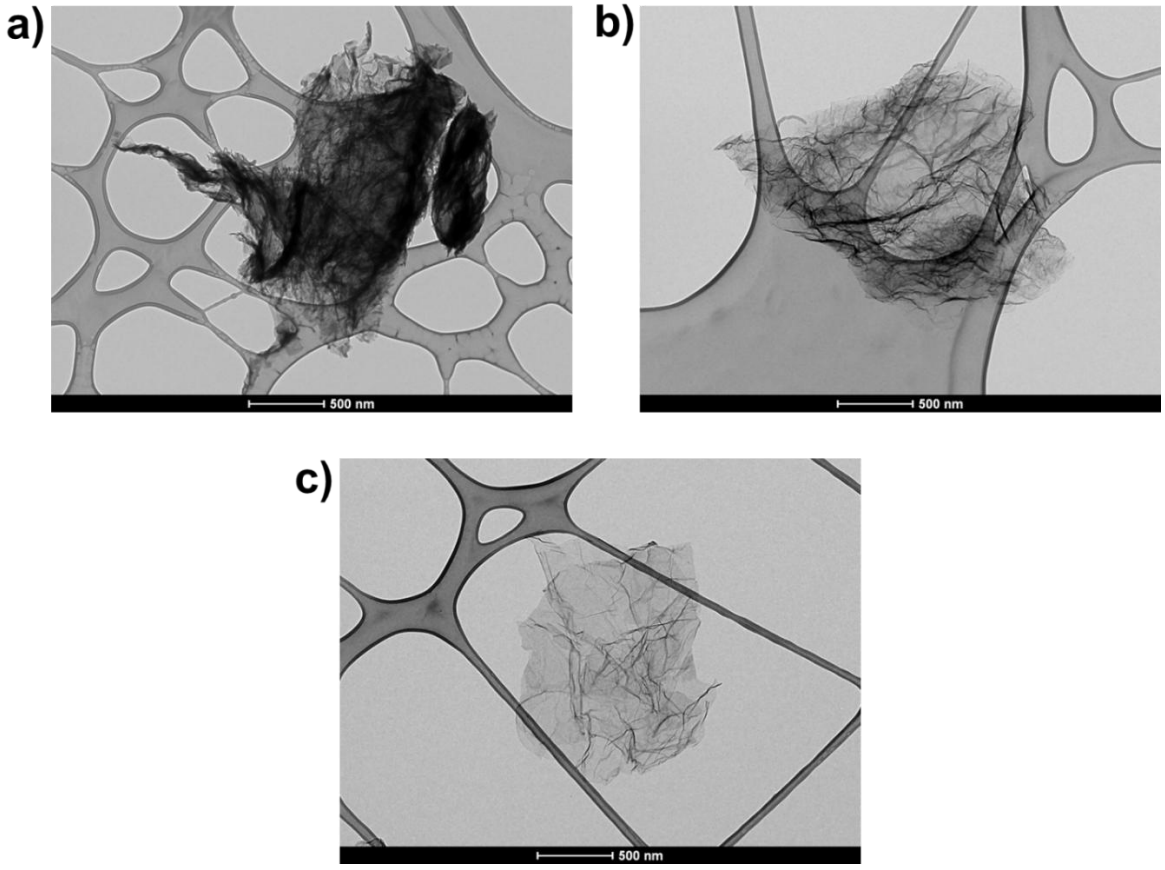


Figura 22: Imagens obtidas por MET para: (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.

Para a aplicação de rGOs como adsorventes, é fundamental o conhecimento acerca de suas propriedades texturais. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os três materiais estudados são apresentados na Figura 23. Essas isotermas apresentam histerese e podem ser classificadas como do tipo II, com uma combinação entre os padrões H_3 e H_4, de acordo com a classificação estabelecida pela IUPAC [77]. A partir das isotermas, foram calculados o volume total de poros (V_{total}) e as áreas superficiais específicas (A_{BET}) por meio da equação de BET. Dentre os três rGOs, o rGO-300 apresenta a menor A_{BET} (318 $m^2\ g^{-1}$) e menor V_{total} (1,98 $cm^3\ g^{-1}$), isso pode ser atribuído à maior quantidade de grupos oxigenados presentes, os quais promovem maior número e intensidade de interações entre dipolos, que favorecendo o empacotamento das folhas grafênicas. Por outro lado, à medida que ocorre a

eliminação dos grupos funcionais, as interações se enfraquecem e o menor empacotamento é refletido em maiores áreas superficiais e no aumento do volume de poros. É importante enfatizar que as diferenças em A_{BET} e V_{total}, para rGO-700 (459 $m^2\ g^{-1}$; 2,99 $cm^3\ g^{-1}$) e rGO-1000 (433 $m^2\ g^{-1}$; 3,06 $cm^3\ g^{-1}$) não são significativas, encontrando-se dentro do erro da técnica.

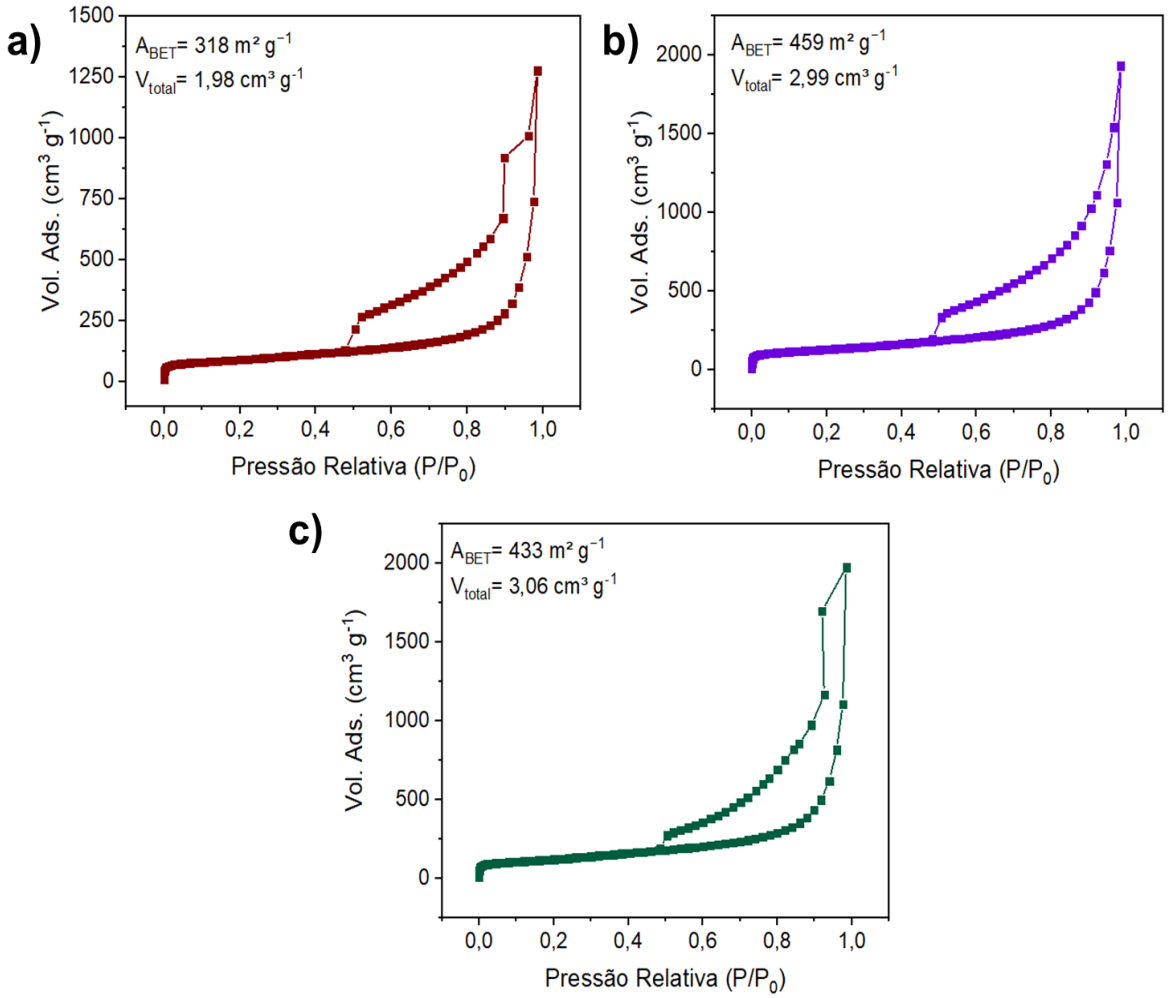


Figura 23: Isotermas de adsorção / dessorção de N_2: (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.

5.2 Capacidades máximas de adsorção em função do pH

Os corantes orgânicos Índigo de Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM) foram empregados como adsorbatos modelo, sendo também contaminantes comuns encontrados em efluentes aquosos [78-81]. Inicialmente, a capacidade de adsorção desses compostos foi investigada em diferentes pHs, uma vez que o meio determina

a carga superficial dos materiais de carbono e as cargas líquidas dos adsorbatos. A Figura 24 apresenta os valores da quantidade adsorvida (q_e) para cada adsorbato nos pHs 3, 5, 7 e 9.

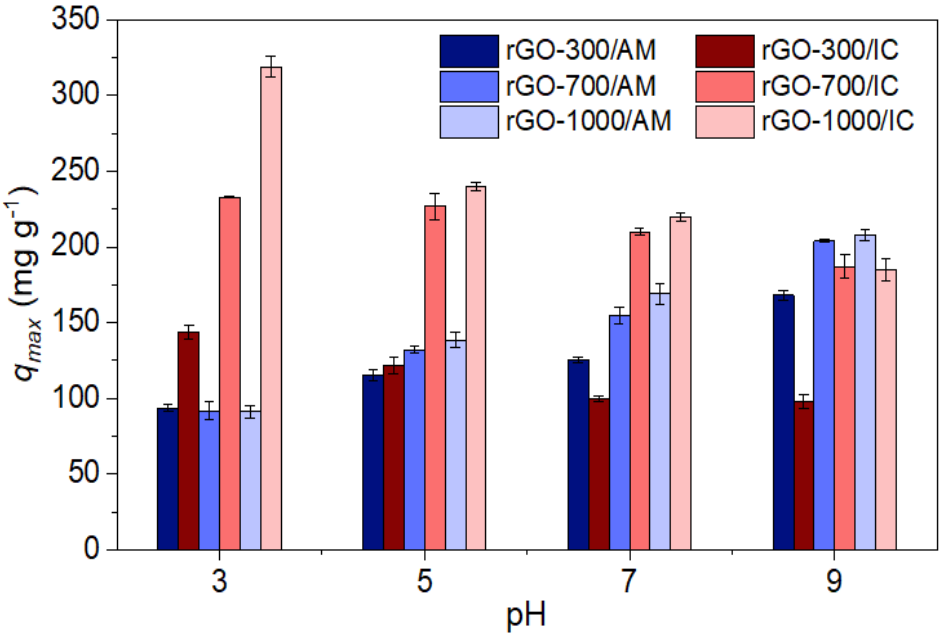


Figura 24: Quantidade adsorvida do AM e IC em diferentes pHs (Os ensaios foram realizados em duplicata, empregando 10,00 mL de cada solução e aproximadamente 10 mg de cada material em tubos de ensaio).

Como o AM é uma espécie catiônica, sua adsorção é maior em meio alcalino (pH=9) devido ao favorecimento das interações eletrostáticas com os rGOs. Em pH = 9, os rGOs têm uma carga superficial negativa, conforme determinado pelas medições de potencial zeta (PZ) (Figura 25). Nota-se que os valores de PZ diminuem com o aumento do pH como consequência da desprotonação de grupos oxigenados e da dessorção/neutralização de íons hidrônios na superfície dos rGOs. Além disso, em todos os pHs avaliados, os valores de PZ seguem a seguinte tendência: rGO-300 < rGO-700 < rGO-1000. Este resultado se deve às diferenças nos teores de grupos funcionais oxigenados entre os materiais como mencionado na Tabela 2. Para IC, os maiores valores de q_e são obtidos em meio ácido. Em pH 3, a superfície dos rGOs é carregada positivamente (exceto para rGO-300), favorecendo interações eletrostáticas com espécies aniônicas.

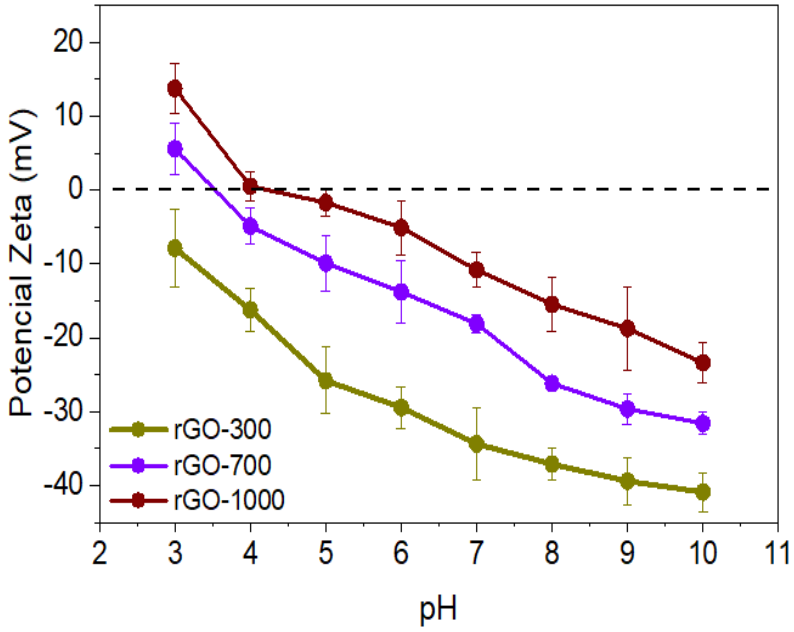


Figura 25: Valores de potencial zeta para as suspensões de rGO em diferentes pHs.

5.3 Cinética de adsorção

Após a determinação do pH ótimo para a adsorção de cada corante (AM em pH = 9 e IC em pH = 3), a cinética do processo foi estudada. As figuras 26a e 26b mostram a evolução temporal das concentrações, normalizadas pela concentração inicial, de AM e IC, respectivamente. Ao empregar concentrações iniciais de 1,6 mmol L^{-1} para 10 mg de adsorvente, todos os sistemas avaliados levaram cerca de 20 minutos para se aproximar da concentração de equilíbrio com agitação constante. Além disso, foi realizado o acompanhamento do decaimento das concentrações dos adsorvatos por aproximadamente 3 horas, tempo suficiente para a adequada modelagem entre o tempo de contato inicial e o estado de equilíbrio.

Para a adsorção sólido-líquido, os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich são os mais empregados para descrever matematicamente o processo (Tabela 3) [82,83]. Observa-se que o modelo PSO (Figuras 26c e 26d) apresentou os melhores ajustes para o AM estudado neste trabalho, enquanto o modelo Elovich (Figuras 26e e 26f) apresentou os melhores ajustes para o IC. Esse comportamento é empírico e comumente encontrado na literatura para a remoção de compostos orgânicos por adsorventes carbonáceos [82-84].

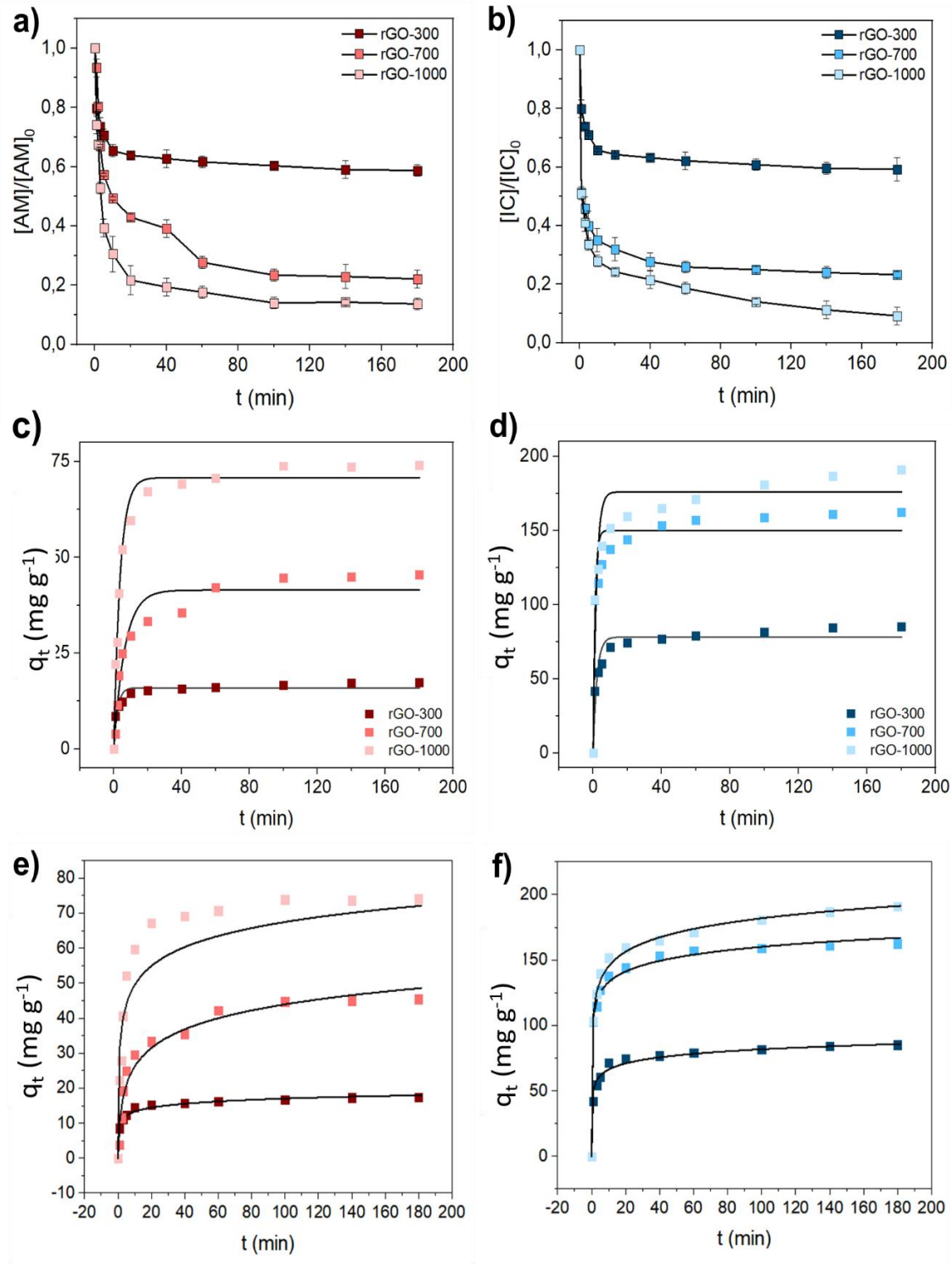


Figura 26: Cinética de adsorção para (a) AM (pH 9) e (b) IC (pH 3) nos rGOs a 298,15 K. Modelo não linear PSO para ajustar os dados cinéticos de adsorção dos corantes (c) AM e (d) IC nos rGOs. Modelo não linear Elovich para ajustar os dados cinéticos de adsorção dos corantes (e) AM e (f) IC nos rGOs

As constantes de velocidade pelo PSO foram obtidas a partir de ajustes não-lineares dos pontos experimentais empregando a equação 12.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{PSO} t}{1 + k_{PSO} q_e t} \quad (12)$$

na qual q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e em um instante t (min) qualquer, respectivamente. k_{PSO} (g mg^{-1} min^{-1}) corresponde a constante de velocidade no modelo PSO.

O modelo cinético de Elovich também é empírico e foi originalmente desenvolvido para estudar a adsorção química de gases em sólidos [85]. A equação de Elovich (13) tem sido amplamente empregado no estudo da adsorção de espécies químicas em meio líquido, especialmente na modelagem de adsorventes com sítios heterogêneos [86].

$$\frac{d_{q_t}}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (13)$$

em que α é a taxa de adsorção inicial (mg g^{-1}.min^{-1}), β é a constante de cobertura superficial (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) ao longo do tempo t (min).

Considerando o rGO-300, os valores de k_{PSO} para AM e IC correspondem a 4,66 × 10^{-2} e 9,52 × 10^{-3} g mg^{-1} min^{-1}, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída a menor massa molar e pelas dimensões moleculares do AM em comparação com o IC, que favorece a transferência de massa durante o processo de adsorção. Além disso, para ambos os adsorbatos, os valores de k_{PSO} aumentam ligeiramente na seguinte ordem de adsorventes: rGO-1000 (AM: 5,06 × 10^{-3}/ IC: 4,72 × 10^{-3}) < rGO-700 (AM: 5,94 × 10^{-3}/ IC: 5,61 × 10^{-3}) < rGO-300 (AM: 4,66 × 10^{-2}/IC: 9,52 × 10^{-3}).

No modelo de Elovich, o parâmetro α, que descreve a taxa inicial de adsorção, revela que a adsorção do IC é uma ou duas ordens de grandeza superior à do AM. Esse resultado parece contraditório, já que o IC possui massa molar significativamente maior que a do AM. No entanto, a taxa de adsorção não é constante e diminui à medida que os sítios ativos da superfície do adsorvente são ocupados. Assim, pode-se inferir que, no início do processo (quando há uma grande quantidade de superfície disponível), a difusão do AM é limitada, provavelmente devido à formação de dímeros em solução, conforme relatado na literatura [87].

Ao comparar os valores de α para o mesmo corante em diferentes materiais rGO, observa-se que os ajustes obtidos com o modelo de Elovich estão em concordância com os do PSO (pseudo-segunda ordem). Em ambos os modelos, a eficiência da adsorção aumenta com o grau de funcionalização dos materiais, seguindo a ordem: rGO-1000 < rGO-700 < rGO-300. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior conteúdo de grupos oxigenados, que também influencia o parâmetro β, relacionado à energia de ativação do processo. Valores mais elevados de β indicam menor cobertura superficial e/ou maior energia necessária para a adsorção. Esses resultados estão alinhados com as capacidades máximas de adsorção observadas nos experimentos de equilíbrio, que serão discutidos posteriormente, e sugerem que os grupos oxigenados não são os principais sítios ativos para a adsorção desses compostos orgânicos aromáticos.

Tabela 3: Parâmetros do PPO, PSO e Elovich para a cinética de adsorção.

Material		Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	Elovich
AM	rGO-300	k_{PPO}= 0,486 ± 0,085 q_e= 15,90 ± 0,463 R^2= 0,93	k_{PSO}= 4,66 x 10^{-2} ± 6,72 x 10^{-3} q_e= 16,68 ±0,304 R^2= 0,98	β= 0,618 ± 0,049 α= 599,44 ± 383,570 R^2= 0,97
	rGO-700	k_{PPO}= 0,137 ± 0,019 q_e= 43,45 ±1,780 R^2= 0,94	k_{PSO}= 5,94 x 10^{-3} ± 9,02 x 10^{-4} q_e= 43,26 ± 1,013 R^2= 0,97	β= 0,128 ± 0,012 α= 21,53 ± 7,026 R^2= 0,96
	rGO-1000	k_{PPO}= 0,267 ± 0,019 q_e= 70,81 ± 1,354 R^2= 0,98	k_{PSO}= 5,06 x 10^{-3} ± 3,57 x 10^{-4} q_e= 75,08 ± 0,898 R^2= 0,99	β= 0,118 ± 0,004 α= 16,35 ± 1,610 R^2= 0,93
IC	rGO-300	k_{PPO}= 0,454 ± 0,087 q_e= 78,17 ± 2,628 R^2= 0,93	k_{PSO}= 9,52 x 10^{-3} ± 1,37 x 10^{-3} q_e= 81,60 ±1,487 R^2= 0,98	β= 0,449 ± 0,003 α= 1,52 x 10^4 ± 1,3 x 10^3 R^2= 0,98
	rGO-700	k_{PPO}= 0,864 ± 0,019 q_e= 148,90 ±4,520 R^2= 0,91	k_{PSO}= 5,61 x 10^{-3} ± 1,05 x 10^{-4} q_e= 160,38 ± 3,084 R^2= 0,98	β= 0,186 ± 0,005 α= 1,47 x 10^4 ± 6,4x 10^3 R^2= 0,98
	rGO-1000	k_{PPO}= 0,515 ± 0,105 q_e= 170,75 ± 5,802 R^2= 0,90	k_{PSO}= 4,72 x 10^{-3} ± 7,39 x 10^{-4} q_e= 179,07 ± 3,360 R^2= 0,97	β= 0,086 ± 0,085 α= 1,03 x 10^4 ± 5,8 x 10^3 R^2= 0,98

5.4 Isotermas de adsorção

Assim como nos experimentos de cinética, as isotermas de adsorção foram obtidas apenas no pH ótimo do adsorbato. Os tempos de contato foram de 48 h, suficientes para alcançar o estado de equilíbrio. As isotermas estão apresentadas na Figura 27 e revelam um padrão interessante, no qual as quantidades adsorvidas (q_e) são maiores para os rGOs com menor grau de funcionalização e para ambos os adsorbatos. Desse modo, o rGO-1000 demonstrou a maior capacidade de adsorção, atingindo valores de q_e de 208 e 320 mg g^{-1} para o AM e IC, respectivamente. Vale

ressaltar que esses resultados estão na ordem dos mais bem relatados na literatura para a adsorção dessas espécies por materiais grafênicos (Tabela 4).

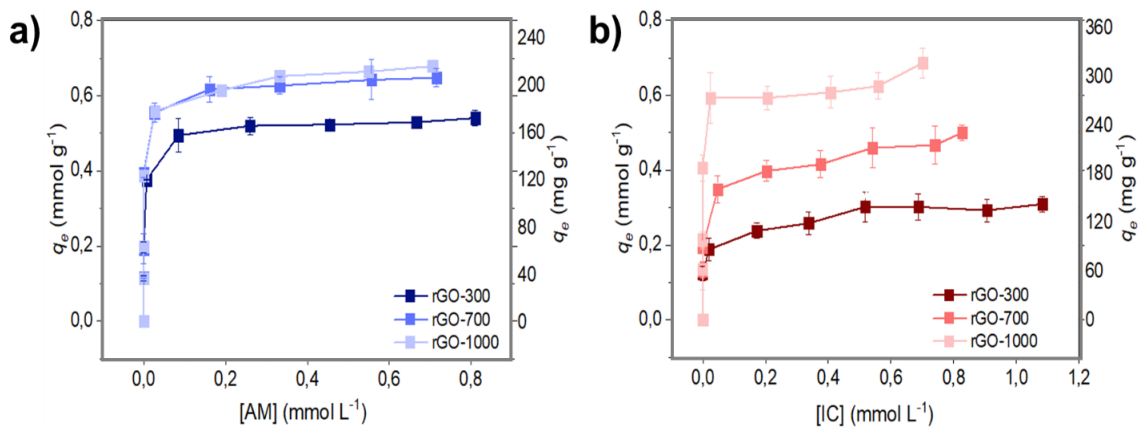


Figura 27: Isotermas de adsorção dos corantes em termos de massa (mg g^{-1}) e quantidade de matéria (mmol g^{-1}) para (a) AM e (b) IC a 298,15 K.

Tabela 4: Capacidade de adsorção de diferentes GOs para AM e IC como adsorbatos.

Material Adsorvente	Adsorbato	q_{max}	Referência
Óxido de grafeno / Sílica mesoporosa oca	AM (pH 9,0)	476,19 mg g^{-1}	[78]
Óxido de grafeno reduzido	AM (25 °C, pH 6,0)	500 mg g^{-1}	[79]
Óxido de grafeno reduzido / Poli(acrilamida)	AM (25 °C, pH 6,0)	1530 mg g^{-1}	[86]
Óxido de grafeno	AM (20 °C, pH 6-7)	1635 mg g^{-1}	[97]
Óxido de grafeno	AM (25°C, pH 12,0)	983 mg g^{-1}	[88]
Óxido de grafeno reduzido	AM (60 °C)	204,08 mg g^{-1}	[89]
Óxido de grafeno reduzido	AM (20 °C)	153,85 mg g^{-1}	[89]
Óxido de grafeno reduzido	AM (40 °C)	185,19 mg g^{-1}	[89]
Óxido de grafeno reduzido	AM (60°C, pH 9,0)	78,20 mg g^{-1}	[90]
Óxido de grafeno reduzido	AM (30 °C, pH 10,0)	331,87 mg g^{-1}	[91]
Quitosana / Óxido de grafeno	AM (27 °C, pH 7,0)	169 mg g^{-1}	[92]
Óxido de grafeno / Polianilina	IC (30 °C, pH 2,0)	88,53 mg g^{-1}	[80]
Óxido de grafeno/polianilina/ nanocompósito de óxido de manganês	IC (30 °C, pH 2.0)	76,40 mg g^{-1}	[80]
Quitosana / Óxido de grafeno / Ferrita de cobre	IC (pH 3,0)	112,60 mg g^{-1}	[81]
Óxido de grafeno reduzido hidrotérmico	IC (30°C, pH 3,2)	700 mg g^{-1}	[93]
Óxido de grafeno reduzido com L-cisteína	IC (30°C, pH 3,2)	940 mg g^{-1}	[93]
Hidrogel de óxido de grafeno reduzido / polietilenoimina / álcool polivinílico	IC (25°C, pH 1,28)	68,44 mg g^{-1}	[94]
Quitosana / Óxido de grafeno	IC (27°C, pH 7,0)	377 mg g^{-1}	[95]
Óxido de grafeno reduzido em L-cisteína / poli(álcool vinílico)	IC (pH 2,0)	285,07 mg g^{-1}	[96]

Além dos resultados de q_e em termos gravimétricos (mg g^{-1}), também é interessante a análise em termos de quantidade de espécies adsorvidas. Para todos os rGOs foram necessários um número maior de moléculas adsorvidas de AM (0,55, 0,65 e 0,68 mmol g^{-1} para rGO-300, rGO-700 e rGO-1000, respectivamente) para alcançar a saturação da superfície em comparação com IC (0,31, 0,50 e 0,67 mmol g^{-1} para rGO-300, rGO-700 e rGO-1000, respectivamente). Para entender essa diferença e outros comportamentos, inferências moleculares podem ser feitas sobre as isotermas de adsorção. Muitos estudos utilizam, nos processos de adsorção não-lineares, ajustes baseados nos modelos de Langmuir e Freundlich [97].

O modelo de Langmuir assume um sistema ideal no qual a molécula de adsorbato interage com a superfície adsorvente formando uma monocamada homogênea. Cada sítio de adsorção pode adsorver apenas uma molécula, e a energia envolvida é a mesma para todos os sítios da superfície adsorvente, sem interações adjacentes entre moléculas adsorvidas [98,99]. Já o modelo de Freundlich é utilizado para superfícies heterogêneas possuindo diferentes sítios com diferentes energias de adsorção e com possibilidade de formação de multicamadas. No entanto, os dois modelos são limitados na descrição física do sistema, sendo empíricos e não são capazes de fornecer informações detalhadas sobre o processo [100].

De fato, uma descrição molecular precisa é complexa e o que é dificultado ao se utilizar adsorventes com superfície heterogênea e com interações competitivas entre adsorvente-adsorbato-solvente. Além disso, metodologias experimentais para estudar o mecanismo e a termodinâmica da adsorção trazem grandes dificuldades. A determinação de parâmetros termodinâmicos utilizando a aproximação de Van't Hoff, por exemplo, é muito influenciada por erros experimentais e há trabalhos que relatam total inconsistência em relação às medidas calorimétricas [100].

Na tentativa de superar as limitações acima citadas, uma abordagem promissora foi proposta inicialmente por Ben Lamine e Bouazra, utilizando um tratamento de mecânica estatística com baixo custo computacional [101] e que tem sido aplicado para o estudo da adsorção envolvendo sílica [102], nanotubos de carbono [103], carvões ativados [104] e até biomassa [105].

5.4.1 Modelagem mecânico-estatística das isotermas de adsorção: modelo de multicamadas finitas

Para esta modelagem mecânico-estatística, as isotermas foram ajustadas por uma Modelo de Multicamadas Finitas (MCF) desenvolvido por Nakli et al. [107]. Nesse modelo, a função de partição molecular (z_{gc}), em um ensemble grande canônico, é descrita pela equação 14.

$$z_{gc} = \left(\frac{1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon 1 + \mu)} - e^{\beta(\varepsilon_1 + N_L \varepsilon_2 + (N_L + 1)\mu)}}{1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)}} \right)^{N_m} \quad (14)$$

onde $\beta = 1/k_b T$ com T sendo temperatura de equilíbrio, k_B a constante de Boltzmann, ε_1 a energia da interação adsorbato-sítio na primeira camada de adsorção, ε_2 a energia para a interação adsorbato-adsorbato para as camadas restantes e N_L representa o número de camadas de adsorção. N_m corresponde ao número de sítios efetivamente ocupados e μ é o potencial químico das moléculas de adsorbato ligadas à superfície.

Deste modo, a energia total do sistema é dada pela equação 15.

$$\varepsilon_T = -(\varepsilon_1 + (N_l - 1)\varepsilon_2) \quad (15)$$

Como descrito na equação 16, o processo de adsorção pode ser resumido a partir do equilíbrio químico entre a molécula de adsorbato na solução *M*, a superfície sólida *S* e a molécula ligada ao adsorvente M_nS, sendo n o coeficiente estequiométrico que pode ser interpretado como o número de moléculas adsorvidas por sítio em uma mesma camada ou camadas distintas.

$$nM + S \rightleftharpoons M_nS \quad (16)$$

O número de moléculas ancoradas por sítio de adsorção (N_o) e o número total de moléculas adsorvidas q_e podem ser encontrados pelas equações 17 e 18:

$$N_o = k_B T \frac{\partial ln z_{gc}}{\partial \mu} \quad (17)$$

$$q_e = nN_o \quad (18)$$

Finalmente, para a isoterma baseada no modelo MCF é expresso pela equação 19.

$$q_e = N_m \frac{\left(\frac{C}{C_1}\right)^n \left[1-(N_L+1)\left(\frac{C}{C_2}\right)^{nN_L}+N_L\left(\frac{C}{C_2}\right)^{n(N_L+1)}\right]}{\left[1-\left(\frac{C}{C_2}\right)^n\right]\left[1-\left(\frac{C}{C_2}\right)^n\left(\frac{C}{C_1}\right)^n-\left(\frac{C}{C_1}\right)^n\left(\frac{C}{C_2}\right)^{nN_L}\right]} \quad (19)$$

no qual C é a concentração do adsorbato em solução, C_1 é a concentração de saturação para a primeira camada e C_2 é a concentração de saturação para as camadas restantes.

Diferente dos ajustes convencionais de Langmuir e Freundlich, o emprego do modelo MCF permite a inferência de diversas informações moleculares tais como a densidade dos sítios receptores, o número de espécies adsorvidas por sítio, o número de camadas de adsorção e até sobre a geometria de interação. Os resultados do ajuste de MCF usando um método não-linear de Levenberg-Maquardt estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de ajuste para a adsorção de AM e IC em rGOs usando MCF.

	rGO	N_m / mmol g^{-1}	N_{sat} / mmol g^{-1}	N	N_L	C_1 / mmol L^{-1}	C_2 / mmol L^{-1}	R^2
	300	0,3488	0,5546	0,9818	1,6194	0,0002	0,0295	0,9879
AM	**700**	0,5630	0,6942	0,9814	1,2564	0,0001	0,1303	0,9733
	1000	0,4883	0,6660	0,9594	1,4217	0,0004	0,0228	0,9913
	300	0,1682	0,3146	0,9976	1,8746	0,0002	0,1347	0,9866
IC	**700**	0,2994	0,5115	0,9798	1,7438	0,0004	0,1489	0,9833
	1000	0,3957	0,6152	0,8780	1,7709	0,0011	0,0014	0,9916

O parâmetro N_m corresponde ao número de sítios ativos efetivamente ocupados pelas moléculas de adsorbato e está diretamente relacionado à capacidade de adsorção (N_{sat}) [106]. Para o AM e IC, o rGO-300 possui o menor número de sítios ativos, e isso pode ser explicado pela sua menor A_{BET}, devido a maior interação dos grupos funcionais entre as folhas de rGO. Além disso, esses sítios devem ser compatíveis com as moléculas de cada adsorbato, de acordo com o seu tamanho molecular, orientação e intensidade das interações intermoleculares. Assim, em rGO-300, existem mais sítios compatíveis com AM (N_m= 0,3488 mmol g^{-1}) em comparação com IC (N_m = 0,1682 mmol g^{-1}). A diferença entre os valores de N_{sat} e N_m indica que cada sítio pode ser ocupado por mais de uma molécula de adsorbato em interações laterais competitivas ou através da formação de múltiplas camadas, sendo essa última considerada a mais adequada, como ficará evidente em discussão posterior.

Para rGO-700 e rGO-1000, as A_{BET} são maiores e, consequentemente, N_m e N_{sat} aumentam para ambos os adsorbatos. Porém, as maiores variações ocorrem para o IC, cujo número de moléculas adsorvidas na superfície do rGO-1000 (N_{sat} = 0,6152 mmol g^{-1}) é quase o dobro em relação ao rGO-300 (N_{sat} = 0,3146 mmol g^{-1}). Esse resultado revela que a diminuição do conteúdo de grupos funcionais na superfície dos rGOs tem um impacto maior na adsorção de IC em comparação com AM, o que

corrobora com os resultados de DFTB (será mostrado na próxima sessão), que revelam maior energia de adsorção para o rGO-1000/IC.

O AM e IC são espécies com potencial para realizar diferentes interações com os rGOs. Ambas possuem grupos polares capazes de realizar interações entre dipolos e ligações de hidrogênio com os grupos funcionais oxigenados presentes nos rGOs. Por outro lado, os corantes também possuem uma estrutura planar cujos anéis aromáticos podem realizar interações de empilhamento π com as folhas de grafeno. Deste modo, como a quantidade adsorvida aumenta à medida que o grau de funcionalização dos rGOs diminui, as interações ocorrem preferencialmente via empilhamento π [106-109].

A diferença entre a capacidade de adsorção e o número de sítios ativos ($N_{sat} > N_m$) pode ser interpretada como sendo devido à formação de múltiplas camadas de adsorção. O modelo MCF permite o cálculo do número médio de camadas formadas através do parâmetro N_L, além das concentrações de equilíbrio nas quais a primeira camada (C_1) e as demais (C_2) estão saturadas. Para todos os casos deste estudo obteve-se $1 < N_L < 2$, revelando que a adsorção ocorre em uma ou duas camadas.

Já o parâmetro estequiométrico, n, representa o número de moléculas de adsorbato interagindo por sítio [107]. Os resultados dos ajustes (Tabela 5) mostram que, à medida que o número de grupos funcionais aumenta, o valor de n também cresce para ambos os adsorvatos, seguindo a ordem: rGO-1000 < rGO-700 < rGO-300. Com a redução do conteúdo de grupos funcionais, cada sítio de adsorção é capaz de adsorver, em média, menos do que uma molécula de adsorvato. Esse desvio da estequiometria ideal de 1:1 (Equação 16) sugere a formação de múltiplas camadas de adsorvato e uma geometria paralela entre as moléculas e a superfície do adsorvente, conforme evidenciado pela diferença entre N_m e N_{sat}, bem como pelo parâmetro N_L.

5.4.2 Resultados dos cálculos de DFTB e DFT

O mecanismo de adsorção entre moléculas de AM ou IC na superfície dos rGOs também foi investigado empregando cálculos de estrutura eletrônica pelos métodos de DFT e DFTB. As geometrias otimizadas para as folhas dos rGOs são ilustradas na Figura 28. Para representar a proporção observada nos experimentos de XPS, o rGO-

300 foi otimizado com a inclusão de 9 álcoois, 9 epóxidos, 8 carbonilas e 3 grupos funcionais carboxila. Já o rGO-700 foi otimizado com 4 álcoois, 3 epóxidos, 2 carbonilas e 1 grupo funcional carboxila. Além disso, para simular a influência dos diferentes pHs usados nos experimentos (3 ou 9), os cálculos para a interação AM-rGO foram conduzidos com os grupos carboxílicos dos rGOs desprotonados. Enquanto nas simulações para IC-rGO, esses grupos foram protonados.

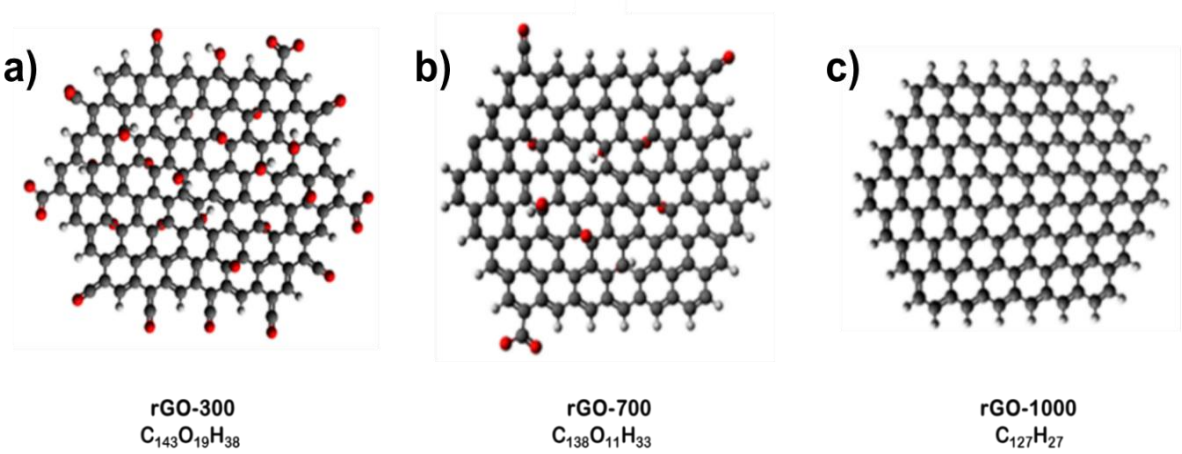


Figura 28: Geometrias otimizadas para as estruturas do (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.

A energia de adsorção E_{ads} é dada pela diferença entre a energia total da molécula do corante ligada ao rGO ($E_{corante\text{-}rGO}$) e as energias totais de cada estrutura separada ($E_{corante}$ e E_{rGO}), conforme Equação 20 [107].

$$E_{ads} = E_{corante-rGO} - (E_{corante} + E_{rGO}) \quad (20)$$

A energia de adsorção DFTB encontrada para a interação AM/rGO-1000 foi de -187 e -36 kJ mol^{-1} para as orientações paralela e perpendicular, respectivamente. Da mesma forma, para IC/rGO-1000, os valores para essas energias de adsorção correspondem a -156 e -39 kJ mol^{-1}, respectivamente. Em ambas as situações, a adsorção em orientação paralela é mais favorável energeticamente, indicando que as interações de empilhamento π são predominantes na adsorção e corroboram com os resultados obtidos na modelagem das isotermas experimentais por MCF.

Os resultados das estruturas otimizadas de menor energia de cada sistema, com suas respectivas energias de adsorção, estão ilustrados na Figura 29. Primeiramente, deve-se destacar que o DFTB apresenta as mesmas tendências qualitativas que o DFT (que será discutido a seguir), e os dois valores concordam razoavelmente bem. Para os sistemas adsorvidos de IC, o desvio máximo foi de apenas 8 kJ mol^{-1}, o que está bem abaixo da própria precisão do DFT. Diferenças um pouco maiores são observadas para as energias de adsorção do AM, mas estão dentro da precisão esperada na abordagem DFTB. Para análise posterior serão considerados apenas os valores de DFT.

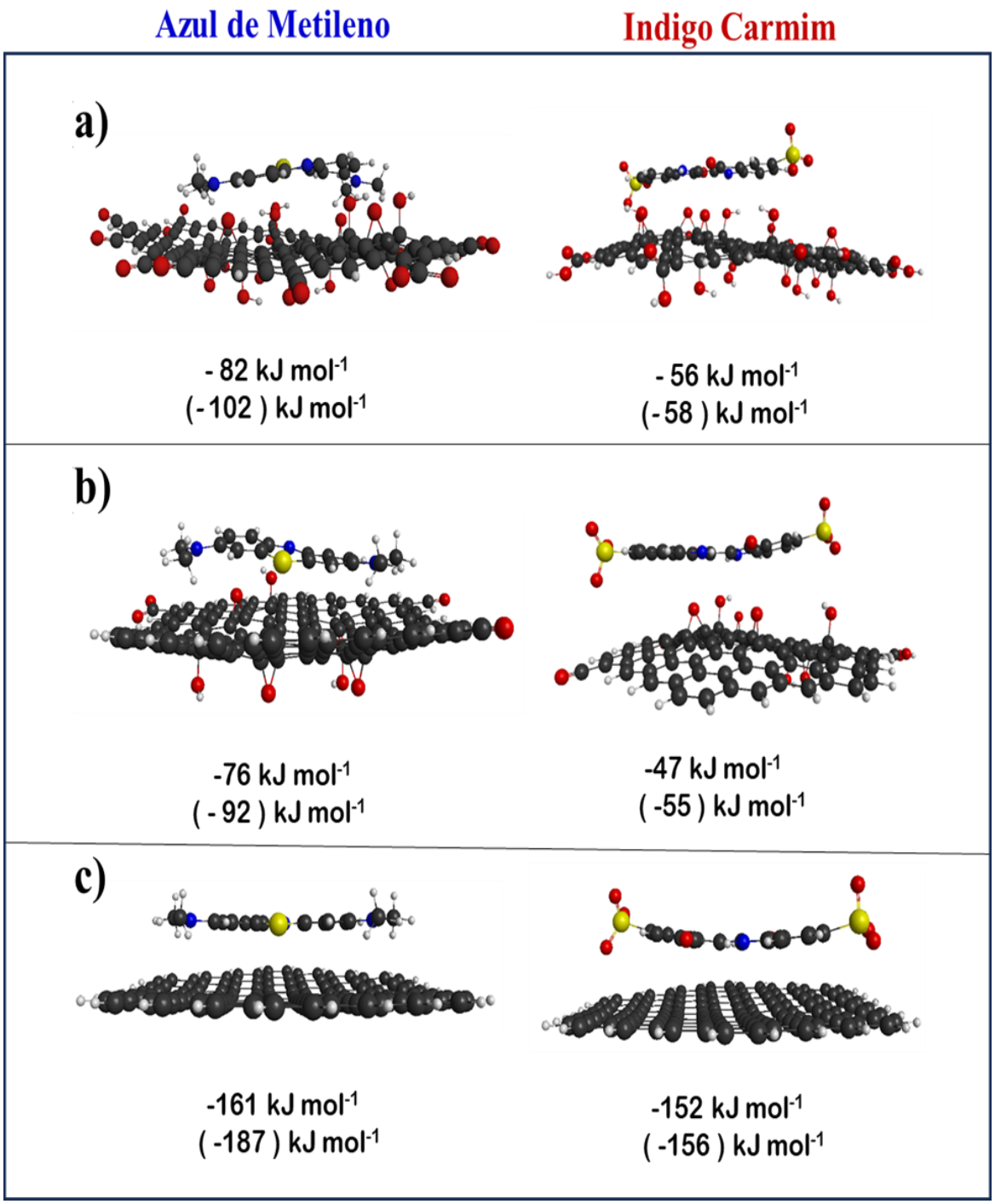


Figura 29: Geometria otimizada para a interação dos corantes nas superfícies de rGOs, juntamente com suas energias de adsorção: números simples referem-se aos resultados de DFT, enquanto os de DFTB estão entre parênteses: (a) rGO-300, (b) rGO-700 e (c) rGO-1000.

Para o AM e IC, a adsorção na superfície rGO-1000 é mais estável energeticamente, o que pode ser racionalizado pelo fato de que a repulsão dos grupos funcionais nas superfícies rGO-700 e dificulta a formação de interações de empilhamento π entre as folhas, pois esses grupos tendem a fazer interação do tipo

ligação de hidrogênio. Isto também sugere que o aumento das interações eletrostáticas em rGO-300 e rGO-700 com os corantes não é competitiva com as interações de empilhamento π, que impulsionam o processo energeticamente. Esses resultados também estão de acordo com o trabalho relatado por Rajan et al. [110]. Utilizando cálculos DFT, esses autores mostraram que o aumento na fração de grupos -OH na superfície dos GOs implica em um desfavorecimento da atração AM-GO, com um aumento na energia de ligação positiva (predominantemente repulsiva). É importante notar também que a interação do AM com o rGO-1000 é mais forte que a do IC. Quando os grupos funcionais estão presentes (rGO-300 e rGO-700), a energia de adsorção do AM é reduzida por um fator de 2, enquanto a redução para IC é em torno de 3. Isso pode ser racionalizado pelo fato de os grupos funcionais apresentarem carga parcialmente negativa, o que dificulta a interação com o IC aniônico de forma mais drástica do que o AM catiônico. Por fim, a Figura 30 apresenta uma representação esquemática que ilustra a correlação entre os parâmetros do modelo MCF, dos cálculos de DFT e DFTB, e características do processo de adsorção em nível molecular.

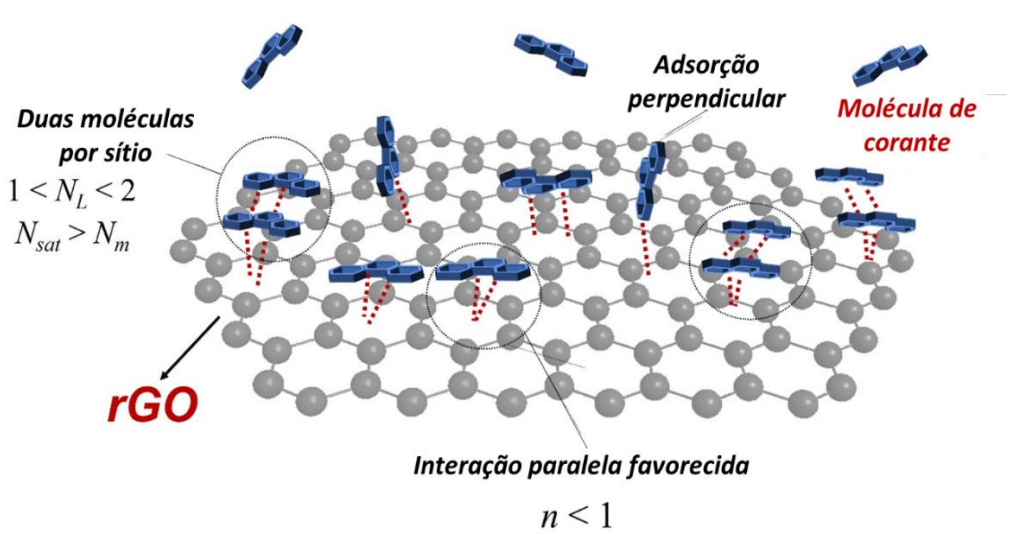


Figura 30: Representação da adsorção de moléculas de corante na superfície de rGOs. De acordo com o modelo MCF, a interação paralela e o número de moléculas adsorvidas por sítio foram destacados no esquema.

CAPÍTULO 6

Resultados e discussão: Bateria de lítio-enxofre

6. Resultados e discussão: Bateria de Li-S

6.1 Caracterização do compósito C-S

Para avaliar o compósito produzido com base no trabalho de Sevilla et al. [111], foram realizadas medições termogravimétricas (TG) sob atmosfera de nitrogênio. O enxofre elementar apresenta um único evento de perda mássica a 160 °C, enquanto a perda de enxofre no compósito ocorre a uma temperatura mais elevada, a 220 °C (Figura 31a). Isso indica que, devido ao enxofre interagir com o carbono é necessária uma maior energia para que essas interações sejam rompidas**,** o que resulta em uma temperatura de evaporação do enxofre mais alta no compósito. A Figura 31b apresenta as curvas de dTG, mostrando que, tanto para o S_8 quanto para o compósito C-S, ocorre apenas um único evento térmico, associado à eliminação do enxofre. Não é observado um segundo evento térmico no compósito C-S, uma vez que a atmosfera de N_2 não favorece a decomposição do carbono. Portanto, o teor de enxofre no compósito é de 61% em massa.

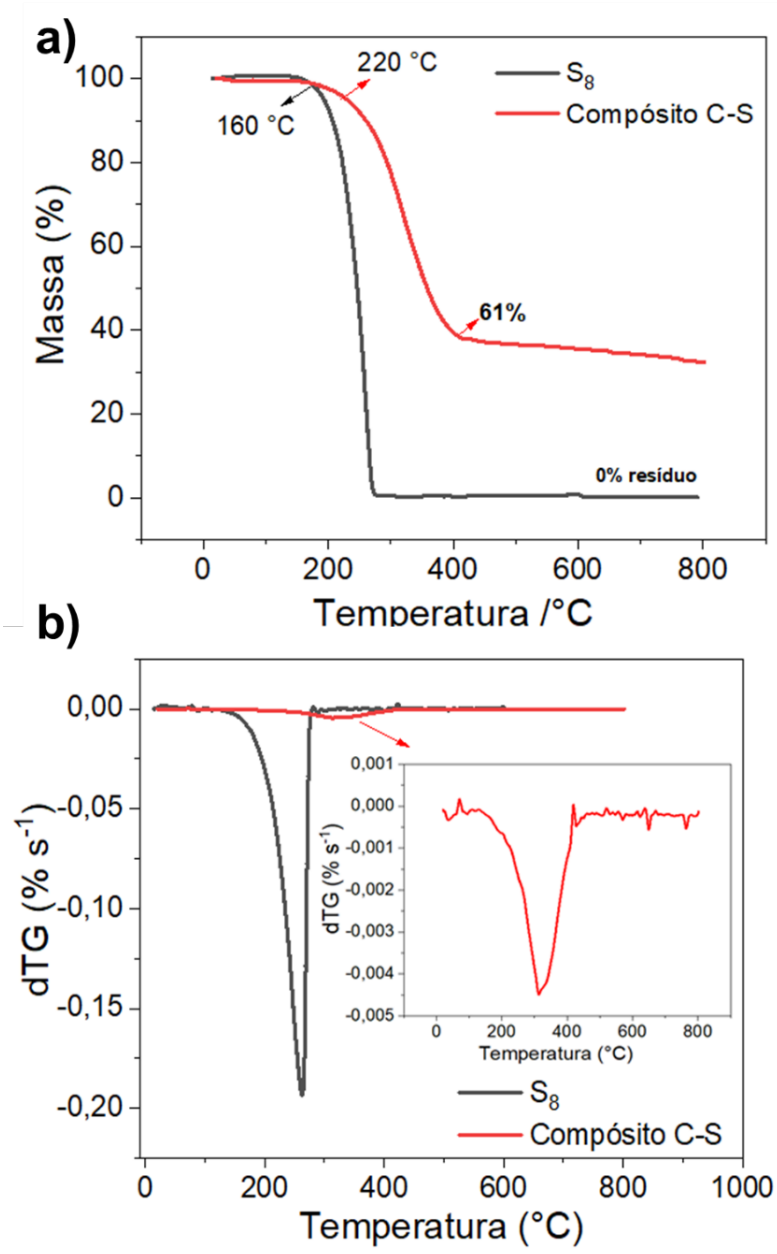


Figura 31: (a) Curva de perda de massa em função da temperatura (TG) e (b) Taxa de perda de massa em função da temperatura (dTG). Condições experimentais: atmosfera de N_2, fluxo de 50 mL min^{-1}.

A morfologia do material C-S e a distribuição de carbono, oxigênio e enxofre foram analisadas por MEV e EDS respectivamente. A Figura 32a mostra que o compósito C-S apresenta uma morfologia espomjosa, formada por nanopartículas interconectadas, com tamanhos variando entre 2 e 14 nm. Os mapas de EDS (Figura 32d) mostram uma distribuição homogênea de enxofre em relação aos outros elementos (Figuras 32b e 32c), indicando que essa metodologia de síntese favorece

a formação de enxofre elementar *in situ*, sem a necessidade de etapas adicionais de incorporação de enxofre, como sublimação ou liquefação no interior dos poros.

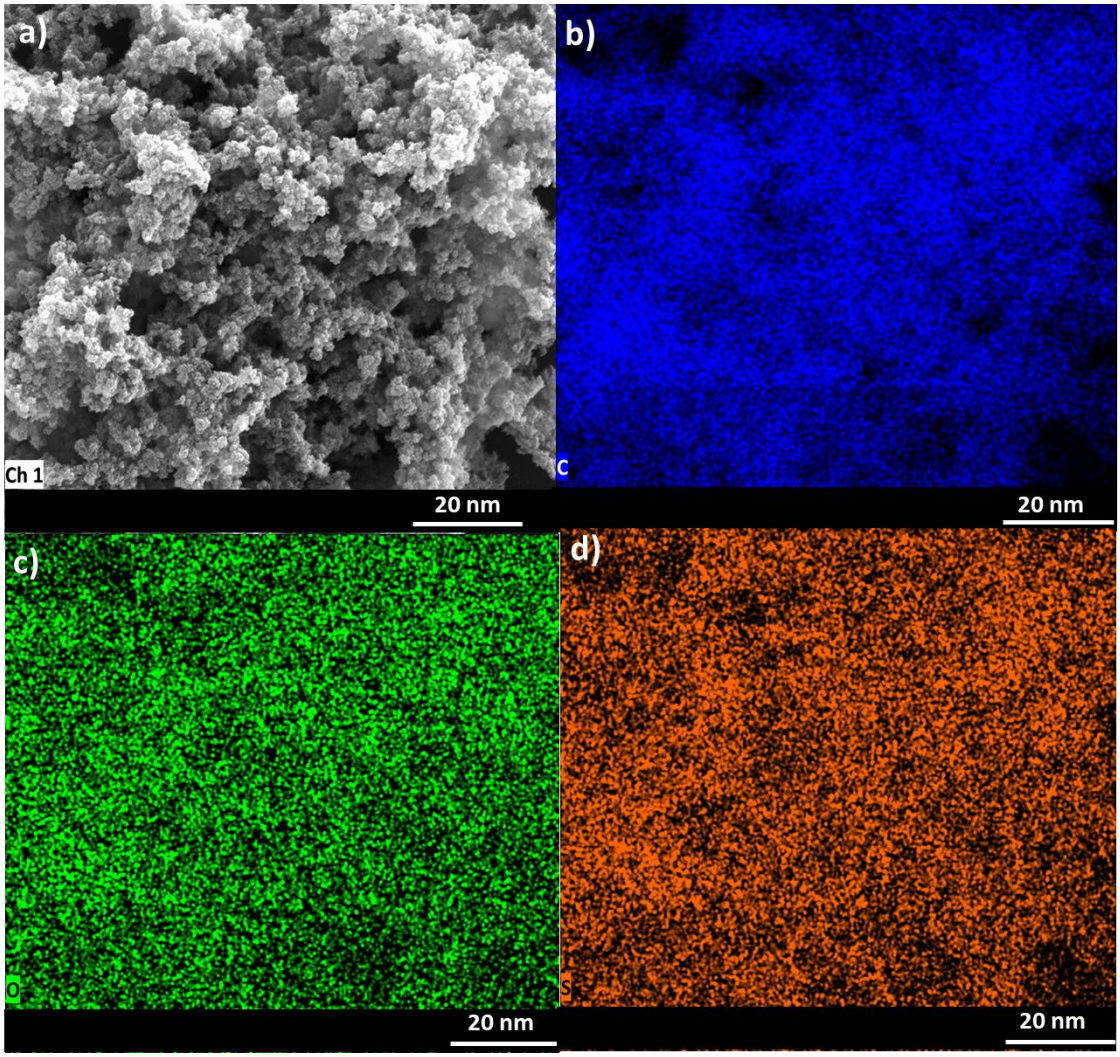


Figura 32: Curvas de MEV (a) compósito C-S e Mapeamento EDS (b) Carbono, (c) Oxigênio e (d) enxofre.

6.2 Caracterização das Membranas rGO/FWCNT

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as três membranas estudadas estão apresentadas na Figura 33a. Essas isotermas exibem os mesmos comportamentos observados para os rGOs discutidos anteriormente (Figura 21), seguindo o padrão IUPAC, com histerese do tipo II e padrão H_3. A histerese observada corresponde aos “mesoporos virtuais” formados no compósito e, em altas pressões, ocorre à condensação capilar. Aplicando a equação de BET, os valores para área superficial específica e volume de poros foram obtidos e são observados na tabela 6.

Tabela 6: Propriedades texturais das membranas funcionais. O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N_2 na pressão parcial de P/P_0 de 0,98.

Membranas	**Área superficial** ($m^2\ g^{-1}$)	**Volume total de poros** ($cm^3\ g^{-1}$)
rGO300@FWCNT	201,18	0,485
rGO700@FWCNT	271,97	0,684
rGO1000@FWCNT	283,34	0,725

Tecnicamente, não há diferença significativa na área entre as membranas rGO700@FWCNT e rGO1000@FWCNT. Por outro lado, a membrana rGO300@FWCNT apresenta uma área menor devido aos grupos funcionais presentes, que intensificam as interações entre rGO-rGO e rGO-FWCNT, resultando em um maior empacotamento dessas nanoestruturas e, consequentemente, em menor área disponível para a adsorção de N_2. Contudo, essa área ainda é considerada adequada para a adsorção de polissulfetos em membranas funcionais.

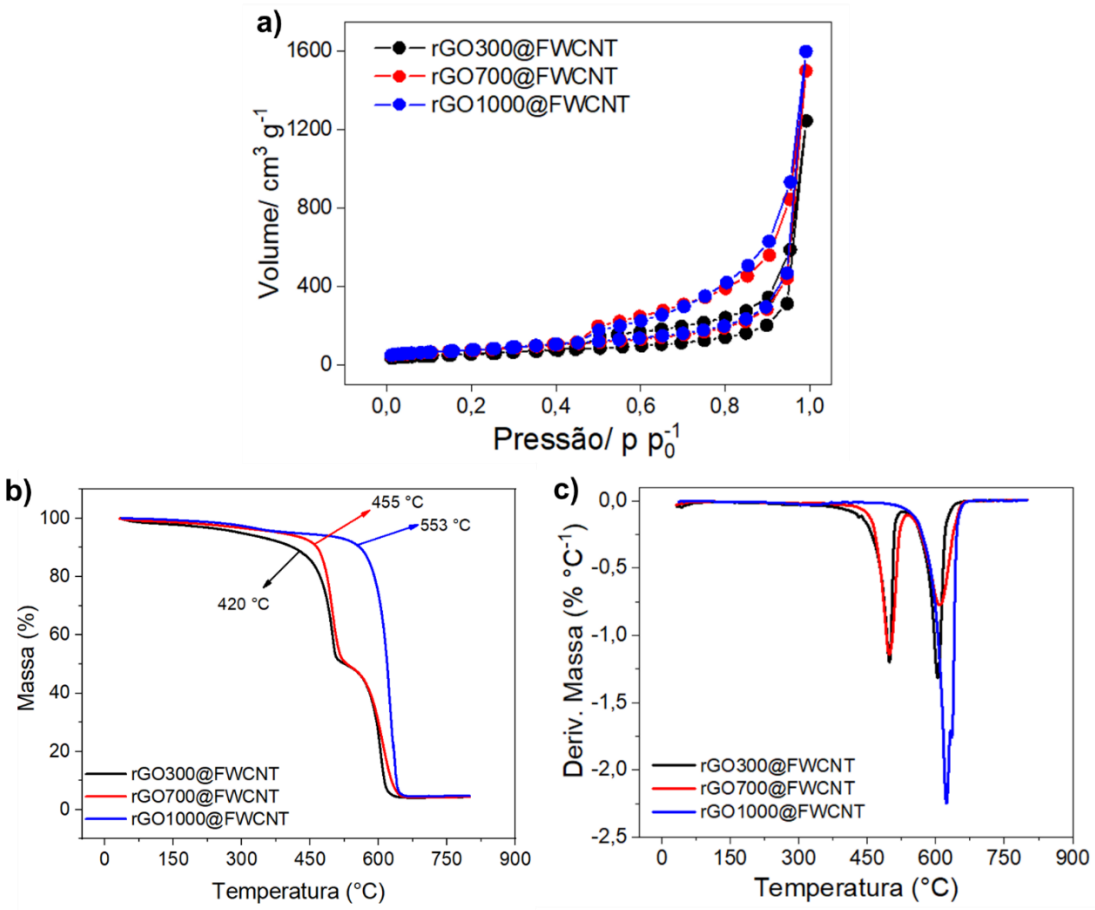


Figura 33: Análises das membranas rGO300@FWCNT, rGO700@FWCNT e rGO1000@FWCNT. (a) Curva de fisissorção de N_2 (b) Curva de perda de massa em função da temperatura (TG) e (c) Taxa de perda de massa em função da temperatura (dTG). Condições experimentais: ar sintético, fluxo de 50 mL min^{-1}.

Com o propósito de avaliar a estabilidade térmica das membranas funcionais, foram realizadas medições termogravimétricas (Figura 33b) em uma atmosfera oxidante de ar sintético. Observou-se que, tanto para o rGO300@FWCCNT quanto para o rGO700@FWCNT, o primeiro evento de perda de massa ocorre devido à decomposição da estrutura grafítica dos rGOs (perda de 51%). Conforme evidenciado pelas curvas de dTG (Figura 33c), a decomposição tem início em aproximadamente 420° C e 455 °C, respectivamente, demonstrando uma estabilidade térmica semelhante entre as amostras. Uma segunda perda de massa é observada a 553 °C, atribuída à decomposição da estrutura do FWCNT. No entanto, para a membrana rGO1000@FWCCNT, devido ao maior teor de átomos de carbono com hibridização sp^2 no rGO, é observada apenas uma perda de massa, sobrepondo-se ao FWCNT.

Isso demonstra uma maior estabilidade térmica do rGO, fazendo com que a decomposição da estrutura grafítica tenha início em aproximadamente 553 °C.

As Figuras 34a, 34b e 34c ilustram a morfologia das membranas de rGO300@FWCNT, rGO700@FWCNT e rGO1000@FWCNT, respectivamente. Observa-se que, em todas as membranas, o FWNTC está disperso de forma homogênea sobre as placas de rGO. É importante notar que essas partículas não apresentam grande compactação, permitindo a formação de várias cavidades macroporosas (com diâmetros variando de 2 a 16 µm), o que favorece uma boa impregnação do eletrólito líquido.

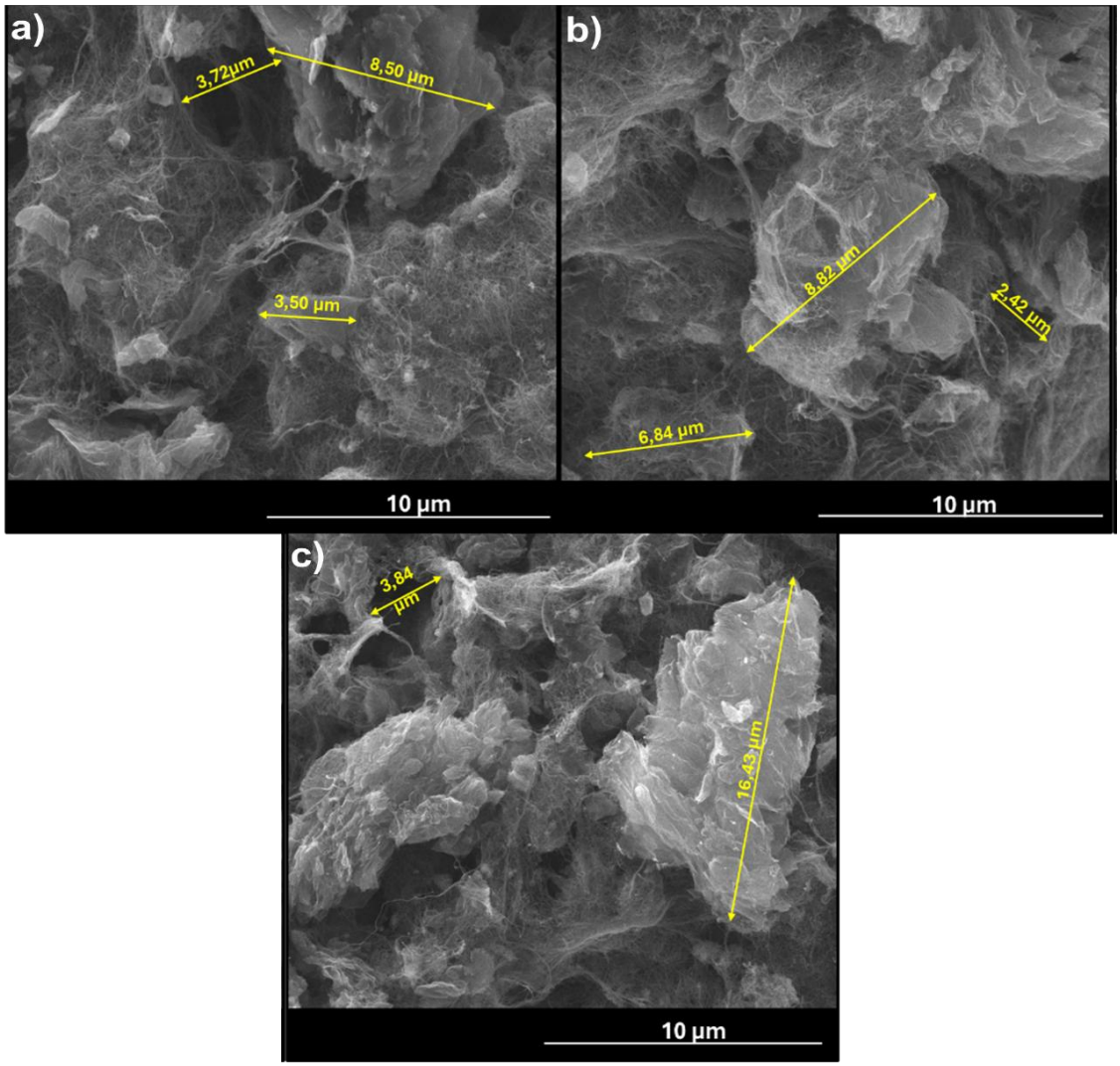


Figura 34: Imagens de MEV de (a) rGO300@FWCNT, (b) rGO700@FWCNT e (c) rGO1000@FWCNT.

6.3 Mecanismo e desempenho eletroquímico

Nessa seção o desempenho eletroquímico do compósito C-S, oriundos da decomposição do polipirrol, em células botão Li-S serão discutidos. Tais células foram construídas empregando separadores comuns e as membranas baseadas em rGO@FWCNT.

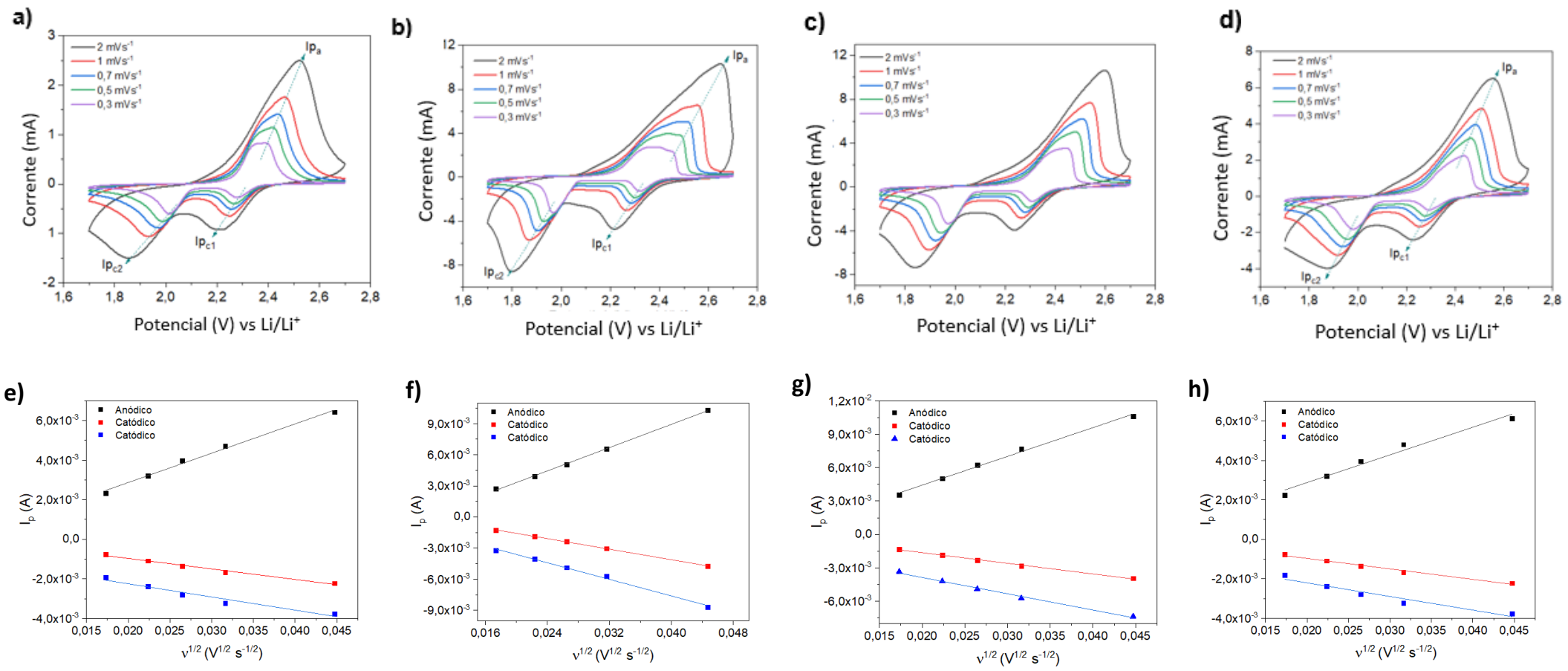


Figura 35: Curvas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, correspondendo a: (a) Sem membrana, (b) rGO300@FWCNT, (c) rGO700@FWCNT e (d) rGO1000@FWCNT. Gráficos de correntes de pico de VC versus a raiz quadrada da taxa de varredura para a reação anódica $Li_2S \rightarrow S_8$ e para as reações catódicas $S_8 \rightarrow Li_2S_4$ e $Li_2S_4 \rightarrow Li_2S$, mostrados em: (e) Compósito C-S, (f) rGO300@FWCNT, (g) rGO700@FWCNT e (h) rGO1000@FWCNT.

A Figura 35 apresenta as curvas voltamétricas obtidas na faixa de potenciais entre 1,5 e 2,7 V (*vs*. Li/Li$^+$), obtidas em diferentes velocidades de varredura entre 0,3 a 2 mV s^{-1}. Para todas as células, construídas com e sem as membranas funcionais, as curvas VC apresentam dois picos de redução na varredura catódica, que estão associados a formação de polissulfetos de cadeia longa (Li_2S_x, $4 \leq x \leq 8$) e seguido da formação de cadeia curta (Li_2S_2 e Li_2S) [112-114]. Na varredura anôdica, tem-se os processos de oxidação que também ocorrem em duas etapas, mas que possuem potenciais próximos e se manifestam sobrepostos gerando um pico de sinal largo e intenso. A separação entre os picos de oxidação só é comumente observada em eletrodos de mais alta condutividade, tais como em grafeno ou nanotubos de carbono com enxofre incorporado [115-116].

Nota-se nas curvas apresentadas na Figura 35 (a-d) que os máximos das correntes de pico apresentam os potenciais variando com a velocidade de varredura. Isto também indica que as reações eletroquímicas podem ser classificadas como *quase*-reversíveis [114]. A partir das linearizações das correntes de pico anódicas (Ip_a) e catódicas (Ip_{c1} *e* Ip_{c2}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, os coeficientes de difusão foram calculados e estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 7: Valores dos coeficientes de difusão dos íons lítio nos cátodos C-S calculados nas diferentes células de Li-S a 298,15K.

	Coeficiente de Difusão de Li$^+$ (cm^2 s^{-1})		
Célula	**Anódico**	**Catódico 1**	**Catódico 2**
Sem membrana	1,06 x 10^{-8}	1,58 x 10^{-9}	3,00 x 10^{-8}
rGO300@FWCNT	2,21 x 10^{-7}	4,53 x 10^{-8}	1,12 x 10^{-8}
rGO700@FWCNT	1,87 x 10^{-7}	2,56 x 10^{-8}	5,98 x 10^{-8}
rGO1000@FWCNT	5,68 x 10^{-8}	7,89 x 10^{-9}	1,34 x 10^{-8}

Os valores de *D* obtidos pela linearização da equação de Randles-Sevcik fornecem valores médios que figuram entre as ordens de 10^{-7} e 10^{-9} $cm^2\ s^{-1}$. Esses resultados são comparáveis aos obtidos em outros importantes trabalhos publicados na literatura e atestam a adequada cinética de reação eletroquímica para os cátodos deste estudo. Por exemplo, no trabalho de Venezia et al., que empregaram cátodos compósito de nanotubo de carbono de paredes simples e enxofre, os valores de *D* calculados a partir do sinal do pico anôdico e para os dois picos catódicos corresponderam a 2×10^{-10} $cm^2\ s^{-1}$, 5×10^{-11} $cm^2\ s^{-1}$ e $2{,}2 \times 10^{-11}$ $cm^2\ s^{-1}$, respectivamente [117]. Em outro trabalho, Marangon et al., estudaram células Li-S empregando eletrodo baseado com nanopartículas de ouro e enxofre na proporção de 3:97 como cátodo e encontraram *D* para o pico anódico de $1{,}7 \times 10^{-7}$ $cm^2\ s^{-1}$ e para os picos catódicos de $9{,}6 \times 10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$ e $7{,}8 \times 10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$ [118]. Gong et al., por sua vez, investigaram células Li-S utilizando um aglutinante formado pela co-polimerização de N-acrilil glicinamida e o 3-(1-vinil-3-imidazolio) propanossulfato como cátodo, e encontraram *D* de $6{,}8 \times 10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$ para o pico anódico e $1{,}43 \times 10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$ e $3{,}32 \times 10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$ para os picos catódicos [119].

Aqui deve-se ressaltar que as diferenças nos valores de *D* encontradas com e sem membranas não devem ser analisadas como sendo resultado da influência desse componente já que esse não limita o transporte de íons lítio para o cátodo. Tais diferenças devem ser entendidas como o resultado de erros experimentais aleatórios no preparo dos cátodos, que são influenciadas por diversas variáveis tais como: a homogeneidade dos componentes, quantidade de massa depositada, pressão de montagem, entre outros.

Para avaliar a influência das membranas funcionais na capacidade de acúmulo de carga das células, medidas cronopotenciométricas galvanostáticas de carga e descarga foram empregadas em diferentes densidades de corrente (de C/10 a 4C; 1C = 1675 mA h). A Figura 36 apresentam as curvas galvanostáticas para a (a) célula sem membrana, e para as células construídas com as membranas (b) rGO300@FWCNT, (c) rGO700@FWCNT e (d) rGO1000@FWCNT.

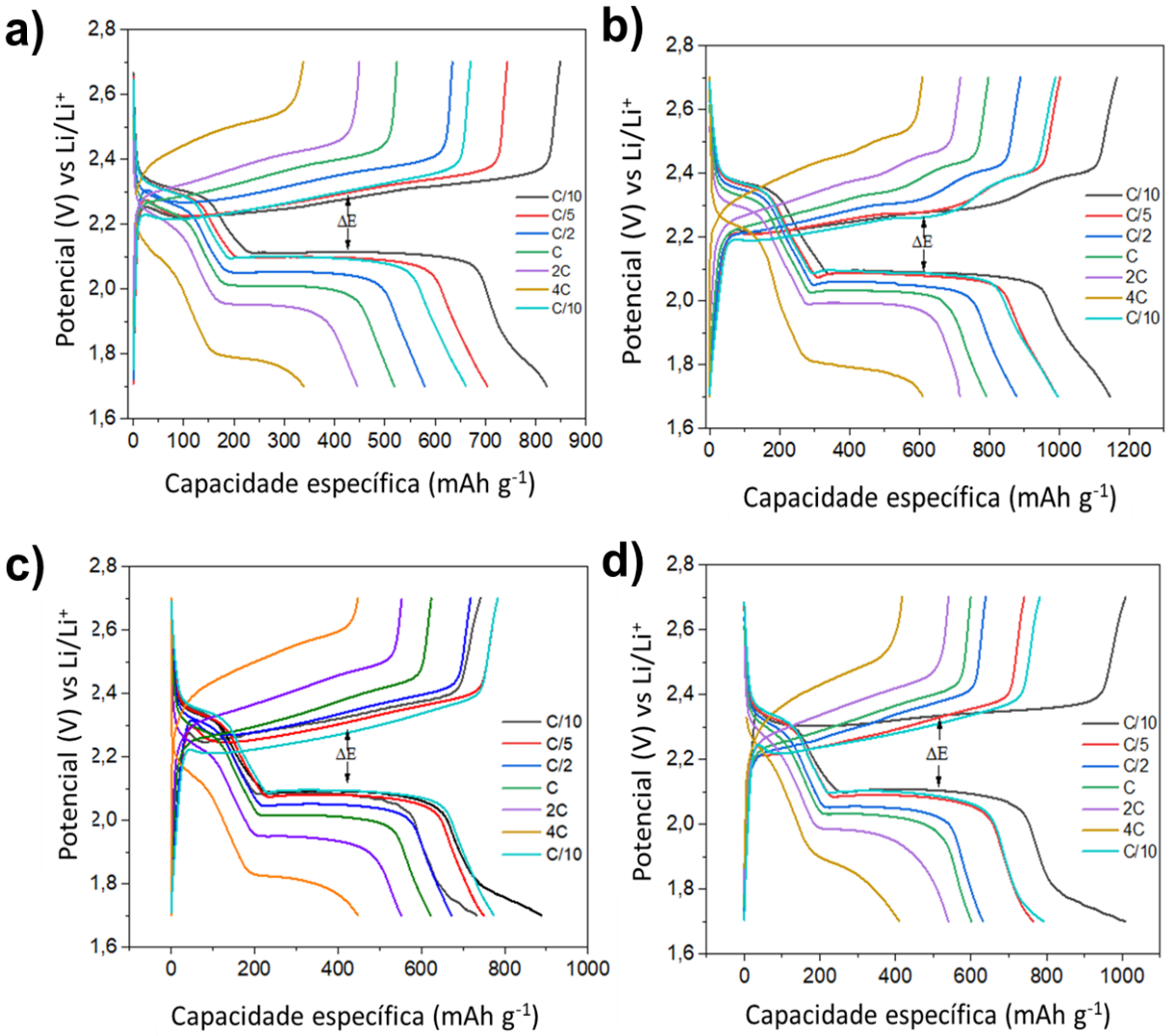


Figura 36: Curvas galvanostáticas de carga/descarga em diferentes taxas C para compósito C-S em células **(a)** sem membrana, e com contendo **(b)** rGO300@FWNTC, **(c)** rGO700@FWNTC e **(d)** rGO1000@FWNTC como membranas funcionais.

Nas curvas galvanostáticas, estão assinaladas as diferenças de potencial (*ΔE*) entre as etapas de carga e descarga para aproximadamente 50% da capacidade de descarga. Essas variações *ΔE* refletem diferenças de polarização por queda ôhmica. Logo, quanto maiores forem os valores de *ΔE* mais resistivo é a reação de transferência de carga nos eletrodos. E maiores taxas C, a polarização por queda ôhmica é maior e, consequentemente, a célula perde energia por efeito Joule.

A Figura 37 resume os valores de *ΔE* obtidos para as quatro células de estudo em função das taxas C. Observa-se que, com a inserção da membrana, os valores de *ΔE* são ligeiramente menores, o que pode estar associado à menor passivação do ânodo de lítio

metálico, causada pelas reações com os polissulfetos. Para todas as células deste estudo, os valores de *ΔE* variam entre 0,15 (C/10) e 0,70 (4C). Esses valores podem ser considerados baixos para o uso de um cátodo de carbono proveniente de fontes não grafitizáveis. Por exemplo, no estudo de Marri et al., que avaliou cátodos de C-S compostos de biomassa de cascas de argan, os valores de *ΔE* variaram entre 0,17 V (1/20 C) e 0,49 V (2 C) [120]. O trabalho de Benítez et al. avaliou um cátodo de C-S de carbono derivado da casca de pistache ativado com ácido fosfórico, obtendo *ΔE* variando de 0,17 a 0,70 V ao mudar de C/10 para 2C [121]. Já Zoubir et al. desenvolveram um cátodo de C-S a partir da derivados da biomassa de alfarroba, obtendo um *ΔE* que variou entre 0,13 V (C/20) e 0,38 V (1C) [122].

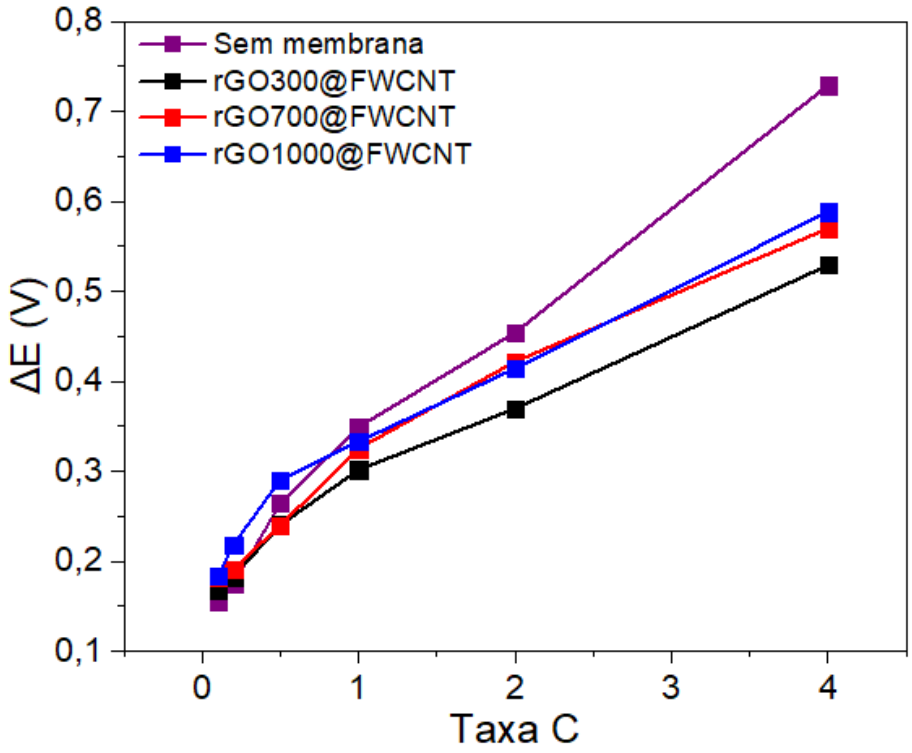


Figura 37: Valores de *ΔE* em função da taxa C para a célula sem membrana, rGO300@FWNTC, rGO700@FWNTC e rGO1000@FWNTC.

Um dos principais benefícios com o uso de membranas funcionais está na possibilidade de maximizar as capacidades especifica dos eletrodos. A partir das curvas galvanostáticas, as capacidades especificas gravimétricas foram calculas e resumidas na Figura 38.

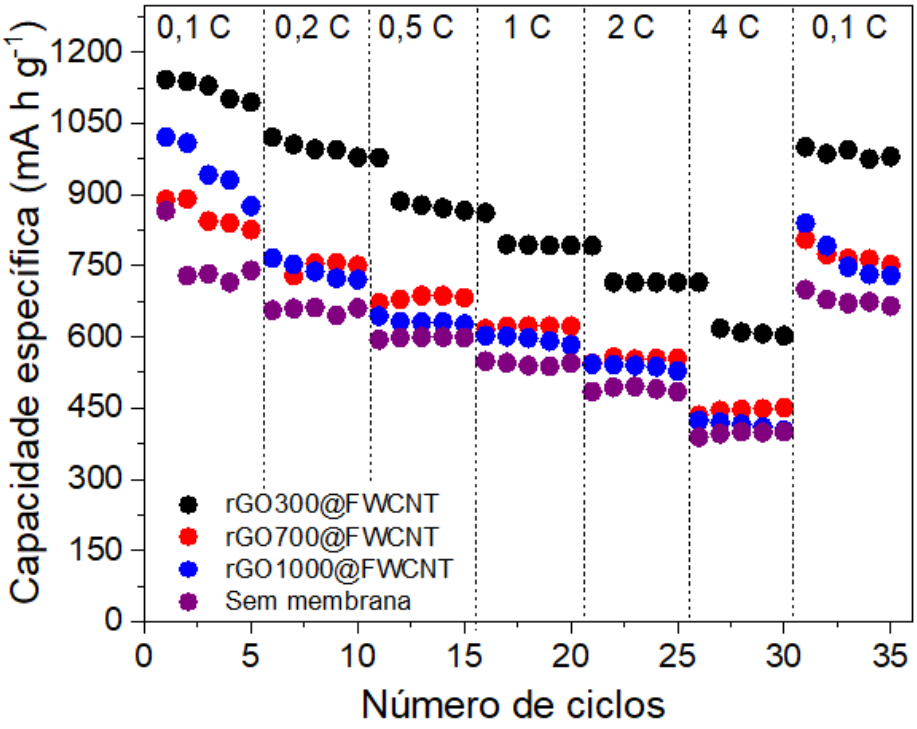


Figura 38: Valores de capacidade específica gavimétrica em diferentes taxas C para compósito C-S em células **(•)** sem membrana, e com contendo **(•)** rGO300@FWNTC, **(•)** rGO700@FWNTC e **(•)** rGO1000@FWNTC como membranas funcionais.

Na menor taxa (C/10), a célula sem membrana atingiu uma capacidade específica de 866 mA h g^{-1}, com 77% de retenção após 35 ciclos. A incorporação de membranas aumentou as capacidades, especialmente com aquelas contendo maior conteúdo de grupos oxigenados nos rGOs. Os melhores resultados foram obtidos com rGO300@FWCNT, que alcançou 1143 mA h g^{-1} em C/10 e 618 mA h g^{-1} em 4 C, com uma retenção de 86% após 35 ciclos. O uso de separadores funcionais baseados em grafeno melhora significativamente a retenção de capacidade em baterias Li-S.

O melhor desempenho de células encontrado com uso de membranas é o reflexo da adsorção efetiva dos polissulfetos polares. Com isso, tem-se a minimização da alto descarga gerada pela dissolução dos polissulfetos solúveis, a redução do envenenamento do ânodo e a retenção de alta concentração de polissulfetos próximo da interface do cátodo. Esses são efeitos que culminam em ganhos de capacidade específica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite avaliar as resistências associadas aos principais processos eletroquímicos nas células. Neste trabalho, as medições foram realizadas após o estudo da capacidade específica gravimétrica em diferentes taxas C (0,1–4C), garantindo a estabilização do sistema. A Figura 39a apresenta os diagramas de Nyquist e o circuito equivalente utilizado nas simulações [123]. O primeiro semicírculo, que se inicia na região de alta frequência, está relacionado à transferência de carga no ânodo [124]. A resistência associada a esse processo (R_2) aumenta ao comparar as células com e sem membrana, apresentando os seguintes valores de R_2: 18,00; 20,88; 22,14 e 26,54 Ω para rGO300@FWNTC, rGO700@FWNTC, rGO1000@FWNTC e sem membrana, respectivamente. A célula com a membrana de rGO300@FWNTC apresenta a menor resistência de carga, pois sofre menos com o envenenamento do ânodo, enquanto a célula sem membrana apresenta o maior valor de R_2, devido aos polissulfetos gerados, que podem ser reduzidos no ânodo, inibindo a transferência de carga [125].

Na região de média frequência, um semicírculo está associado à resistência à transferência de carga (R_3) dos polissulfetos no cátodo [124]. Esse semicírculo é quase suprimido em todos os espectros das células (rGO300@FWNTC, rGO700@FWNTC, rGO1000@FWNTC e sem membrana), com valores simulados de 2,556; 5,579; 6,432 e 6,660 Ω, respectivamente. Esses resultados corroboram com os dados obtidos na CDG, pois a membrana minimiza parcialmente a lixiviação dos polissulfetos para o ânodo e o eletrólito, resultando em uma maior retenção de espécies na interface do cátodo. Dessa forma, mais espécies de polissulfetos estão disponíveis para serem reoxidadas no cátodo, o que reflete em um menor valor de R_3 para a membrana rGO300@FWNTC.

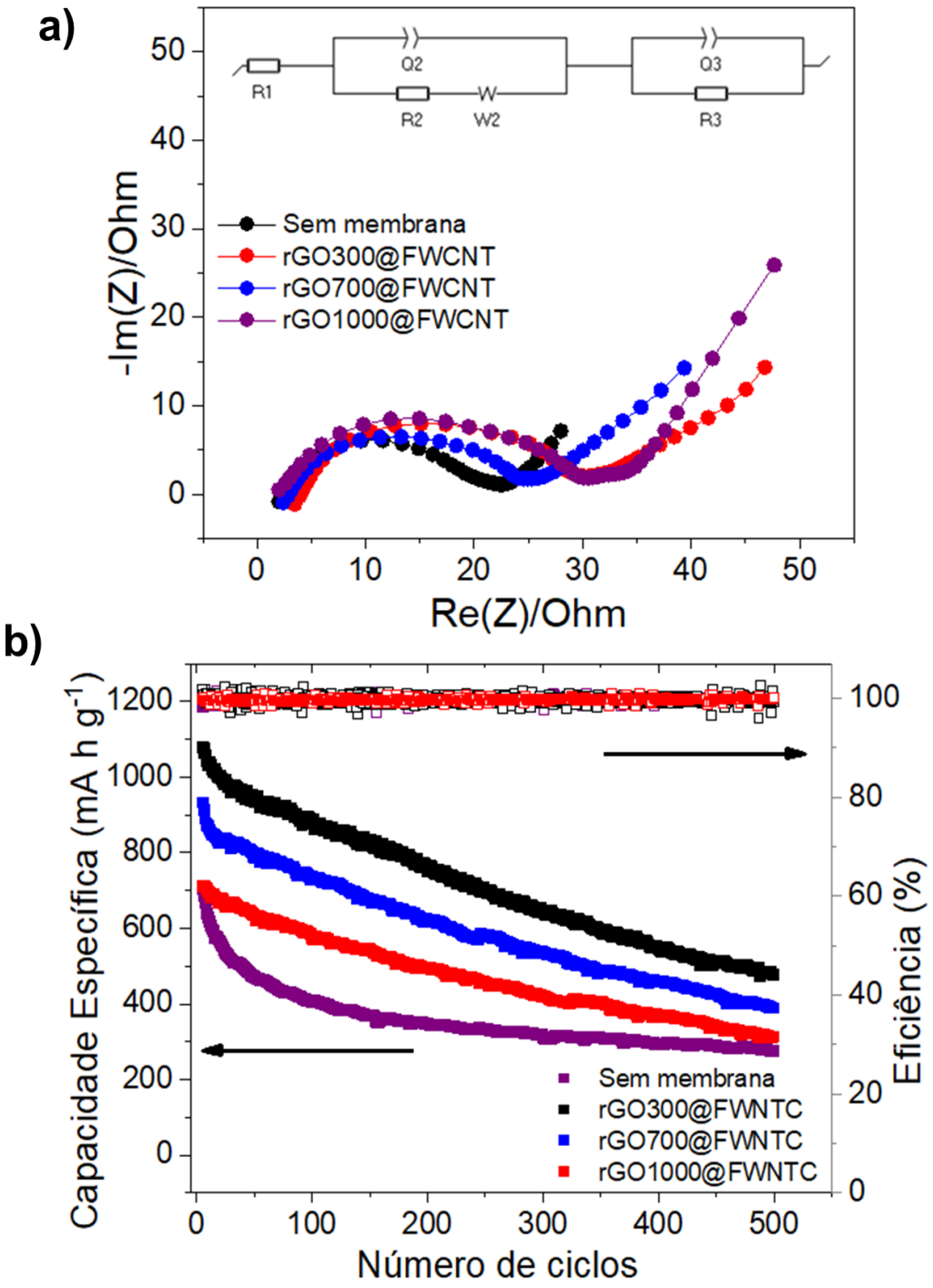


Figura 39: (a) Diagramas de Nyquist obtidos por medições EIS no potencial médio de 2,21 V (500 kHz a 50 mHz; amplitude de 5 mV). Circuito equivalente utilizado nas simulações (inserido). (b) Estabilidade cíclica a 0,2 C para ambos os materiais.

Os resultados obtidos em termos de capacidade específica, reversibilidade e resistência foram complementados com testes de estabilidade cíclica a 0,2 C. A Figura 40b mostra a evolução da capacidade de descarga e da eficiência coulômbica da célula ao longo dos ciclos para os diferentes materiais. Durante todo o ensaio, a eficiência coulômbica

se manteve estável, atingindo cerca de 98%. A capacidade inicial das células foi de 1090 mA h g^{-1} para rGO300@FWNTC, 935 mA h g^{-1} para rGO700@FWNTC, 715 mA h g^{-1} para rGO1000@FWNTC e 705 mA h g^{-1} para a célula sem membrana. Após 500 ciclos, as capacidades específicas foram de 479 mA h g^{-1}, 390 mA h g^{-1}, 315 m A h g^{-1} e 278 mA h g^{-1}, respectivamente. Esses resultados evidenciam que o uso de membranas funcionais proporciona uma melhor retenção de capacidade, com destaque para a membrana rGO300@FWNTC, que apresentou a maior capacidade de retenção.

CAPÍTULO 7

Conclusões

7. Conclusões

Ao longo deste trabalho, investigou-se o potencial dos óxidos de grafeno reduzidos termicamente (rGOs) como adsorventes em duas aplicações distintas: a adsorção de moléculas orgânicas em sistemas sólido-líquido e a retenção de polissulfetos em baterias de lítio-enxofre (Li-S). Os mecanismos de adsorção do azul de metileno (AM) e do índigo carmim (IC) em rGOs com diferentes graus de funcionalização foram analisados por meio de uma abordagem teórico-experimental, utilizando cálculos de DFT, DFTB e o modelo de multicamadas finitas (MCF). Experimentos de cinética e isotermas de adsorção foram realizados no pH ótimo, que favoreceu a adsorção máxima de cada corante. Os resultados mostraram que a remoção de grupos funcionais por redução térmica prejudica a cinética de adsorção, que segue o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) para ambos os corantes. No entanto, as maiores capacidades de adsorção foram observadas nos rGOs com menor funcionalização.

O modelo MCF foi utilizado para ajustar as isotermas de adsorção experimentais, permitindo a extração de informações moleculares relevantes sobre o mecanismo de adsorção, que não são fornecidas por modelos convencionais frequentemente empregados na literatura. Os resultados indicaram que, apesar do maior conteúdo de grupos funcionais, o rGO-300 apresenta um número reduzido de sítios ativos compatíveis para a adsorção de AM e IC, enquanto os rGO-700 e rGO-1000 exibem capacidades de adsorção semelhantes. A análise do parâmetro estequiométrico sugeriu que a remoção de grupos funcionais favorece a adsorção de moléculas em orientação paralela. Os ajustes do modelo MCF também revelaram que, para todos os rGOs, a adsorção de IC e AM ocorre com a formação de mais de uma camada, sendo que cada sítio pode adsorver até duas moléculas de adsorvato.

Os cálculos de DFT corroboraram os resultados obtidos pela modelagem MCF, indicando que a geometria de interação mais favorável é a orientação paralela para ambos os corantes, sugerindo que as interações predominantes são do tipo empilhamento π-π. Além disso, a energia de adsorção entre AM e rGO é mais favorável do que entre IC e rGO, independentemente do grau de funcionalização do grafeno, com os menores valores de energia de adsorção obtidos para o rGO-1000 (AM: −187 kJ mol^{-1}; IC: −156 kJ mol^{-1}).

No estudo das membranas funcionais para retenção de polissulfetos em baterias de Li-S, a funcionalização dos rGOs destacou-se como uma abordagem promissora para o

desenvolvimento de sistemas eficientes. As membranas à base de rGOs, especialmente aquelas com maior grau de funcionalização (rGO-300), demonstraram alta capacidade de adsorção de polissulfetos, mitigando os desafios associados à dissolução desses compostos, um dos principais obstáculos ao desempenho das baterias de Li-S.

Adicionalmente, as membranas rGO300@FWCNT, rGO700@FWCNT e rGO1000@FWCNT contribuíram para o aumento da capacidade específica do cátodo a 0,1 C, atingindo 1143, 1022 e 889 mA h g^{-1}, respectivamente, além de melhorarem a ciclabilidade das células. Esses resultados evidenciam o impacto positivo desses materiais na estabilidade do sistema, com retenção mais eficiente de polissulfetos ao longo dos ciclos de carga e descarga.

Em resumo, este trabalho demonstrou como os diferentes graus de funcionalização dos rGOs, obtidos a partir de distintas temperaturas de redução, influenciam as propriedades de adsorção e o desempenho de sistemas de retenção de polissulfetos. Além disso, destacou o potencial dos rGOs para aplicações tanto na adsorção de corantes quanto em baterias de Li-S, visando contribuir para o avanço dessas tecnologias.

CAPÍTULO 8

Referências Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

[1] The global graphene market size was valued at $337.0 million in 2022 & is projected to grow from $432.7 million in 2023 to $2,957.9 million by 2030. https://www.fortunebusinessinsights.com/graphene-market-102930 (acessed september 20, 2023).

[2] Os 9 países com maior potencial na produção de grafeno (socientifica.com.br). (acessed september 15, 2023).

[3] Vale H. Vasques Feteira. Por que apoiar o grafeno? Revista Grafeno, número 8 (2023), 16-20.

[3] Santosh K. Tiwari, Vijay Kumar, Andrzej Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari & G. C. Nayak (2016) Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 41:4, 257-317, DOI: 10.1080/10408436.2015.1127206.

[4] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, Colloids And Surfaces Biointerfaces. 90 (2012) 197–203. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.

[5] M. Nagpal, R. Kakkar, Facile synthesis of mesoporous magnesium oxide–graphene oxide composite for efficient and highly selective adsorption of hazardous anionic dyes, Research on Chemical Intermediates. 46 (2020) 2497–2521. https://doi.org/10.1007/s11164-020-04103-0.

[6] Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S. *et al.* Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *J Nanostruct Chem* 8, 123–137 (2018). https://doi.org/10.1007/s40097-018-0265-6.

[7] Razaq A, Bibi F, Zheng X, Papadakis R, Jafri SHM, Li H. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*. 2022; 15(3):1012. https://doi.org/10.3390/ma15031012.

[8] Tiwari, S. K., Mishra, R. K., Ha, S. K., & Huczko, A. (2018). Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization. ChemNanoMat, 4(7), 598-620. https://doi.org/10.1002/cnma.201800089.

[9] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical review*, *71*(9), 622. https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622

[10] Yu, M., Li, R., Wu, M., & Shi, G. (2015). Graphene materials for lithium–sulfur batteries. Energy Storage Materials, 1, 51-73. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.08.004.

[11] Azizi-Lalabadi, M., Hashemi, H., Feng, J., & Jafari, S. M. (2020). Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes, graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites. Advances in Colloid and Interface Science, 284, 102250. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102250.

[12] Luo, J. K., Fu, Y. Q., Le, H. R., Williams, J. A., Spearing, S. M., & Milne, W. I. (2007). Diamond and diamond-like carbon MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, *17*(7), S147. http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/17/7/S12.

[13] Deng, T., & Zhou, X. (2016). The preparation of porous graphite and its application in lithium ion batteries as anode material. Journal of Solid State Electrochemistry, 20, 2613-2618. https://doi 10.1007/s10008-016-3260-1.

[14] Yang, J., Song, H., Zhang, Y., & Zhu, X. (2021). Preparation of functionalization graphite carbonitride photocatalytic membrane and its application in degradation of organic pollutants. *Surfaces and Interfaces*, *24*, 101092. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101092.

[15] Ahmad J, Naeem S, Ahmad M, Usman ARA, Al-Wabel MI. A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes. J Environ Manage. 2019 Sep 15;246:214-228. https://doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.152.

[16] Shahidi, S., & Moazzenchi, B. (2018). Carbon nanotube and its applications in textile industry–A review. The Journal of The Textile Institute, 109(12), 1653-1666. https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1437114.

[17] Santos LJ dos, Rocha GP, Alves RB, Freitas RP de. Fulereno[C60]: química e aplicações. Quím Nova [Internet]. 2010;33(3):680–93. Available from: https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300036.

[18] Maksimova, Y.G. Microorganisms and Carbon Nanotubes: Interaction and Applications (Review). Appl Biochem Microbiol 55, 1–12 (2019). https://doi.org/10.1134/S0003683819010101.

[19] Murjani, B. O., Kadu, P. S., Bansod, M., Vaidya, S. S., & Yadav, M. D. (2022). Carbon nanotubes in biomedical applications: current status, promises, and challenges. Carbon Letters, 32(5), 1207-1226. https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1437114.

[20] Verma, G., & Gupta, A. (2022). Recent development in carbon nanotubes based gas sensors. Journal of Materials NanoScience, 9(1), 3-12.

[21] Sridharan, R., Monisha, B., Kumar, P. S., & Gayathri, K. V. (2022). Carbon nanomaterials and its applications in pharmaceuticals: A brief review. Chemosphere, 294, 133731. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133731.

[22] B. Yermagambet, M. Kazankapova, Z. Kassenova, A. Nauryzbayeva, Synthesis of Carbon Nanotubes by the Electricarc-Discharge Method, News 61 Natl. Acad. Sci. Repub. Kazakhstan-Ser. Chem. Technol. (2020) 126–133. https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.89.

[23] Park, W.K., Yoon, Y., Song, Y.H. et al. High-efficiency exfoliation of large-area mono-layer graphene oxide with controlled dimension. Sci Rep 7, 16414 (2017). https://doi.org/10.1038/s41598-017-16649-y.

[24] Urade, A.R., Lahiri, I. & Suresh, K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. JOM 75, 614–630 (2023). https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8.

[25] Nanjundappa, V. S., Ramakrishnappa, T., Kempahanumakkagari, S., Prakash, H. R., & Praveen, B. M. (2023). Efficient strategies to produce Graphene and functionalized graphene materials: A review. *Applied Surface Science Advances*, *14*, 100386. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100386.

[26] Rudrapati, R. (2020). Graphene: Fabrication methods, properties, and applications in modern industries (Vol. 1). London, UK: IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.92258.

[27] Chen, X., Zhang, L., & Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, *210*, 95-108. http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.005.

[28] Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, *19*(10-11-12), 297-322. http://doi.org/10.1002/cvde.201300051.

[+629] Khadka, I. B., Rai, K. B., Alsardia, M. M., Haq, B. U., & Kim, S. H. (2023). Raman investigation of substrate-induced strain in epitaxially grown graphene on low/high miscut angled silicon carbide and its application perspectives. *Optical Materials*, *140*, 113836. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113836.

[30] Katzmarek, D. A., Mancini, A., Maier, S. A., & Iacopi, F. (2023). Direct synthesis of nanopatterned epitaxial graphene on silicon carbide. *Nanotechnology*, *34*(40), 405302. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ace369

[31] Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N., & Iacopi, F. (2016). Graphene growth on silicon carbide: A review. physica status solidi (a), 213(9), 2277-2289. https://doi.org/10.1002/pssa.201600091

[32] de Barros, N. G., Gonzaga Neto, A. C., Vaccioli, K. B., Angulo, H. R. V., de Andrade e Silva, L. G., Toffoli, S. M., & Valera, T. S. (2023). Graphene Oxide: A Comparison of Reduction Methods. *C*, *9*(3), 73. https://doi.org/10.3390/c9030073.

[33] Ghanem, A. F., & Abdel Rehim, M. H. (2018). Assisted tip sonication approach for graphene synthesis in aqueous dispersion. Biomedicines, 6(2), 63. https://doi.org/10.3390/biomedicines6020063.

[34] Paredes, J. I., & Munuera, J. M. (2017). Recent advances and energy-related applications of high quality/chemically doped graphenes obtained by electrochemical exfoliation methods. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(16), 7228-7242. https://doi.org/10.1039/C7TA01711A.

[35] L. Guardia, M.J. Fernandez-Merino, J.I. Paredes, P. Solis- Fernandez, S. Villar - Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants, Carbon, 49 (2011) 1653. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049.

[36] Paredes, J. I., & Munuera, J. M. (2017). Recent advances and energy-related applications of high quality/chemically doped graphenes obtained by electrochemical exfoliation methods. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(16), 7228-7242. https://doi.org/10.1039/C7TA01711A.

[37] Lee, B. S., Lee, Y., Hwang, J. Y., & Choi, Y. C. (2015). Structural properties of reduced graphene oxides prepared using various reducing agents. Carbon letters, 16(4), 255-259. http://dx.doi.org/:10.5714/CL.2015.16.4.255.

[38] ATKINS, P. W. Físico-Química. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

[39] Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., & Kumar Mallick, T. (2021). A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. *The Chemical Record*, *21*(7), 1570-1610. https://doi.org/10.1002/tcr.202000153.

[40] Bai, C., Wang, L., & Zhu, Z. (2020). Adsorption of Cr (III) and Pb (II) by graphene oxide/alginate hydrogel membrane: Characterization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International journal of biological macromolecules*, *147*, 898-910. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.249.

[41] Kong, Q., Zhang, H., Lan, Y., Shi, X., Fang, Z., Chang, Q., ... & Wei, C. (2023). Functional graphene oxide for organic pollutants removal from wastewater: a mini review. Environmental Technology, 44(21), 3183-3195. https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2053754

[42] Thakur, K., & Kandasubramanian, B. (2019). Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: a review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *64*(3), 833-867. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01057.

[43] Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, *301*, 112335. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335.

[44] Liu, T., Aniagor, C. O., Ejimofor, M. I., Menkiti, M. C., Wakawa, Y. M., Li, J., ... & Jeevanandam, J. (2023). Recent developments in the utilization of modified graphene oxide to adsorb dyes from water: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *117*, 21-37. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.10.008.

[45] Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., ... & Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, *91*(2), 361-368. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007.

[46] Minitha, C. R., Lalitha, M., Jeyachandran, Y. L., Senthilkumar, L., & RT, R. K. (2017). Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and π–π interactions. *Materials chemistry and physics*, *194*, 243-252. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.048.

[47] Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., & Su, X. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, *368*(1), 540-546. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.015.

[48] Liu, X., Guo, Y., Zhang, C., Huang, X., Ma, K., & Zhang, Y. (2022). Preparation of graphene oxide/4A molecular sieve composite and evaluation of adsorption performance for Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, *286*, 120400. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120400.

[49] Zito, C. A., Perfecto, T. M., Mazon, T., Dippel, A. C., Koziej, D., & Volanti, D. P. (2021). Reoxidation of graphene oxide: Impact on the structure, chemical composition, morphology and dye adsorption properties. *Applied Surface Science*, *567*, 150774. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150774.

[50] Y. Jiang, H. Zhao, L. Yue, J. Liang, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, X. Kong, S. Lu, X. Shi, K. Zhou, X. Sun, Recent advances in lithium-based batteries using metal organic frameworks 59 as electrode materials, Electrochem. Commun. 122 (2021). https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106881.

[51] Varela, H., Huguenin, F., Malta, M., & Torresi, R. M. (2002). Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Química Nova*, *25*, 287-299. https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200017.

[52] Cavallo, C., Agostini, M., Genders, J. P., Abdelhamid, M. E., & Matic, A. (2019). A free-standing reduced graphene oxide aerogel as supporting electrode in a fluorine-free Li2S8 catholyte Li-S battery. Journal of Power Sources, 416, 111-117. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.081.

[53] Zhao, F., Xue, J., Shao, W., Yu, H., Huang, W., & Xiao, J. (2023). Toward high-sulfur-content, high-performance lithium–sulfur batteries: Review of materials and technologies. *Journal of Energy Chemistry*. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.02.009.

[545] Gonçalves, J. M., Santos, É. A., Martins, P. R., Silva, C. G., & Zanin, H. (2023). Emerging medium-and high-entropy materials as catalysts for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 102999. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102999

[55] Guo, J., & Liu, J. (2019). A binder-free electrode architecture design for lithium–sulfur batteries: a review. Nanoscale Advances, 1(6), 2104-2122. https://doi.org/10.1039/C9NA00040B.

[56] Huang, L., Zhou, W., Cheng, S., Yao, H., Dong, W., Li, L., & Ji, X. (2023). Preparation of functional groups-rich graphene oxide for high-performance lithium–sulfur batteries. *Materials Today Sustainability*, *21*, 100300. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100300.

[57] Zhou, Y., Chen, R., Gao, Z., He, J., & Li, X. (2023). Greenly Growing Carbon Nanotubes on Graphene for High-performance Lithium-Sulfur Batteries. *Materials Today Energy*, 101389. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101389.

[58] Fan, C., Yang, R., Huang, Y., Mao, L., Yang, Y., Gong, L., ... & Xu, Y. (2023). Graphene quantum dots as sulfiphilic and lithiophilic mediator toward high stability and durable life lithium-sulfur batteries. *Journal of Energy Chemistry*, *85*, 254-266. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.030.

[59] Wang, J., Wang, H., Jia, S., Zhao, Q., Zheng, Q., Ma, Y., ... & Li, X. (2023). Recent advances in inhibiting shuttle effect of polysulfide in lithium-sulfur batteries. *Journal of Energy Storage*, *72*, 108372. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108372

[60] Jing, W., Zu, J., Zou, K., Dai, X., Song, Y., Sun, J., ... & Liu, Y. (2023). Tin disulfide embedded on porous carbon spheres for accelerating polysulfide conversion kinetics toward lithium-sulfur batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, *635*, 32-42. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.089.

[61] Chu, F., Yu, M., Jiang, H., Mu, J., & Li, X. (2022). Increasing N active sites by in-situ growing conformal C3N4 layer in hierarchical porous carbon-based networks for fast Li+ transfer and polysulfide anchoring in lithium-sulfur batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, *627*, 838-847. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.113.

[62] Li, Z., Wu, Z., Bi, M. *et al.* A simple approach to fabricate self-supporting graphene oxide/carbon nanotubes hybrid membrane as efficient polysulfides trapping in lithium/sulfur

batteries. *J Mater Sci: Mater Electron* 33, 12871–12883 (2022). https://doi.org/10.1007/s10854-022-08231-8

[63] Sun, S., Han, L., Hou, J., Yang, Y., Yue, J., Gu, G., ... & Zhang, Z. (2022). Single-walled carbon nanotube gutter layer supported ultrathin zwitterionic microporous polymer membrane for high-performance lithium-sulfur battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, *628*, 1012-1022. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.025.

[64] Yang, B., Guo, D., Lin, P., Zhou, L., Li, J., Fang, G., ... & Wang, S. (2022). Hydroxylated Multi-Walled Carbon Nanotubes Covalently Modified with Tris (hydroxypropyl) Phosphine as a Functional Interlayer for Advanced Lithium–Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, *61*(28), e202204327. https://doi.org/10.1002/anie.202204327.

[65] Dhamodharan, D., Ghoderao, P. P., Dhinakaran, V., Mubarak, S., Divakaran, N., & Byun, H. S. (2022). A review on graphene oxide effect in energy storage devices. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *106*, 20-36. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.033.

[66] Tian, Y., Yu, Z., Cao, L., Zhang, X. L., Sun, C., & Wang, D. W. (2021). Graphene oxide: An emerging electromaterial for energy storage and conversion. *Journal of Energy Chemistry*, *55*, 323-344. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.006.

[67] Zhang, J., You, J., Wei, Q., Han, J. I., & Liu, Z. (2023). Hollow Porous CoO@ Reduced Graphene Oxide Self-Supporting Flexible Membrane for High Performance Lithium-Ion Storage. *Nanomaterials*, *13*(13), 1986. https://doi.org/10.3390/nano13131986.

[68] Jing, W., Zou, K., Dai, X., Shi, M., Sun, J., Zhu, D., ... & Liu, Y. (2021). A calcium fluoride composite reduction graphene oxide functional separator for lithium-sulfur batteries to inhibit polysulfide shuttling and mitigate lithium dendrites. *Journal of Colloid and Interface Science*, *601*, 305-316. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.083.

[69] Chen, P., Wang, Z., Zhang, B., Liu, H., Liu, W., Zhao, J., ... & Su, Z. (2020). Reduced graphene oxide/TiO 2 (B) nanocomposite-modified separator as an efficient inhibitor of polysulfide shuttling in Li–S batteries. *RSC advances*, *10*(8), 4538-4544. https://doi.org/10.1039/c9ra10185c.

[70] Li, L., Liu, H., Jin, B., Sheng, Q., Li, Q., Cui, M., ... & Jiang, Q. (2023). Functional Separator Modified with Reduced Graphene Oxide and Fe3S4 for High-Performance

Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Applied Nano Materials*, *6*(2), 1161-1170. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04752.

[71] Huang, J. Q., Zhuang, T. Z., Zhang, Q., Peng, H. J., Chen, C. M., & Wei, F. (2015). Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium–sulfur batteries. *ACS nano*, *9*(3), 3002-3011. https://doi.org/10.1021/nn507178a.

[72] Han, P., & Manthiram, A. (2017). Boron-and nitrogen-doped reduced graphene oxide coated separators for high-performance Li-S batteries. *Journal of Power Sources*, *369*, 87-94. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.005.

[73] Wang, X., Wang, Z., & Chen, L. (2013). Reduced graphene oxide film as a shuttle-inhibiting interlayer in a lithium–sulfur battery. *Journal of Power Sources*, *242*, 65-69. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.063

[74] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, *80*(6), 1339-1339. https://doi.org/10.1021/ja01539a017.

[74] C. Botas, P. Alvarez, ´ C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Guti´errez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Men´endez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, Carbon. 52 (2013) 476–485, https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059.

[75] H. Yan, X. Tao, Z. Yang, K. Li, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue, J. Hazard. Mater. 268 (2014) 191–198, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015.

[76] B. Gurzęda, P. Florczak, M. Wiesner, M. Kempinski, ´ S. Jurga, P. Krawczyk, Graphene material prepared by thermal reduction of the electrochemically synthesized graphite oxide, RSC. Adv. 6 (2016) 63058–63063, https://doi.org/ 10.1039/C6RA10903A.

[77]] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069, https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117.

[78] M. Sari Yilmaz, Graphene oxide/hollow mesoporous silica composite for selective adsorption of methylene blue, Microporous and Mesoporous Materials. 330 (2022) 111570. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111570.

[79] Y. Yang, Y. Xie, L. Pang, M. Li, X. Song, J. Wen, H. Zhao, Preparation of Reduced Graphene Oxide/Poly(acrylamide) Nanocomposite and Its Adsorption of Pb (II) and Methylene Blue, Langmuir. 29 (2013) 10727–10736. https://doi.org/10.1021/la401940z

[80] A.H. Gemeay, R.G. Elsharkawy, E.F. Aboelfetoh, Graphene Oxide/Polyaniline/Manganese Oxide Ternary Nanocomposites, Facile Synthesis, Characterization, and Application for Indigo Carmine Removal, Journal of Polymers and the Environment. 26 (2018) 655–669. https://doi.org/10.1007/s10924-017-0947-z.

[81] M.A. Ahmed, M.A. Ahmed, A.A. Mohamed, Synthesis, characterization and application of chitosan/graphene oxide/copper ferrite nanocomposite for the adsorptive removal of anionic and cationic dyes from wastewater, RSC Adv. 13 (2023) 5337–5352. https://doi.org/10.1039/D2RA07883J.

[82] N.C.F. Machado, L.A.M. de Jesus, P.S. Pinto, F.G.F. de Paula, M.O. Alves, K.H. A. Mendes, R.V. Mambrini, D. Barrreda, V. Rocha, R. Santamaría, J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, P.F.R. Ortega, Waste-polystyrene foams-derived magnetic carbon material for adsorption and redox supercapacitor applications, J. Clean. Prod. 313 (2021) 127903–127913, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127903.

[83] T.K.M. Amaral, G.O. dos Santos, P.S.C. de Oliveira, N.J. Pires, V.G. de Castro, G. G. Silva, A.M.L. ˆ Denadai, M.O. Alves, J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, P.F.R. Ortega, The effect of debris on the adsorption and electron-transfer capacity at the interface of oxidized carbon nanotubes, Chem. Eng. J. 388 (2020) 124379–124387, https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124379.

[84] T.A. Saleh, A.A. Al-Absi, Kinetics, isotherms and thermodynamic evaluation of amine functionalized magnetic carbon for methyl red removal from aqueous solutions, J. Mol. Liq. 248 (2017) 577–585, https://doi.org/10.1016/j. molliq.2017.10.064.

[85] Low, M. J. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, *60*(3), 267-312.

[86] Módenes, A. N., de Oliveira, A. P., Espinoza-Quiñones, F. R., Trigueros, D. E. G., Kroumov, A. D., Borba, C. E., ... & Bergamasco, R. (2017). Potential of Salvinia auriculata biomass as biosorbent of the Cr (III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. *Environmental technology*, *38*(12), 1474-1488. https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1234002.

[87] Junqueira, H. C., Severino, D., Dias, L. G., Gugliotti, M. S., & Baptista, M. S. (2002). Modulação das propriedades fotoquímicas do azul de metileno com base na adsorção em interfaces micelares aquosas. *Físico-Química Física Química*, *4*(11), 2320-2328. https://doi.org/10.1039/B109753A.

[88] A. Arabpour, S. Dan, H. Hashemipour, Preparation and optimization of novel graphene oxide and adsorption isotherm study of methylene blue, Arabian Journal of Chemistry. 14 (2021) 103003. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103003.

[89] S.-T. Yang, S. Chen, Y. Chang, A. Cao, Y. Liu, H. Wang, Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide, Journal of Colloid and Interface Science. 359 (2011) 24–29. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.064.

[89] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, Colloids And Surfaces Bbiointerfaces. 90 (2012) 197–203. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.

[90] Guo, H., Ma, X., Wang, C., Zhou, J., Huang, J., & Wang, Z. (2019). Sulfhydryl-functionalized reduced graphene oxide and adsorption of methylene blue. *Environmental Engineering Science*, *36*(1), 81-89. https://doi.org/10.1089/ees.2018.0157.

[91] J. Xu, S. Li, F. Wang, Z. Yang, H. Liu, Efficient and Enhanced Adsorption of Methylene Blue on Triethanolamine-Modified Graphene Oxide, J. Chem. Eng. Data. 64 (2019) 1816–1825. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00022.

[92] M. Salzano de Luna, C. Ascione, C. Santillo, L. Verdolotti, M. Lavorgna, G.G. Buonocore, R. Castaldo, G. Filippone, H. Xia, L. Ambrosio, Optimization of dye adsorption capacity and mechanical strength of chitosan aerogels through crosslinking strategy and graphene oxide addition, Carbohydrate Polymers. 211 (2019) 195–203. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.002.

[93] J. Xiao, W. Lv, Z. Xie, Y. Tan, Y. Song, Q. Zheng, Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes via π–π interactions, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 12126–12135. https://doi.org/10.1039/C6TA04119A.

[94] S.K. Mani, R. Bhandari, Microwave-assisted synthesis of self-assembled network of Graphene oxidePolyethylenimine-Polyvinyl alcohol hydrogel beads for removal of cationic

and anionic dyes from wastewater, Journal of Molecular Liquids. 345 (2022) 117809. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117809.

[95] M. Salzano de Luna, C. Ascione, C. Santillo, L. Verdolotti, M. Lavorgna, G.G. Buonocore, R. Castaldo, G. Filippone, H. Xia, L. Ambrosio, Optimization of dye adsorption capacity and mechanical strength of chitosan aerogels through crosslinking strategy and graphene oxide addition, Carbohydrate Polymers. 211 (2019) 195–203. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.002.

[96] J. Xiao, W. Lv, Z. Xie, Y. Song, Q. Zheng, l-cysteine-reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) ultralight aerogel as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes, Journal of Materials Science. 52 (2017) 5807–5821. https://doi.org/10.1007/s10853-017-0818-y.

[97] Yang, Y., Xie, Y., Pang, L., Li, M., Song, X., Wen, J., & Zhao, H. (2013). Preparation of reduced graphene oxide/poly (acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb (II) and methylene blue. *Langmuir*, *29*(34), 10727-10736. https://doi.org/10.1021/la401940z

[98] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, Water Res. 120 (2017) 88–116, https://doi.org/10.1016/j. watres.2017.04.014.

[99] P. Ghosal, A. Gupta, Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: a novel approach, J. Mol. Liq. 240 (2017) 21–24, https://doi. org/10.1016/j.molliq.2017.05.042.

[100] P.F.R. Ortega, J.P.C. Trigueiro, M.R. Santos, A.M.L. ˆ Denadai, L.C.A. Oliveira, A.P. C. Teixeira, G.G. Silva, R.L. Lavall, Thermodynamic study of methylene blue adsorption on carbon nanotubes using isothermal titration calorimetry: a simple and rigorous approach, Chem. Eng. J. 62 (2017) 729–737, https://doi.org/ 10.1021/acs.jced.6b00804.

[101] Ben Lamine A, Bouazra Y (1997) Application of statistical thermodynamics to the olfaction mechanism. Chem Senses 22(1):67–75. https://doi.org/10.1093/chemse/22.1.67.

[102] Mobarak M, Mohamed EA, Selim AQ, Mohamed FM, Sellaoui L, Bonilla-Petriciolet A, Seliem MK (2019) Statistical physics modeling and interpretation of methyl orange adsorption on high-order mesoporous composite of mcm-48 silica with treated rice husk. J Mol Liq 285:678–687. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.116

[103] Oueslati K, Lima EC, Ayachi F, Cunha MR, Ben Lamine A (2020) Modeling the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents by activated carbon. Water Sci Technol 82(4):651–662. https://doi.org/10.2166/wst.2020.34.

[104] Bouaziz N, Ben Manaa M, Bouzid M, Ben Lamine A (2020) Adsorption of hydrogen in defective carbon nanotube: modelling and consequent investigations using statistical physics formalism. Molecular Physics 118(3). https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1606460.

[105] Wjihi S, Aouaini F, Erto A, Balsamo M, Ben Lamine A (2021) Advanced interpretation of co2 adsorption thermodynamics onto porous solids by statistical physics formalism. Chem Eng J, 406. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126669.

[106] Z. Li, H. Hanafy, L. Zhang, L. Sellaoui, M. Schadeck Netto, M.L.S. Oliveira, M. K. Seliem, G. Luiz Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li, Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: experiments, characterization and physical interpretations, Chem. Eng. J. 388 (2020) 124263–124272, https://doi.org/ 10.1016/j.cej.2020.124263.

[107] A. Nakhli, M. Khalfaoui, C. Aguir, M. Bergaoui, M.F. M'henni, A. Ben Lamine, Statistical physics studies of multilayer adsorption on solid surface: adsorption of basic blue 41 dye onto functionalized posidonia biomass, Sep. Sci. Technol. 49 (2014) 2525–2533, https://doi.org/10.1080/01496395.2014.929703.

[108] A. Nakhli, M. Bergaoui, C. Aguir, M. Khalfaoui, M. M'henni, A. Ben Lamine, Adsorption thermodynamics in the framework of the statistical physics formalism: basic blue 41 adsorption onto Posidonia biomass, Desalination, Water Treat. 57 (2016) 12730–12742, https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1052564

[109] P. Ranjan, P. Verma, S. Agrawal, T.R. Rao, S.K. Samanta, A.D. Thakur, Inducing dye-selectivity in graphene oxide for cationic dye separation applications, Mater. Chem. Phys. 226 (2019) 350–355, https://doi.org/10.1016/j. matchemphys.2019.01.047.

[110] P. Ranjan, P. Verma, S. Agrawal, T.R. Rao, S.K. Samanta, A.D. Thakur, Inducing dye-selectivity in graphene oxide for cationic dye separation applications, Mater. Chem. Phys. 226 (2019) 350–355, https://doi.org/10.1016/j. matchemphys.2019.01.047.

[111] Sevilla, M., Carro-Rodríguez, J., Díez, N., & Fuertes, A. B. (2020). Straightforward synthesis of Sulfur/N, S-codoped carbon cathodes for Lithium-Sulfur batteries. *Scientific Reports*, *10*(1), 4866. https://doi.org/10.1038/s41598-020-61583-1.

[112] M.K. Rybarczyk, H.J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.M. Titirici, Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: insights into the role of micro/mesoporous hierarchy in hosting active species for lithium–sulphur batteries, Green Chemistry 18 (2016) 5169–5179. https://doi.org/10.1039/C6GC00612D.

[113] S.-H. Chung, A. Manthiram, S. Chung, A. Manthiram, Carbonized Eggshell Membrane as a Natural Polysulfide Reservoir for Highly Reversible Li-S Batteries, Advanced Materials 26 (2014) 1360–1365. https://doi.org/10.1002/ADMA.201304365.

[114] S.H. Chung, C.H. Chang, A. Manthiram, A Carbon-Cotton Cathode with Ultrahigh-Loading Capability for Statically and Dynamically Stable Lithium-Sulfur Batteries, ACS Nano 10 (2016) 10462–10470. https://doi.org/10.1021/ACSNANO.6B06369.

[115] Y. Song, W. Zhao, L. Kong, L. Zhang, X. Zhu, Y. Shao, F. Ding, Q. Zhang, J. Sun, Z. Liu, Synchronous immobilization and conversion of polysulfides on VO2 VN binary host targeting high sulfur loading Li–S batteries. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 2620. https://doi:10.1039/c8ee01402g.

[116] Xu, M., Sha, J., & Peng, T. (2024). FeSx/MoS2 heterostructure decorated S-coated hydroxylated carbon nanotubes for boosting catalytic activity and mitigating polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *Applied Surface Science*, *663*, 160181. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160181.

[117] Venezia, E., Salimi, P., Chauque, S., & Proietti Zaccaria, R. (2022). Sustainable Synthesis of Sulfur-Single Walled Carbon Nanohorns Composite for Long Cycle Life Lithium-Sulfur Battery. *Nanomaterials*, *12*(22), 3933. https://doi.org/10.3390/nano12223933.

[118] Marangon, V., Di Lecce, D., Brett, D. J., Shearing, P. R., & Hassoun, J. (2022). Characteristics of a gold-doped electrode for application in high-performance lithium-sulfur battery. *Journal of Energy Chemistry*, *64*, 116-128. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.025.

[119] Gong, Q., Hou, L., Li, T., Jiao, Y., & Wu, P. (2022). Regulating the molecular interactions in polymer binder for high-performance lithium–sulfur batteries. *ACS nano*, *16*(5), 8449-8460. https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03059.

[120] I. Marri, Z. Edfouf, A. Caballero, A.Y. Tesio, Valorization of argan seeds: Production of cathode material for high-performance lithium-sulphur batteries, J Energy Storage 82 (2024) 110518. https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.110518.

[121] Benítez, A., Morales, J., & Caballero, Á. (2020). Pistachio shell-derived carbon activated with phosphoric acid: A more efficient procedure to improve the performance of Li–S batteries. *Nanomaterials*, *10*(5), 840. https://doi.org/10.3390/nano10050840.

[122] Zoubir, O., Lallaoui, A., Edfouf, Z., Caballero, A., & Tesio, A. Y. (2024). Green biomass-derived hierarchically porous non-activated carbon from carob waste for high-performance lithium-sulfur batteries. *Materials Today Sustainability*, *27*, 100895. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100895.

[123] B. Zhang, X. Qin, G.R. Li, X.P. Gao, Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating súlfur into micropores of carbon spheres, Energy Environ Sci 3 (2010) 1531–1537. https://doi.org/10.1039/C002639E.

[124] N. Diéz, G.A. Ferrero, M. Sevilla, A.B. Fuertes, A simple and general approach for in situ synthesis of sulfur–porous carbon composites for lithium–sulfur batteries, Sustain Energy Fuels 3 (2019) 3498–3509. https://doi.org/10.1039/C9SE00722A.

[125] N.A. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci, N. Wagner, K.A. Friedrich, R. Hiesgen, Investigations of lithium–súlfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim Acta 97 (2013) 42–51. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.02.101.

CAPÍTULO 9

Anexos

Anexo I

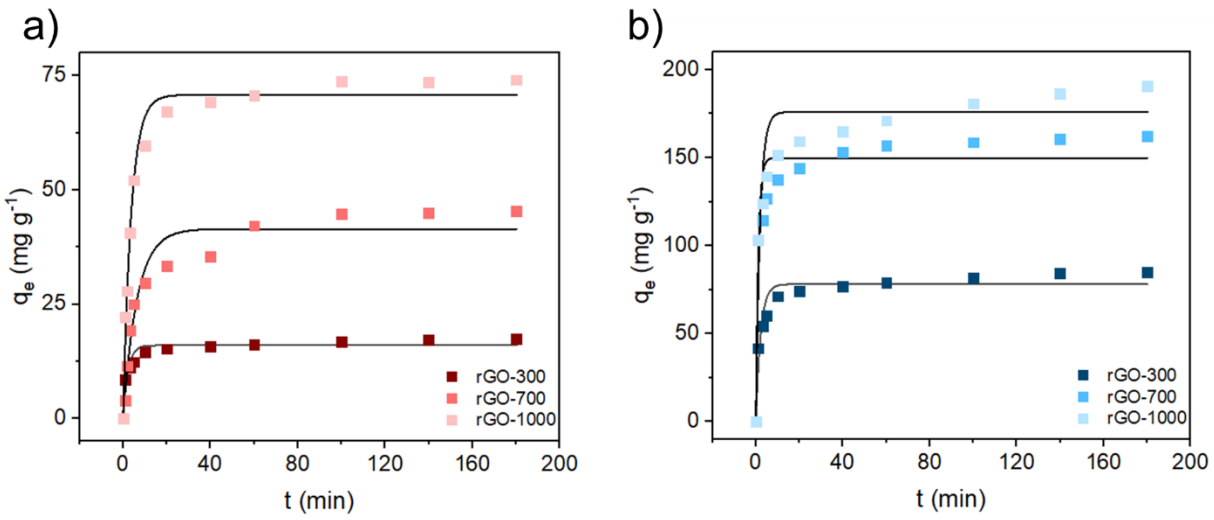


Figura 28: Cinética de adsorção de a) AM e (b) IC nos diferentes rGOs. As linhas contínuas correspondem ao ajuste empregando o modelo de PPO.

Anexo II – Artigos publicados

Journal of Molecular Liquids 387 (2023) 122612

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

The effects of functionalization on graphene oxide for organic dye adsorption: An experimental-theoretical study using electronic structure calculations and statistical mechanical modeling

Danielle D. Justino [a], Márcio O. Alves [a], Breno R.L. Galvão [a], Ricardo Santamaría [b], Frederico B. De Sousa [c], Paulo F.R. Ortega [a,*]

[a] Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 5253, Nova Suiça, CEP 30421-169 Belo Horizonte, MG, Brazil
[b] Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain
[c] Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS), Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá 37500-903, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Adsorption
Graphene oxide
Dye
Multi-layer finite model
DFT
Statistical mechanics

ABSTRACT

In this work, an alternative theoretical–experimental approach was combined to investigate the influence of the degree of functionalization of reduced graphene oxides (rGO) on the capacity and adsorption mechanisms of two model organic dyes. The experimental adsorption equilibrium data for methylene blue (MB) and indigo carmine (IC) were adjusted and studied using an efficient Multi-Layer Finite Model (MLFM) based on statistical mechanics. Additionally, density functional calculations (DFTB and DFT) were carried out to study the molecular interaction geometry and adsorption energies. With this approach, a greater amount of information about the adsorption process can be obtained in relation to commonly used methodologies for adsorption at a solid–liquid interface. Herein, kinetic and adsorption equilibrium experiments were conducted on rGOs prepared via thermal reduction at different temperatures (300, 700, and 1000 °C) in order to obtain very different contents of oxygenated functional groups. The highest adsorbed amounts are obtained for rGO1000, reaching 208 and 320 mg g^{-1} for MB and IC, respectively. The MLFM results revealed that the rGO-dye interaction occurs preferentially via π-stacking, and with the formation of up to two adsorption layers. The elimination of functional groups from the surface of rGOs is also revealed to be favorable, decreasing the adsorption energy and increasing the amount and fraction of molecules adsorbed in parallel orientation.

1. Introduction

Water scarcity is a global problem that is getting worse and requires greater efficiency in the management and treatment of water and wastewater. The problem becomes even more challenging considering the complexity of effluents that can contain heavy metals and a wide range of organic species [1]. To remove these pollutants, there are different treatment techniques such as flocculation-coagulation, reverse osmosis, membrane separation, and even advanced oxidative processes [2,3]. However, among all, the adsorption technology stands out for its lower cost, simplicity, versatility, and capacity to reduce subsequent disposal problems [4,5].

The success of adsorption technology depends on the efficiency and availability of adsorbent materials. Carbonaceous materials stand out due to their chemical stability and variability of structures, with high specific surface areas and different textural characteristics [6]. Activated carbons are still the most commonly used adsorbents due to their tunable porous structure and exceptional adsorption capacity [7]. However, activation processes also require high costs in energy and chemicals. Currently, biomass and adsorbents derived from agro-industrial residues are gaining prominence because they can be obtained from a wide range of natural sources with a low raw material purchase price [4]. Unfortunately, their adsorption capacities and slow kinetics are factors that limit their application in treatment plants.

In recent years, carbon nanomaterials have been explored as next-generation adsorbents for the removal of numerous molecules in aqueous media, including emerging pollutants such as microplastics, pesticides, and hormones [8-10]. Graphene-based materials stand out for their high specific surface area and open-up layer morphology, which is a key feature for high-capacity adsorbents with rapid adsorption

* Corresponding author.
E-mail address: pauloortega@cefetmg.br (P.F.R. Ortega).

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122612
Received 15 May 2023; Received in revised form 6 July 2023; Accepted 17 July 2023
Available online 20 July 2023
0167-7322/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

molecules

MDPI

Article

Study of the Counter Cation Effects on the Supramolecular Structure and Electronic Properties of a Dianionic Oxamate-Based $\{Ni^{II}_2\}$ Helicate

Cintia A. Simosono [1], Rafaela M. R. da Silva [1], Nathália R. De Campos [1], Marye Agnes R. Silva [1], Antônio C. Doriguetto [1], Leonã S. Flores [2], Charlane C. Correa [2], Tatiana R. G. Simões [3], Ana Karoline S. M. Valdo [4], Felipe T. Martins [4], Flávio Garcia [5], Guilherme P. Guedes [6], Breno R. L. Galvão [7], Juliana Cancino-Bernardi [8], Ricardo D. dos Reis [9], Humberto O. Stumpf [10], Danielle D. Justino [7], Paulo F. R. Ortega [7], Walace D. do Pim [7], Miguel Julve [11,*] and Maria Vanda Marinho [1,*]

1 Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Campus Santa Clara, Alfenas 37133-840, MG, Brazil
2 Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Martelos, Juiz de Jora 36036-900, MG, Brazil
3 Centro Politécnico, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 81530-900, PR, Brazil
4 Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Goiânia 74690-900, GO, Brazil
5 Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro 22290-180, RJ, Brazil
6 Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói 24020-141, RJ, Brazil
7 Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte 30421-169, MG, Brazil
8 Department of Chemistry, Faculty of Philosophy Sciences and Letters of Ribeirao Preto, University of Sao Paulo, Ribeirão Preto 14040-901, SP, Brazil
9 Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas 13083-970, SP, Brazil
10 Departamento de Química—ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Pampulha, Belo Horizonte 31270-901, MG, Brazil
11 Departament de Química Inorgànica-Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universitat de València, C/Catedrático José Beltrán 2, Paterna, 46980 València, Spain
* Correspondence: miguel.julve@uv.es (M.J.); maria.marinho@unifal-mg.edu.br (M.V.M.)

check for updates

Citation: Simosono, C.A.; da Silva, R.M.R.; De Campos, N.R.; Silva, M.A.R.; Doriguetto, A.C.; Flores, L.S.; Correa, C.C.; Simões, T.R.G.; Valdo, A.K.S.M.; Martins, F.T.; et al. Study of the Counter Cation Effects on the Supramolecular Structure and Electronic Properties of a Dianionic Oxamate-Based $\{Ni^{II}_2\}$ Helicate. *Molecules* **2023**, *28*, 2086. https://doi.org/10.3390/molecules28052086

Academic Editor: Feng Li

Received: 30 January 2023
Revised: 20 February 2023
Accepted: 21 February 2023
Published: 23 February 2023

Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Abstract: Herein, we describe the synthesis, crystal structure, and electronic properties of $\{[K_2(dmso)(H_2O)_5][Ni_2(H_2mpba)_3]\cdot dmso\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**) and $[Ni(H_2O)_6][Ni_2(H_2mpba)_3]\cdot 3CH_3OH\cdot 4H_2O$ (**2**) [dmso = dimethyl sulfoxide; CH_3OH = methanol; and H_4mpba = 1,3-phenylenebis(oxamic acid)] bearing the $[Ni_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ helicate, hereafter referred to as $\{Ni^{II}_2\}$. SHAPE software calculations indicate that the coordination geometry of all the Ni^{II} atoms in 1 and 2 is a distorted octahedron (O_h) whereas the coordination environments for K1 and K2 atoms in 1 are Snub disphenoid J84 (D_{2d}) and distorted octahedron (O_h), respectively. The $\{Ni^{II}_2\}$ helicate in **1** is connected by K^+ counter cations yielding a 2D coordination network with **sql** topology. In contrast to **1**, the electroneutrality of the triple-stranded $[Ni_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ dinuclear motif in **2** is achieved by a $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ complex cation, where the three neighboring $\{Ni^{II}_2\}$ units interact in a supramolecular fashion through four $R_2^2(10)$ homosynthons yielding a 2D array. Voltammetric measurements reveal that both compounds are redox active (with the Ni^{II}/Ni^{I} pair being mediated by OH^- ions) but with differences in formal potentials that reflect changes in the energy levels of molecular orbitals. The Ni^{II} ions from the helicate and the counter-ion (complex cation) in **2** can be reversibly reduced, resulting in the highest faradaic current intensities. The redox reactions in **1** also occur in an alkaline medium but at higher formal potentials. The connection of the helicate with the K^+ counter cation has an impact on the energy levels of the molecular orbitals; this experimental behavior was further supported by X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) experiments and computational calculations.

Keywords: $\{Ni^{II}_2\}$ helicate; oxamate; supramolecular chemistry; counter cations; electronic properties; redox activity; XANES spectroscopy; theoretical calculations

Microporous and Mesoporous Materials 387 (2025) 113530

Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Influence of the amount of sulfur supported on sustainable ordered mesoporous carbons from tannin for high-performance electrodes in lithium–sulfur batteries

Rubens Lucas de Freitas Filho [a,e], Keiliane Silva Santos [a,e], Rayane Cristian Ferreira Silva [a,e], Lucas Coelho de Oliveira [a,e], Igor Bolonezi Gomes [a,e], Fernanda Gabrielle Gandra [a,e], Luan Teixeira Cardoso [a,e], Danielle Diniz Justino [c,e], Paula Sevenini Pinto [b,e], Ana Paula de Carvalho Teixeira [a,e], João Paulo Campos Trigueiro [c,e], Paulo Fernando Ribeiro Ortega [d,e], Rodrigo Lassarote Lavall [a,e], Glaura Goulart Silva [a,e,*]

[a] Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil
[b] Departamento de Ciências Naturais e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, UEMG, Divinópolis, MG, 35501-170, Brazil
[c] Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 5253, Nova Suíça, CEP 30421-16, Belo Horizonte, MG, Brazil
[d] Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n Campus Universitário, Viçosa, CEP 36570-900, MG, Brazil
[e] Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano), Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31310-260, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Ordered mesoporous carbon
Mechanochemistry
Biomass
lithium–sulfur batteries
Energy storage

ABSTRACT

Technological options for batteries are currently in great demand, and among them, lithium-sulfur batteries (Li-S) are promising. The low electrical conductivity of sulfur, the large volume variation, and the formation of soluble lithium polysulfides are the main challenges facing Li-S. This work proposes addressing these challenges by using sustainable ordered mesoporous carbon as a support for the sulfur in the cathode. The study showed how different contents of incorporated sulfur impact the electrochemical properties. Mesoporous carbons were obtained from tannins with a distribution of micro- and mesopores, and after the introduction of sulfur, the micropores were occupied. The sulfur contents in the MCS0.7, MCS1, and MCS2 composites obtained from the TG curves were 29 wt%, 39 wt%, and 61 wt%, respectively. XPS results indicated that the presence of S_8 atoms infiltrated into the mesopores, and in smaller quantities, S_{2-4} atoms infiltrated into the interior of the micropores due to spatial constraints. The specific capacity at 0.1C was 1033 mA h g_S^{-1} for MCS0.7, 830 mA h g_S^{-1} for MCS1, and 666 mA h g_S^{-1} for MCS2. The capacity values are greater for composites with lower sulfur contents, which favors charge transfer. This behavior can be explained by considering that a greater fraction of the elemental sulfur is in direct contact with the surface of the carbon matrix in these cases, as observed by the characterization of the materials. Furthermore, the MCSs showed an excellent rate capability due to their mesoporous structure. MCS1 was chosen for the cyclic stability tests, and a coulombic efficiency close to 99 % was observed during the test. The performance of these materials is among the best for Li-S batteries based on biomass-derived carbon. The results highlight the great potential of sustainable mesoporous carbon materials from biomass as efficient and environmentally friendly components for high-performance lithium–sulfur batteries.

Anexo III – Artigos submetidos

Effect of CO_2 activation on ordered mesoporous carbons obtained from tannin biomass for cathode support on stable lithium-sulfur batteries

Keiliane Silva dos Santos[1,2], Rayane Cristian Ferreira Silva[1,2], Rubens Lucas de Freitas Filho[1,2], Igor Bolonezi Gomes[1,5], Aline Capelão Marciano[1,5], Mariana Godoi Anunciação[1,2], Fernanda Gabrielle Gandra[1,2], Luan Teixeira Cardoso[1,2], Danielle Diniz Justino[2,3], Ricardo Santamarìa Ramirez[4], Daniel Barreda García[4], Marta Sevilla Solís[4], Paula Sevenini Pinto[2,5*] Ana Paula de Carvalho Teixeira[1,2*], João Paulo Campos Trigueiro[2,3*], Paulo Fernando Ribeiro Ortega[6*], Rodrigo Lassarote Lavall[1,2*],Glaura Goulart Silva[1,2*].

[1] Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.
[2]Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano), Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31310-260, Brazil
[3]Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte, MG, 30421-169, Brazil
[4]Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR) - CSIC, Oviedo, 33011, Spain
[5]Departamento de Ciências Naturais e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, UEMG, Divinópolis, MG, 35501-170, Brazil
[6]Departamento de Química, CCE, Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, MG, 36570-900, Brazil

Anexo IV – Trabalhos apresentados em eventos científicos



ATESTADO

Atestamos para os devidos fins que o trabalho intitulado

EFEITO DO GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS SOBRE O MECANISMO E CAPACIDADE DE ADOSORÇÃO DE CORANTES AROMÁTICOS

com autoria de

JUSTINO, Danielle Diniz, ORTEGA, Paulo Fernando Ribeiro, TRIGUEIRO, João Paulo Campos, LAVALL, Rodrigo Lassarote, RAMÍREZ, Ricardo Santamaría

foi apresentado na modalidade de pôster no 8º Encontro do INCT Nanocarbono e no 2º Encontro da Rede 2D realizado na Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia, nos dias 17 a 19 de novembro de 2022.

Prof. Dr. Leandro Malard Moreira
Vice-cordenador do INCT em Nanomaterias de Carbono

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda
Coordenador da Rede 2D -Estudos e aplicações de Materiais 2D

Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta
Coordenador do INCT em Nanomaterias de Carbono

SUSTENTABILIDADE
O DESAFIO DA NOVA GERAÇÃO

34º ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

09 A 11 DE DEZEMBRO DE 2022 | BELO HORIZONTE - MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho 'Caracterização eletroquímica de materiais carbono derivados da biomassa incorporados com enxofre' (EQ-26), de autoria de F. Gandra, R. Filho, D. Justino, K. Santos, R. Silva, I. Gomes, V. Vaz, A. Marciano, M. Junior, G. Silva, P. Pinto, A. Teixeira, P. Ortega, J. Trigueiro, R. Lavall, foi apresentado na forma de pôster durante o XXXIV ERSBQ-MG, realizado no CAD I da UFMG, em Belo Horizonte-MG, no período de 09 a 12 de dezembro de 2022.

Heveline Silva
Presidente da Comissão Organizadora
Secretária Regional da SBQ-MG

Celso de Oliveira Rezende Jr.
Presidente da Comissão Científica
Vice-secretário Regional da SBQ-MG



SUSTENTABILIDADE
O DESAFIO DA NOVA GERAÇÃO

34º ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

09 A 11 DE DEZEMBRO DE 2022 | BELO HORIZONTE - MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho 'Estudo teórico-experimental do mecanismo de adsorção de corantes sobre óxidos de grafeno com diferentes graus de oxidação' (FQ-05), de autoria de Danielle D. Justino, Breno R. L. Galvão, Ricardo Santamaria, Márcio O. Alves e Paulo F. R. Ortega, foi apresentado na forma de pôster durante o XXXIV ERSBQ-MG, realizado no CAD I da UFMG, em Belo Horizonte-MG, no período de 09 a 12 de dezembro de 2022.

Heveline Silva
Presidente da Comissão Organizadora
Secretária Regional da SBQ-MG

Celso de Oliveira Rezende Jr.
Presidente da Comissão Científica
Vice-secretário Regional da SBQ-MG



INCT Nanocarbono

Rede 2D

FAPEMIG

11 a 13 de setembro de 2024 UFMG - Belo Horizonte/MG

9º ENCONTRO DO INCT NANOCARBONO

4º ENCONTRO DA REDE 2D

ATESTADO

Atestamos para os devidos fins que o trabalho intitulado

DESENVOLVIMENTO DE BUCKYPAPERS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E NANOTUBOS DE CARBONO DE MÚLTIPLAS PAREDES (MWCNT) PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE (LI-S)

com autoria de

Teixeira, Ludmila Querem; Queiroz, Lucas Nascimento; Medeiros, Felipe da Silva; Vieira Júnior, Mozair Cândido; Gandra, Fernanda Gabrielle, Justino, Danielle Diniz; Cardoso, Luan Teixeira; Silva, Rayane Cristian Ferreira; de Freitas Filho, Rubens Lucas; Santos, Keiliane Silva; Silva, Glaura Goulart; Teixeira, Ana Paula de Carvalho; Ortega, Paulo Fernando Ribeiro; Trigueiro, João Paulo Campos; Lavall, Rodrigo Lassarote

PÔSTER no 9º Encontro do INCT Nanocarbono e 4º Encontro da Rede 2D, realizado na Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte, nos dias 11 a 13 de setembro de 2024

Prof. Dr. Leandro Malard Moreira
Vice-coordenador do INCT Nanocarbono

Prof. Dr. Marcos A. Pimenta
Coordenador do INCT Nanocarbono

Prof. Dr. Bernardo R. A. Neves
Coordenador da Rede 2D

CNPq inct FAPEMIG UFMG

INCT Nanocarbono

Rede 2D

FAPEMIG

11 a 13 de setembro de 2024 UFMG - Belo Horizonte/MG

9º ENCONTRO DO INCT NANOCARBONO

4º ENCONTRO DA REDE 2D

ATESTADO

Atestamos para os devidos fins que o trabalho intitulado

AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO COM CO2 DE CARBONO MESOPOROSO PRODUZIDO COM BIOMASSA NO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE

com autoria de

Santos, Keiliane S. Dos; Filho, Rubens L. F.; Marciano, Aline C.; Gomes, Igor B.; Justino, Danielle D.; Gandra, Fernanda G.; Cardoso, Luan T.; Pereira, Sarah D.; Anunciação, Mariana G.; Oliveira, Lucas C. De; Silva, Rayane C. F.; Pinto, Paula S.; Ortega, Paulo F. R.; Trigueiro, João P. C.; Lavall, Rodrigo L.; Teixeira, Ana Paula C.; Silva, Glaura G..

foi apresentado na modalidade de PÔSTER no 9º Encontro do INCT Nanocarbono e no 4to Encontro da Rede 2D realizado na Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte, nos dias 11 a 13 de setembro de 2024.

Prof. Dr. Leandro Malard Moreira
Vice-coordenador do INCT Nanocarbono

Prof. Dr. Marcos A. Pimenta
Coordenador do INCT Nanocarbono

Prof. Dr. Bernardo R. A. Neves
Coordenador da Rede 2D

CNPq · Inct · CAPES · FAPEMIG · UFMG



36° ERSBQ-MG

ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

22 a 24 de Novembro de 2024

DIAMANTINA-MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL MEMBRANES BASED ON REDUCED GRAPHENE OXIDES/CARBON NANOTUBES FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES**, de autoria de *Danielle Diniz Justino, Fernanda Gabrielle Gandra, Rayane C. F. Silva, João Paulo Campos Trigueiro, Ana Paula Teixeira, Rodrigo Lassarote Lavall e Paulo Fernando Ribeiro Ortega*, foi apresentado na modalidade ***Apresentação oral***, durante o 36° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), promovido pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

Diamantina-MG, 24 de novembro de 2024.

Verifique o código de autenticidade 36998660.3123813.110159.6.833488195094595515238 em https://www.even3.com.br/documentos

Wallans Torres Pio dos Santos
Presidente da Comissão Organizadora

Lucas Franco Ferreira
Presidente da Comissão Científica

UFVJM | Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri



36° ERSBQ - MG
ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA
22 a 24 de Novembro de 2024
DIAMANTINA-MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **Desenvolvimento de Eletrólitos Poliméricos Géis Redox Ativos para Aplicação em Supercapacitores Empregando Eletrodos de Nanomateriais de Carbono**, de autoria de *Fábio Silmarovi Lopes Ferreira, Danielle Diniz Justino, Helio Ribeiro, Paulo Fernado Ribeiro Ortega, Rodrigo Lassarote Lavall e João Paulo Campos Trigueiro*, foi apresentado na modalidade ***Exposição de poster***, durante o 36° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), promovido pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

Diamantina-MG, 24 de novembro de 2024.

Verifique o código de autenticidade 36998660.3123813.105057.6.83348819509459512127 8 em https://www.even3.com.br/documentos

Wallans Torres Pio dos Santos
Presidente da Comissão Organizadora

Lucas Franco Ferreira
Presidente da Comissão Científica

UFVJM | Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri



36° ERSBQ - MG
ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA
22 a 24 de Novembro de 2024
DIAMANTINA-MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ELETRÓLITOS À BASE DE POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS) REDOX PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES SÓLIDOS**, de autoria de *Marcella Uxa Jacob Werneck Rocha, Danielle Diniz Justino, João Paulo Campos Trigueiro, Paulo Fernado Ribeiro Ortega e Rodrigo Lassarote Lavall*, foi apresentado na modalidade ***Exposição de poster***, durante o 36° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), promovido pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

Diamantina-MG, 24 de novembro de 2024.

Verifique o código de autenticidade 36998660.3123813.105065.6.83348819509459512182 8 em https://www.even3.com.br/documentos

Wallans Torres Pio dos Santos
Presidente da Comissão Organizadora

Lucas Franco Ferreira
Presidente da Comissão Científica

UFVJM | Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri



36° ERSBQ - MG
ENCONTRO REGIONAL DA
SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA
22 a 24 de Novembro de 2024
DIAMANTINA - MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE EMPREGANDO CATODO BASEADO EM CARBONO MESOPOROSO DERIVADO DE BIOMASSA**, de autoria de *Fernanda Gabrielle Gandra, Danielle Diniz Justino, Luan Teixeira Cardoso, Rayane C. F. Silva, RUBENS LUCAS DE FREITAS FILHO, Keiliane Silva dos Santos, Aline Capelão Marciano, Glaura Goulart Silva, Paula Sevenini, Ana Paula Teixeira, João Paulo Campos Trigueiro, Paulo Fernado Ribeiro Ortega e Rodrigo Lassarote Lavall*, foi apresentado na modalidade ***Apresentação oral***, durante o 36° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), promovido pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

Diamantina-MG, 24 de novembro de 2024.

Verifique o código de autenticidade 36998660.3123813.103003.6.83348819509459519198 em https://www.even3.com.br/documentos

Wallans Torres Pio dos Santos
Presidente da Comissão Organizadora

Lucas Franco Ferreira
Presidente da Comissão Científica

UFVJM | Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri



36° ERSBQ - MG
ENCONTRO REGIONAL DA
SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA
22 a 24 de Novembro de 2024
DIAMANTINA - MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **SOLVENT-FREE MESOPOROUS CARBON FROM TANNIN BIOMASS AS A SUPPORT FOR Li-S BATTERIES**, de autoria de *Keiliane Silva dos Santos, Rayane Cristian Ferreira Silva, Sarah David Pereira, Danielle Diniz Justino, Luan Teixeira Cardoso, Fernanda Gabrielle Gandra, João Paulo Campos Trigueiro, Paulo Fernado Ribeiro Ortega, Rodrigo Lassarote Lavall, Paula Sevenini, Glaura Goulart Silva e Ana Paula Teixeira*, foi apresentado na modalidade ***Exposição de poster***, durante o 36° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), promovido pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

Diamantina-MG, 24 de novembro de 2024.

Verifique o código de autenticidade 36998660.3123813.181333.6.83348819509459545998 em https://www.even3.com.br/documentos

Wallans Torres Pio dos Santos
Presidente da Comissão Organizadora

Lucas Franco Ferreira
Presidente da Comissão Científica

UFVJM | Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri