



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO E DO
COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

**MANAUS – AM
2015**

VALESKA SANTANA JEZINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO E DO
COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. LEANDRO APARECIDO POCRIFKA

**MANAUS – AM
2015**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

J59s Jezini, Valeska Santana
Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito óxido de ferro/grafeno para aplicação em supercapacitores. / Valeska Santana Jezini. 2015
103 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. supercapacitor. 2. óxido de ferro. 3. grafeno. 4. compósito. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

“Não posso dar a nenhum cientista de qualquer idade melhor conselho do que este: a intensidade da convicção de que uma hipótese é verdadeira não tem nenhuma relação com se é ou não verdadeira”.

Peter Medawar

AGRADECIMENTO

À minha família, amigos e ao meu amado namorado, Igor Medeiros, pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, pelos ensinamentos e oportunidades.

Aos colegas de laboratório e amigos do LEEN, pela parceria no trabalho, congressos, viagens e afins.

Ao Prof. Juliano Alves Bonacin, por me receber em seu laboratório por dois meses e por todos os ensinamentos e experiências adquiridas neste período.

À Pãmyla Layene dos Santos pela ajuda com as análises e pela acolhida em Campinas.

A todos os colegas do LNanoMol por me receberem tão bem e me fazerem sentir em casa em tão pouco tempo.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, onde fiz grande parte das análises.

À Querem Hapuque Felix Rebelo pela super ajuda com as interpretações dos dados e por todas as dicas valiosas.

Aos membros e professores do PPGCEM pelas aulas, oportunidades e conhecimentos adquiridos.

À FAPEAM pela bolsa concedida.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e pelas contribuições ao trabalho.

À UFAM pela estrutura e possibilidade de realização deste trabalho.

A Deus, que me concede forças para continuar nos momentos mais difíceis.

RESUMO

Capacitores eletroquímicos são dispositivos de armazenamento de energia que possuem alta densidade de potência e densidade de energia mais elevada que um capacitor convencional, eles podem ser utilizados em equipamentos portáteis como celulares e câmeras fotográficas. Os materiais geralmente utilizados nestes dispositivos são carbono, polímeros condutores e óxidos de metais de transição. Atualmente, o Fe_2O_3 vem ganhando destaque devido ao seu baixo custo, não toxicidade e fácil manipulação. Compósitos de óxidos de metais e materiais carbonáceos têm sido bastante estudados, visando reunir as propriedades destes dois materiais, formando um supercapacitor híbrido. Dentre os materiais carbonáceos, o grafeno recebe destaque principalmente devido a sua condutividade elétrica, área superficial e estabilidade química. Neste trabalho, o Fe_2O_3 foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e o óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers. Foi realizada a caracterização física do Fe_2O_3 , estudando o efeito da temperatura de calcinação sobre a estrutura e morfologia do óxido obtido pelo método dos precursores poliméricos, que mostrou a transição térmica entre as fases γ - Fe_2O_3 e α - Fe_2O_3 que ocorre entre 370 e 600 °C. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica e carga e descarga. As voltametrias mostraram o comportamento pseudocapacitivo do Fe_2O_3 . Os valores de capacitância específica foram calculados por carga e descarga e mostram que o óxido calcinado a 400 °C, que continha uma mistura de fases γ - Fe_2O_3 e α - Fe_2O_3 , obteve o maior valor. A caracterização física do óxido de grafeno reduzido obtido foi realizada para comprovar a oxidação da grafite e a redução do óxido de grafeno. Em seguida foi sintetizado o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ e realizada a sua caracterização física, mostrando o efeito sinérgico dos dois materiais juntos. As curvas de voltametria cíclica mostram que o compósito exibe um comportamento de supercapacitor híbrido, reunindo as características pseudocapacitivas do Fe_2O_3 com as características de um supercapacitor de dupla camada do grafeno. Os valores de capacitância específica foram calculados por carga e descarga e mostram que o Fe_2O_3 puro obteve maior valor que o compósito preparado neste trabalho. Entre os compósitos, o que continha 80% de Fe_2O_3 e 20% de rGO obteve a maior capacitância específica.

ABSTRACT

Electrochemical capacitors are energy storage devices that have high power density and higher energy density than a conventional capacitor, they are used in portable devices like cell phones and cameras. The materials used in these devices are carbon, conductive polymers and transition metal oxides. Currently, Fe_2O_3 is gaining prominence due to its low cost, non-toxicity, and easy handling. Composite metal oxides and carbonaceous materials have been extensively studied, because of the properties of these two materials, forming a hybrid supercapacitor. Among the carbonaceous materials, graphene gets prominence mainly because of the electrical conductivity, surface area and chemical stability. In this work, the Fe_2O_3 was synthesized by the polymeric precursor method and the graphene oxide was synthesized by the Hummers method. Physical characterization of Fe_2O_3 was performed by studying the calcination temperature effect on the structure and morphology of the oxide obtained by the polymeric precursors method which showed thermal transition between the γ - Fe_2O_3 and α - Fe_2O_3 phases that occurs between 370 and 600 °C. The electrochemical characterization was performed by cycle voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The cycle voltammetry showed pseudocapacitor behavior of Fe_2O_3 . The specific capacitance values were calculated for charge/discharge and showed that the oxide calcined at 400 °C obtained the highest value. The physical characterization of the reduced graphene oxide obtained was conducted to demonstrate the oxidation of the graphite and reducing the graphene oxide. Then the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ composite was synthesized and held their physical characterization, showing the synergistic effect of the two materials together. The cyclic voltammetry curves show that the composite exhibits a hybrid supercapacitor behavior, joining the pseudocapacitor characteristics of Fe_2O_3 with the graphene characteristics of electrochemical double layer capacitor. The specific capacitance values were calculated for charge/discharge and show that pure Fe_2O_3 obtained value greater than the composite synthesized in this work. Among the composites, which contained 80% Fe_2O_3 and 20% rGO had the highest specific capacitance.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema ilustrativo do processo de acumulação de cargas em um capacitor de placas paralelas..... | 4 |
| Figura 2: Esquema ilustrativo dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio..... | 6 |
| Figura 3: Diagrama de Ragone para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Gráfico de densidade de potência \times densidade de energia..... | 7 |
| Figura 4: Representação de um capacitor eletroquímico de dupla camada..... | 8 |
| Figura 5: Valores de capacitância específica encontrados na literatura para diversos filmes finos de óxidos de metais de transição..... | 9 |
| Figura 6: Célula unitária hexagonal da hematita. As esferas azuis representam os átomos de Fe e as esferas vermelhas representam os átomos de O..... | 11 |
| Figura 7: Esquema ilustrativo sobre as bandas de energia dos sólidos..... | 12 |
| Figura 8: Estrutura cristalina da maghemita (γ - Fe_2O_3)..... | 13 |
| Figura 9: Mecanismo de síntese do método de Pechini..... | 14 |
| Figura 10: Estrutura do grafeno..... | 17 |
| Figura 11: Esquema ilustrativo do método de Hummers para a esfoliação da grafite..... | 18 |
| Figura 12: Fluxograma das etapas do método de Pechini para obtenção de óxidos..... | 22 |
| Figura 13: Esquema ilustrativo da preparação de um eletrodo de trabalho..... | 25 |
| Figuras 14: Óxidos de ferro obtidos pelo método dos precursores poliméricos, calcinados a 400, 600 e 800 °C..... | 27 |
| Figura 15: Curvas TG – DTA da amostra calcinada a 400 °C..... | 28 |
| Figura 16: Curvas TG – DTA da amostra calcinada a 600 °C..... | 29 |
| Figura 17: Curvas TG – DTA da amostra calcinada a 800 °C..... | 30 |
| Figura 18: Espectros de infravermelho obtidos para os óxidos de ferro sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 400, 600 e 800 °C..... | 31 |
| Figura 19: DRX dos óxidos sintetizados pelo método de Pechini comparados com o padrão para a fase α - Fe_2O_3 e γ - Fe_2O_3 | 33 |
| Figura 20: DRX das amostras calcinadas a 400 °C por 2h, 6h e 12h comparados com o padrão para a fase α - Fe_2O_3 e γ - Fe_2O_3 | 34 |
| Figura 21: Padrão de DRX experimental e simulado (sobrepostos) para a amostra calcinada a 800 °C. A curva de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e simulados..... | 36 |

| | |
|--|----|
| Figura 22: Padrão de DRX experimental e simulado (sobrepostos) para a amostra calcinada a 600 °C. A curva de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e simulados..... | 37 |
| Figura 23: Padrão de DRX experimental e simulado (sobrepostos) para a amostra calcinada a 400 °C. A curva de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e simulados..... | 38 |
| Figura 24: Gráfico da relação Volume de rede x Temperatura de calcinação para o $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 39 |
| Figura 25: Difratoograma das amostras 600 e 800 sobrepostos, com a identificação dos índices de Miller referentes aos planos cristalográficos da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 41 |
| Figura 26: Difratoograma da amostra 400 com a identificação dos índices de Miller referentes aos planos cristalográficos das fases $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (em vermelho) e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (em preto)..... | 43 |
| Figura 27: Gráfico da relação Tamanho de cristalito x Temperatura de calcinação dos óxidos de ferro sintetizados, onde o ponto em vermelho representa o $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e o preto representa o $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 44 |
| Figura 28: Microscopia Raman da amostra 400..... | 45 |
| Figura 29: Espectro Raman da amostra 400 na região cinza e padrão Ruff correspondente (R050300). Na figura estão indicados os modos vibracionais correspondentes..... | 46 |
| Figura 30: Espectro Raman obtido para a amostra 400 na região vermelha e padrão de Fe_2O_3 obtido no banco de dados Ruff (R070240.2)..... | 48 |
| Figura 31: Microscopia Raman da amostra 600..... | 49 |
| Figura 32: Espectros Raman obtidos para a amostra 600 na região cinza e na região vermelha..... | 50 |
| Figura 33: Microscopia Raman da amostra 800..... | 51 |
| Figura 34: Espectros Raman obtidos para a amostra 800 nas regiões A e B..... | 51 |
| Figura 35: MEV do Fe_2O_3 calcinado a 400 °C..... | 52 |
| Figura 36: MEV do Fe_2O_3 calcinado a 600 °C..... | 53 |
| Figura 37: MEV do Fe_2O_3 calcinado a 800 °C..... | 53 |
| Figura 38: Curvas de reflectância difusa obtidas para amostras de Fe_2O_3 calcinadas a 400, 600 e 800 °C..... | 54 |
| Figura 39: Análise de Kubelka – Munk para a amostra 400. (a) K vs. λ (b) f (hv) vs. hv..... | 55 |
| Figura 40: Análise de Kubelka – Munk para a amostra 600. (a) K vs. λ (b) f (hv) vs. hv..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 41: Análise de Kubelka – Munk para a amostra 800. (a) K vs. λ (b) $f(h\nu)$ vs. $h\nu$ | 56 |
| Figura 42: Voltamogramas cíclicos obtidos para o óxido calcinado a 400 °C..... | 58 |
| Figura 43: Voltamogramas cíclicos obtidos para o óxido calcinado a 600 °C..... | 59 |
| Figura 44: Voltamogramas cíclicos obtidos para o óxido calcinado a 800 °C..... | 59 |
| Figura 45: Curvas de carga e descarga obtidas para o óxido calcinado a 400 °C..... | 60 |
| Figura 46: Curvas de carga e descarga obtidas para o óxido calcinado a 600 °C..... | 62 |
| Figura 47: Curvas de carga e descarga obtidas para o óxido calcinado a 800 °C..... | 63 |
| Figura 48: Imagem do GO e rGO obtidos pelo método de Hummers..... | 64 |
| Figura 49: Difratoograma de raios X dos materiais grafite, GO e rGO..... | 65 |
| Figura 50: Espectros eletrônicos do GO e rGO..... | 66 |
| Figura 51: Espectro Raman da grafite..... | 67 |
| Figura 52: Espectro Raman do óxido de grafeno..... | 68 |
| Figura 53: Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido..... | 69 |
| Figura 54: Espectro vibracional na região do infravermelho do GO..... | 70 |
| Figura 55: Espectro vibracional na região do infravermelho do rGO..... | 70 |
| Figura 56: Espectro Raman do compósito Fe ₂ O ₃ 800/rGO (50:50)..... | 72 |
| Figura 57: Espectro Raman do compósito Fe ₂ O ₃ 600/rGO (50:50)..... | 73 |
| Figura 58: Espectro Raman do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (50:50)..... | 74 |
| Figura 59: Difratoogramas de raios X dos compósitos Fe ₂ O ₃ 800/rGO nas proporções de (20:80; 50:50; 80:20), com os respectivos índices de Miller referentes à fase α – Fe ₂ O ₃ | 75 |
| Figura 60: Difratoogramas de raios X dos compósitos Fe ₂ O ₃ 600/rGO nas proporções de (20:80; 50:50; 80:20), com os respectivos índices de Miller referentes à fase α – Fe ₂ O ₃ | 76 |
| Figura 61: Difratoogramas de raios X dos compósitos Fe ₂ O ₃ 400/rGO nas proporções de (20:80; 50:50; 80:20), com os índices de Miller referentes à fase α - Fe ₂ O ₃ (em vermelho) e γ - Fe ₂ O ₃ (em preto)..... | 78 |
| Figura 62: Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho dos compósitos Fe ₂ O ₃ 800/rGO (80:20; 50:50; 20:80)..... | 80 |
| Figura 63: Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho dos compósitos Fe ₂ O ₃ 600/rGO (80:20; 50:50; 20:80)..... | 82 |
| Figura 64: Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho dos compósitos Fe ₂ O ₃ 400/rGO (80:20; 50:50; 20:80)..... | 83 |
| Figura 65: Voltamogramas Cíclicos do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (80:20)..... | 85 |
| Figura 66: Voltamogramas Cíclicos do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (50:50)..... | 86 |

| | |
|--|----|
| Figura 67: Voltamogramas Cíclicos do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (20:80)..... | 87 |
| Figura 68: Curvas de carga e descarga obtidas para o compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (80:20)..... | 88 |
| Figura 69: Curvas de carga e descarga obtidas para o compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (50:50)..... | 89 |
| Figura 70: Curvas de carga e descarga obtidas para o compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (20:80)..... | 90 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela I: Relação de óxidos, hidróxidos e óxido – hidróxidos de ferro..... | 10 |
| Tabela II: Atribuições das bandas identificadas nos espectros no infravermelho dos óxidos de ferro calcinados a 400, 600 e 800 °C..... | 32 |
| Tabela III: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase α – Fe ₂ O ₃ da amostra calcinada a 800 °C..... | 36 |
| Tabela IV: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase α – Fe ₂ O ₃ da amostra calcinada a 600 °C..... | 37 |
| Tabela V: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase α – Fe ₂ O ₃ da amostra calcinada a 400 °C..... | 38 |
| Tabela VI: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase γ – Fe ₂ O ₃ da amostra calcinada a 400 °C..... | 39 |
| Tabela VII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do α – Fe ₂ O ₃ calcinado a 800 °C pela Equação de Scherrer..... | 41 |
| Tabela VIII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do α – Fe ₂ O ₃ calcinado a 600 °C pela Equação de Scherrer..... | 42 |
| Tabela IX: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do α – Fe ₂ O ₃ calcinado a 400 °C pela Equação de Scherrer..... | 43 |
| Tabela X: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do γ – Fe ₂ O ₃ calcinado a 400 °C pela Equação de Scherrer..... | 44 |
| Tabela XI: Bandas encontradas no espectro da amostra 400 na região cinza e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman..... | 47 |
| Tabela XII: Bandas encontradas no espectro da amostra 400 na região vermelha e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman..... | 48 |
| Tabela XIII: Bandas encontradas nos espectros da amostra 600 nas duas regiões e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman..... | 50 |
| Tabela XIV: Bandas encontradas nos espectros da amostra 800 nas regiões A e B e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman..... | 52 |
| Tabela XV: Valores de band gap calculados para os óxidos de ferro pela teoria de Kubelka - Munk..... | 56 |
| Tabela XVI: Valores de capacitância específica do óxido calcinado a 400 °C para diferentes densidades de corrente..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Tabela XVII: Valores de capacitância específica do óxido calcinado a 600 °C para diferentes densidades de corrente..... | 62 |
| Tabela XVIII: Valores de capacitância específica do óxido calcinado a 800 °C para diferentes densidades de corrente..... | 63 |
| Tabela XIX: Atribuições das bandas de infravermelho do GO e rGO..... | 71 |
| Tabela XX: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase α – Fe ₂ O ₃ no compósito Fe ₂ O ₃ 800/rGO..... | 76 |
| Tabela XXI: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase α – Fe ₂ O ₃ no compósito Fe ₂ O ₃ 600/rGO..... | 77 |
| Tabela XXII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase α – Fe ₂ O ₃ no compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO..... | 79 |
| Tabela XXIII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase γ – Fe ₂ O ₃ no compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO..... | 79 |
| Tabela XXV: Atribuição das bandas de infravermelho dos compósitos Fe ₂ O ₃ 800/rGO (80:20; 50:50; 20:80)..... | 81 |
| Tabela XXV: Atribuição das bandas de infravermelho dos compósitos Fe ₂ O ₃ 600/rGO (80:20; 50:50; 20:80)..... | 82 |
| Tabela XXVI: Atribuição das bandas de infravermelho dos compósitos Fe ₂ O ₃ 400/rGO (80:20; 50:50; 20:80)..... | 84 |
| Tabela XXVII: Valores de capacitância específica do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (80:20) para diferentes densidades de corrente..... | 88 |
| Tabela XXVIII: Valores de capacitância específica do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (50:50) para diferentes densidades de corrente..... | 89 |
| Tabela XXIX: Valores de capacitância específica do compósito Fe ₂ O ₃ 400/rGO (20:80) para diferentes densidades de corrente..... | 90 |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 3 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 4 |
| 2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA | 4 |
| 2.2 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS | 7 |
| 2.3 ÓXIDO DE FERRO | 10 |
| 2.3.1 Hematita (α - Fe_2O_3)..... | 10 |
| 2.3.2 Maghemita (γ - Fe_2O_3)..... | 13 |
| 2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS | 14 |
| 2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DO Fe_2O_3 VISANDO DIFERENTES APLICAÇÕES | 15 |
| 2.6 GRAFENO | 17 |
| 2.7. COMPÓSITO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ APLICADO A SISTEMAS ELETROQUÍMICOS | 18 |
| 3. OBJETIVOS | 20 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL | 20 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 20 |
| 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 21 |
| 4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS | 21 |
| 4.1.1 Síntese do óxido de ferro..... | 21 |
| 4.1.2 Síntese do óxido de grafeno (GO) | 22 |
| 4.1.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)..... | 23 |
| 4.1.4 Síntese do composto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ | 23 |
| 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 23 |
| 4.2.1 Difratomia de Raios X..... | 23 |
| 4.2.2 Análises Térmicas..... | 23 |
| 4.2.3 Espectroscopia Raman..... | 24 |
| 4.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho | 24 |
| 4.2.5 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV – Visível | 24 |
| 4.2.6 Reflectância Difusa..... | 24 |
| 4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura | 24 |
| 4.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS..... | 25 |
| 4.3.1 Preparação dos eletrodos de trabalho | 25 |
| 4.3.2 Voltametria Cíclica | 26 |
| 4.3.3 Carga e Descarga..... | 26 |

| | |
|---|-----|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO | 27 |
| 5.1.1 Análises Térmicas (TG e DTA) | 27 |
| 4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR) | 30 |
| 4.1.3 Difractometria de Raios X (DRX) | 32 |
| 4.1.4 Espectroscopia Raman | 45 |
| 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura | 52 |
| 4.1.6 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV – Visível | 54 |
| 4.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ÓXIDOS DE FERRO | 57 |
| 4.2.1 Voltametria Cíclica | 57 |
| 4.2.2 Carga e Descarga | 60 |
| 4.3 COMPÓSITO Fe ₂ O ₃ /rGO | 64 |
| 4.3.1 Síntese do rGO pelo método de Hummers | 64 |
| 4.3.2 Caracterização do Compósito Fe₂O₃ – rGO | 71 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPÓSITO Fe ₂ O ₃ /rGO | 84 |
| 4.4.1. Voltametria Cíclica | 85 |
| 4.4.2 Carga e Descarga | 87 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 92 |
| 6. PERSPECTIVAS | 94 |
| REFERÊNCIAS | 101 |

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica tem se tornado um dos principais problemas da sociedade moderna. A energia é um recurso indispensável para a vida dos seres humanos e a sustentabilidade no suprimento deste recurso é um dos maiores desafios do mundo atual, não apenas na questão das grandes hidrelétricas ou grandes redes de distribuição de energia, mas também com relação à energia elétrica produzida por pequenos dispositivos que acionam equipamentos portáteis. Com o crescente esgotamento dos recursos naturais e a crescente demanda por novas fontes de energias renováveis, faz-se necessário o desenvolvimento de novos materiais para sistemas de armazenamento de energia mais eficazes que os disponíveis atualmente ^{[1][2]}.

Os capacitores eletroquímicos são dispositivos bastante promissores que armazenam e liberam energia rapidamente. Eles são ideais para equipamentos portáteis como celulares, câmeras fotográficas e lap tops. Esta tecnologia é indicada para sistemas que requerem um ciclo de carga curto, como os freios de veículos elétricos. Entre outras aplicações, eles podem desempenhar o importante papel de complementar as funções de armazenamento de energia de baterias e células a combustível, fornecendo apoio contra falhas de energia. Dentre suas várias vantagens, destacam-se a alta capacidade de potência, alta ciclabilidade, estabilidade térmica, alta área superficial e resistência à corrosão ^{[3][4]}.

Nestes dispositivos são utilizados materiais como carbono, polímeros condutores e óxidos de metais de transição ^{[1][4]}. Dentre os óxidos, a hematita é um grande alvo de pesquisas na área de dispositivos de armazenamento de energia, devido ao seu excelente custo-benefício por ser um material abundante na natureza e facilmente sintetizado em laboratório ^[3].

O grafeno tem sido foco de muitas pesquisas devido às suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Os compósitos de grafeno e óxidos de metais são elaborados com o objetivo de melhorar as propriedades destes materiais em comparação com os resultados obtidos quando analisamos estes materiais individualmente ^[3].

Neste contexto, esta dissertação tem o objetivo de estudar a síntese de nanopartículas de Fe_2O_3 pelo método dos precursores poliméricos, analisando o efeito causado pela temperatura de calcinação utilizada nesta síntese sobre a estrutura e morfologia dos materiais obtidos. Além disso, também se propõe a verificar o efeito sinérgico destes materiais em um compósito com óxido de grafeno reduzido elaborado de maneira simples e com baixo custo.

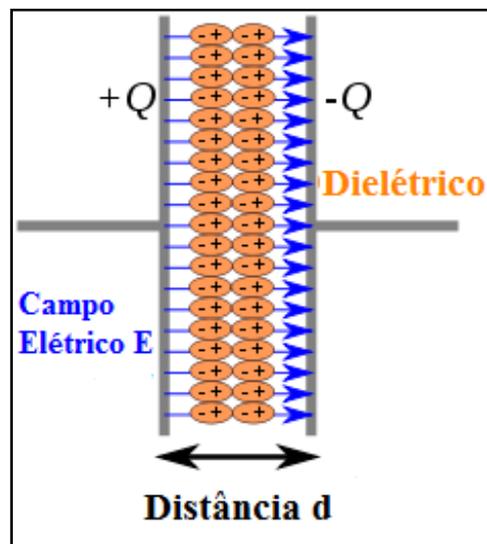
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os dispositivos de conversão e armazenamento de energia mais utilizados atualmente são os capacitores, as baterias e células a combustível ^[4]. Primeiramente, veremos o conceito de um capacitor convencional.

Os capacitores convencionais são dispositivos constituídos de dois elementos condutores, comumente alumínio ou cobre, separados por um material dielétrico que podem ser materiais poliméricos ou cerâmicos. Quando submetido a uma diferença de potencial, este dispositivo acumula cargas elétricas de forma eletrostática, armazenando energia em um campo elétrico, como mostra a Figura 1. A capacitância é dada pela relação matemática entre a carga (Q) acumulada e a diferença de potencial (V) adquirido. A unidade de capacitância é denominada Farad (F) em homenagem ao cientista britânico Michael Faraday^[4].

Figura 1: Esquema ilustrativo do processo de acumulação de cargas em um capacitor de placas paralelas.



Fonte: ultracapacitor.net (com adaptações)^[5].

Os capacitores são dispositivos de armazenamento de energia indispensáveis para a maioria dos equipamentos eletrônicos e instalações elétricas. Eles se diferenciam das baterias, pois têm uma alta densidade de potência e baixa densidade de energia. Assim, eles carregam e

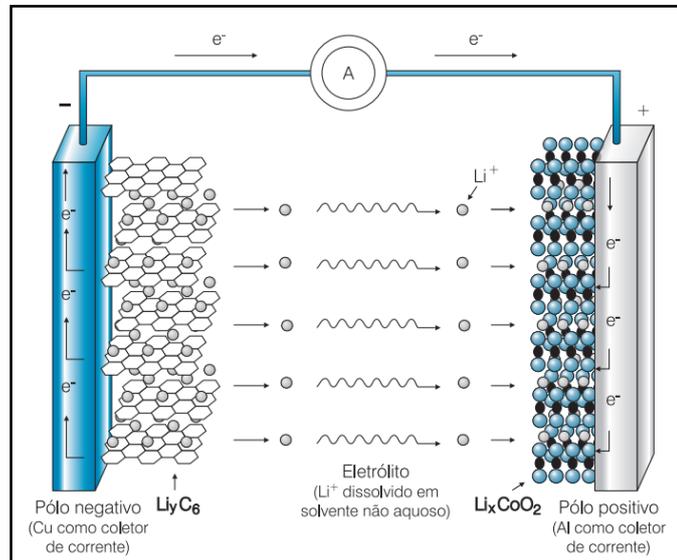
descarregam rapidamente uma pequena quantidade de energia acumulada. Eles são usados nas máquinas fotográficas, armazenando cargas para o flash e em quase todos os dispositivos eletrônicos nas fontes de alimentação, nas placas mãe e em vários outros componentes. A sua principal função é estabilizar a corrente elétrica, evitando que variações possam danificar algum dispositivo em casos de corte de alimentação elétrica, por exemplo^[6].

Já as pilhas e baterias são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica por meio de reações de oxirredução, que ocorrem quando uma espécie química perde elétrons, sofrendo oxidação, enquanto outra espécie química ganha elétrons, reduzindo-se. Esta perda e ganho de elétrons é simultânea, havendo transferência de elétrons de uma espécie para outra, formando assim uma corrente elétrica. Energia química é a energia potencial resultante da configuração estrutural dos átomos e moléculas, ela é modificada quando uma reação química acontece^[7].

As baterias e os capacitores eletroquímicos são as mais eficazes tecnologias para armazenamento e conversão de energia eletroquímica em energia elétrica. Um sistema eletroquímico simples é constituído de dois eletrodos, chamados de condutores eletrônicos, e um eletrólito (condutor iônico) e recebe a denominação de célula unitária. No ânodo ocorre uma reação de oxidação, enquanto no cátodo ocorre uma reação de redução. O eletrólito participa no processo global fundamentalmente no transporte da carga elétrica no interior do sistema^{[2][8]}.

As baterias de íon lítio são as mais utilizadas atualmente em equipamentos eletrônicos portáteis como celulares e laptops. Como ilustra a Figura 2, o funcionamento desta bateria é descrito pela difusão de íons de lítio através da rede cristalina do catodo e do anodo, realizando o processo chamado de intercalação iônica. Durante o processo de descarga, os íons lítio migram do interior do material que compõe o anodo até o material do catodo e os elétrons movem-se através do circuito externo. O material mais utilizado no anodo é a grafite e no catodo geralmente são utilizados óxidos como LiCoO_2 , LiNiO_2 e LiMnO_2 . Como eletrólito é utilizada uma mistura de solventes orgânicos apróticos e sais de lítio^[7].

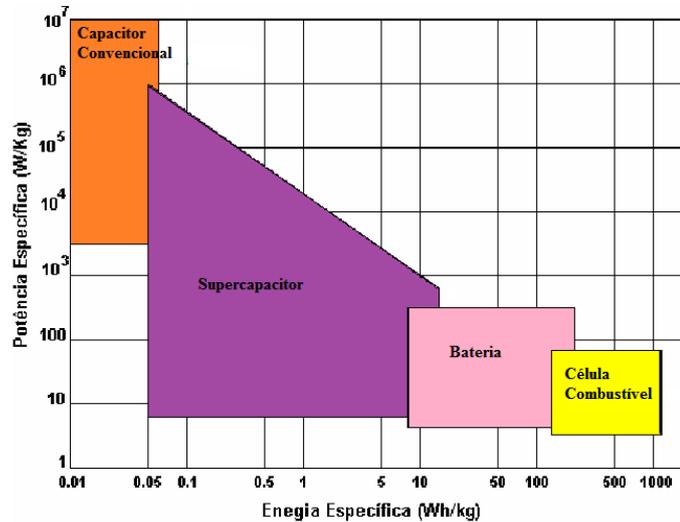
Figura 2: Esquema ilustrativo dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio.



Fonte: Bocchi et al., 2000^[7].

O gráfico de Ragone (Figura 3) apresenta a relação de densidade de potência \times densidade de energia dos principais dispositivos de armazenamento de energia. Ele mostra que o capacitor convencional possui alta potência, mas armazena uma densidade de energia baixa, o contrário acontece para as baterias e as células combustíveis. Enquanto isso, os capacitores eletroquímicos ganham destaque devido à sua alta densidade de potência, longo ciclo de vida e porque o seu gap de energia e potência se encontra entre os tradicionais capacitores dielétricos e as baterias. Devido a todas essas características, eles são chamados de supercapacitores. A primeira patente de um supercapacitor é datada de 1957, porém este tipo de dispositivo só ganhou mais atenção a partir dos anos 90, depois do surgimento dos veículos elétricos híbridos ^[6].

Figura 3: Diagrama de Ragone para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Gráfico de densidade de potência \times densidade de energia.



Fonte: Kotz e Carlen, 2000 (com adaptações) ^[9].

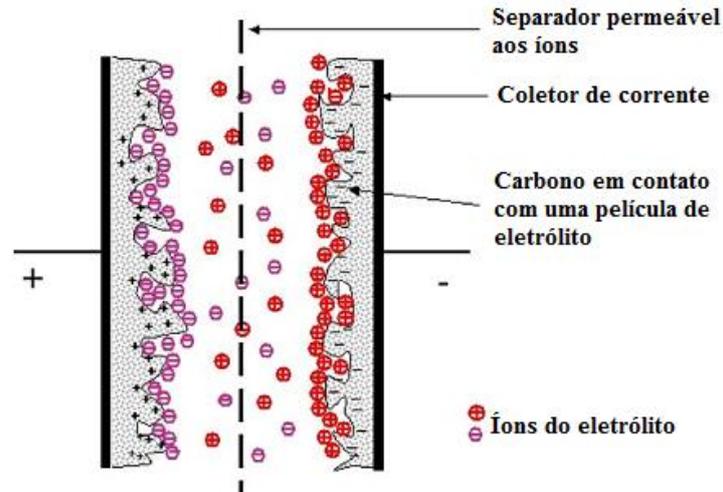
2.2 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Os capacitores eletroquímicos armazenam mais energia por unidade de massa ou volume que um capacitor convencional, pois a separação de cargas acontece através da dupla camada elétrica, que constitui a interface entre o eletrodo e o eletrólito adjacente. Além disso, o aumento no armazenamento de carga se deve à área superficial estendida do eletrodo, criada pelo grande número de poros do material. Outra importante característica dos supercapacitores é a reversibilidade e longo ciclo de vida; segundo Lokhande et al., 2011^[10], estes dispositivos podem alcançar um ciclo de vida de mais de 500.000 ciclos. Os capacitores eletroquímicos se dividem em três tipos: os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLC), os pseudocapacitores (capacitores Faradaicos) e os capacitores eletroquímicos híbridos, que reúnem as características dos dois ^{[3][4][10][11]}.

O EDLC possui processo de armazenamento de carga parecido com os capacitores convencionais, pois o material do eletrodo não é eletroquimicamente ativo, como por exemplo as partículas de carbono; ou seja, não acontecem reações químicas durante o processo de carga e descarga, apenas uma acumulação física de carga na interface eletrodo/eletrólito, como ilustra a Figura 4. Durante o processo de carga, os elétrons viajam do eletrodo negativo para o eletrodo

positivo. Dentro do eletrólito, os cátions se movem para o eletrodo negativo e os ânions para o positivo. No processo de descarga acontece o inverso ^{[11][12]}.

Figura 4: Representação de um capacitor eletroquímico de dupla camada.



Fonte: Pandolfo e Hollenkamp, 2006 (com adaptações)^[12].

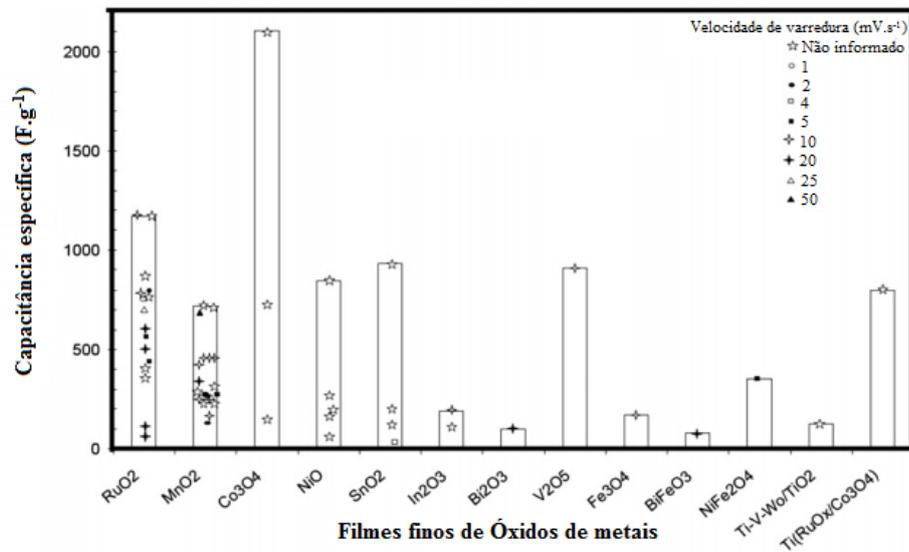
Nos pseudocapacitores, também conhecidos como supercapacitores redox, a transferência de carga ocorre por reações Faradaicas reversíveis. O prefixo pseudo é usado porque a capacitância não é eletrostática. Este dispositivo apresenta comportamento semelhante ao das baterias ^[14]. Segundo Li et al., 2014^[3], os materiais ativos de pseudocapacitores geralmente exibem uma capacitância específica maior que os materiais do EDLC.

Quando um potencial é aplicado sobre um supercapacitor Faradaico, rápidas e reversíveis reações Faradaicas (reações de redução) acontecem envolvendo a passagem de carga através da dupla camada, similar aos processos de carga e descarga que acontecem nas baterias, resultando numa corrente faradaica que atravessa o supercapacitor. Os materiais mais investigados pelas suas características pseudocapacitivas são os polímeros condutores^[14] e os óxidos de metais de transição como RuO_2 ^[4], MnO_2 ^[15], Co_3O_4 ^[16] e Fe_2O_3 ^[17].

Quando se trabalha com óxidos, geralmente os materiais ativos são fabricados em escala nanométrica, com o objetivo de aumentar a área superficial do material, facilitando o contato do eletrodo com o eletrólito. Outro material que geralmente é adicionado ao eletrodo para aumentar a sua área superficial e porosidade é o Carbono, assim o material ativo fica disperso em uma matriz porosa de carbono. O valor da capacitância, em Farad, está intimamente relacionado com a porosidade do material e área superficial do eletrodo ^{[18][19]}.

A Figura 5 apresenta um levantamento da capacitância específica encontrada em alguns trabalhos para diversos filmes finos de óxidos de metais de transição, feito por Lokhande et al., 2011^[10]. O gráfico indica também as velocidades de varredura utilizadas nas medidas de voltametria cíclica dos trabalhos pesquisados. Os maiores valores de capacitância específica foram encontrados para o Co_3O_4 e o RuO_2 .

Figura 5: Valores de capacitância específica encontrados na literatura para diversos filmes finos de óxidos de metais de transição.



Fonte: Lokhande et a., 2011 (com adaptações)^[10].

Por muito tempo, o óxido de rutênio (RuO_2) foi o material mais estudado devido aos excelentes resultados de capacitância alcançados, porém o seu alto custo levou os pesquisadores a buscarem outros óxidos mais acessíveis para substituí-lo. Entre estes materiais alternativos, os óxidos de ferro possuem bastante destaque devido ao seu baixo custo, em especial a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por ser um dos minérios mais abundantes do planeta^[11].

O Fe_2O_3 é um grande alvo de pesquisas na área de dispositivos de armazenamento de energia, principalmente como alternativa para ânodo de baterias de íon Li e capacitores eletroquímicos, por ser um interessante material semicondutor de baixo custo, alta resistência à corrosão, abundante na natureza, de fácil manipulação e não tóxico^{[20][21]}.

2.3 ÓXIDO DE FERRO

Os óxidos de ferro são compostos abundantes na crosta terrestre, podem ser facilmente encontrados na natureza e sintetizados em laboratório. Existem 16 tipos diferentes de óxidos, hidróxidos e óxido – hidróxidos de ferro, como mostra a Tabela I. Neste trabalho, foi utilizado o óxido Fe_2O_3 nas fases α e γ , respectivamente hematita e maghemita.

Tabela I: Relação de óxidos, hidróxidos e óxido – hidróxidos de ferro.

| Óxido – hidróxidos e Hidróxidos | Óxidos |
|--|---|
| $\alpha - \text{FeOOH}$ | $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\beta - \text{FeOOH}$ | $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\gamma - \text{FeOOH}$ | $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\delta - \text{FeOOH}$ | $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4)$ |
| $\delta' - \text{FeOOH}$ | FeO |
| FeOOH a alta pressão | |
| $\text{Fe}_5\text{HO}_8. 4\text{H}_2\text{O}$ | |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | |
| $\text{Fe}^{\text{III}}_x \text{Fe}^{\text{II}}_y (\text{OH})_{3x+2y-z} (\text{A}^-)_z; \text{A}^- = \text{Cl}^-; 1/2\text{SO}_4^{2-}$ | |

Fonte: Cornell e Schwertmann, 2003^[22].

2.3.1 Hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

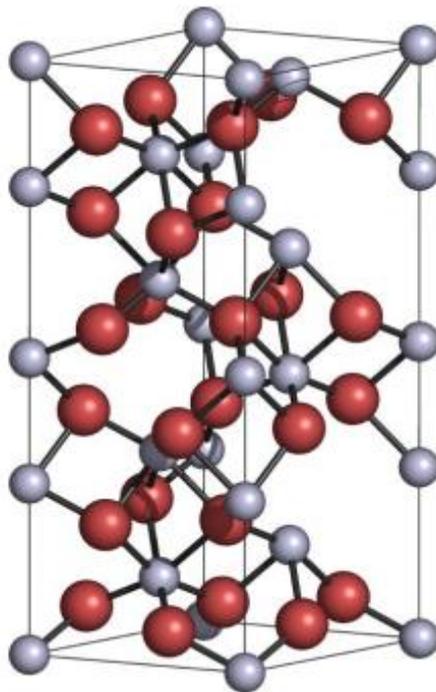
A hematita é o principal minério de ferro de ocorrência natural, quando pura sua composição química é aproximadamente 69,94 % de Fe e 30,06% de O. Além da abundância na natureza, este óxido pode ser facilmente obtido em laboratório pelos seguintes métodos^{[22][23]}:

- oxidação do ferro a temperaturas elevadas;
- oxidação da magnetita a temperaturas moderadas;

- aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou de nitrato férrico, mantendo-se baixo o valor de pH e a temperatura elevada;
- transformação lenta da espécie amorfa $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- inversão da maghemita a altas temperaturas;
- desidratação de minerais hidratados, tais como a goetita ($\alpha - \text{FeOOH}$).

Este mineral apresenta coloração entre o preto e o cinza ou marrom avermelhado, sempre com traço vermelho sangue, vem daí o seu nome derivado do grego “hemos”, que significa sangue. Sua densidade apresenta valores em torno de $5,3 \text{ g/cm}^3$. A hematita possui célula unitária hexagonal, com parâmetros de rede $a = b = 5,0317 \text{ \AA}$, $c = 13,737 \text{ \AA}$ e número de coordenação 6 ^[22]. Formada por pares de FeO_6 octaédricos ligados, os íons Fe^{III} ocupam dois terços dos sítios octaédricos com íons O^{2-} em um arranjo de empacotamento hexagonal compacto (hcp), como mostra a Figura 6.

Figura 6: Célula unitária hexagonal da hematita. As esferas azuis representam os átomos de Fe e as esferas vermelhas representam os átomos de O.



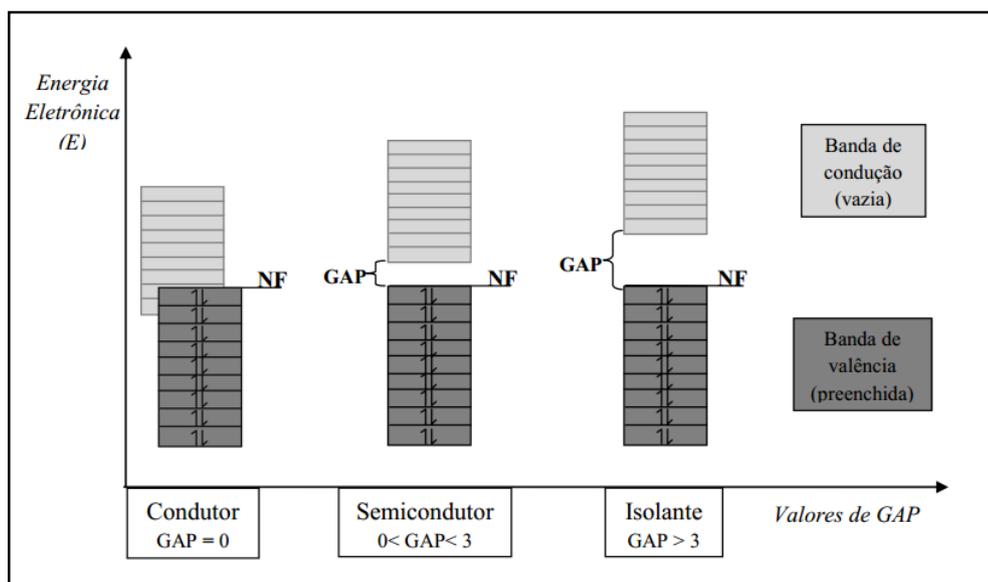
Fonte: Rollmann et al., 2004 ^[24].

A hematita apresenta uma alta anisotropia em sua condutividade. Isto ocorre porque o movimento de elétrons entre duas camadas vizinhas é proibido devido ao spin, pela regra de Hund. O movimento de elétrons pode ocorrer no interior de uma dupla camada através da mudança de valência $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ e a condutividade no plano basal (001), direção [110] pode alcançar valores de até quatro ordens de grandeza maiores que os planos perpendiculares a ele^[23].

Este material se comporta como um semiconductor intrínseco (que não precisa de dopagem) do tipo n (devido ao excesso de íons Fe^{+3}), a banda de valência e a banda de condução são determinadas por esses íons ^{[25][26]}.

Quando o sólido se encontra no estado fundamental e a uma temperatura de 0 K, nos semicondutores a banda de valência está totalmente preenchida e a banda de condução está totalmente desocupada, funcionando assim como isolante, com todos os elétrons ocupando os estados de menor energia, o nível máximo ocupado é chamado de Nível de Fermi ^[27]. Porém, os elétrons podem ser excitados termicamente ou por meio de radiação para a banda de condução, deixando lacunas na banda de valência. Nos semicondutores, o intervalo de energia da banda proibida (band gap) se encontra entre 0 e 3 eV. A Figura 7 mostra um esquema que ilustra o nível de Fermi, a banda de condução e o band gap. O valor de band gap da hematita varia em torno de 1,9 a 2,3 eV, dependendo do modo de preparação e da cristalinidade ^[22].

Figura 7: Esquema ilustrativo sobre as bandas de energia dos sólidos.



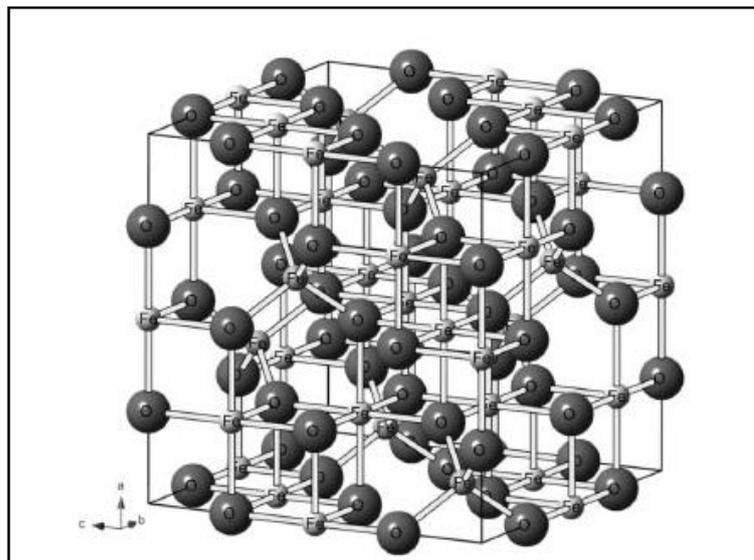
Fonte: Maria, 2010 ^[28].

Outro semiconductor de mesma fórmula química da hematita, mas com estrutura similar à magnetita (Fe_3O_4) é o $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, chamado de maghemita.

2.3.2 Maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita é o equivalente oxidado da magnetita. Ela apresenta estrutura cúbica do espinélio invertido (Figura 8). Cada célula unitária cúbica da maghemita é composta, em média, de 32 íons O^{2-} ; 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias. Os cátions Fe^{3+} se distribuem em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos, as vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos ^[22].

Figura 8: Estrutura cristalina da maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$).



Fonte: Jesus, 2014 ^[29].

Assim como a magnetita, a maghemita exibe comportamento ferrimagnético; porém a maghemita tem uma magnetização de saturação levemente menor comparada à magnetita. A vantagem da maghemita é a sua alta estabilidade química e a sua biocompatibilidade, por isso ela é usada em uma variedade de aplicações biomédicas e tecnológicas ^[30].

Quanto às propriedades semicondutoras, a maghemita apresenta um valor de band gap em torno de 2 eV. Ela é termicamente instável e inverte para a estrutura da hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) quando aquecida no vácuo ou no ar a temperaturas entre 370 e 600 °C ^[22].

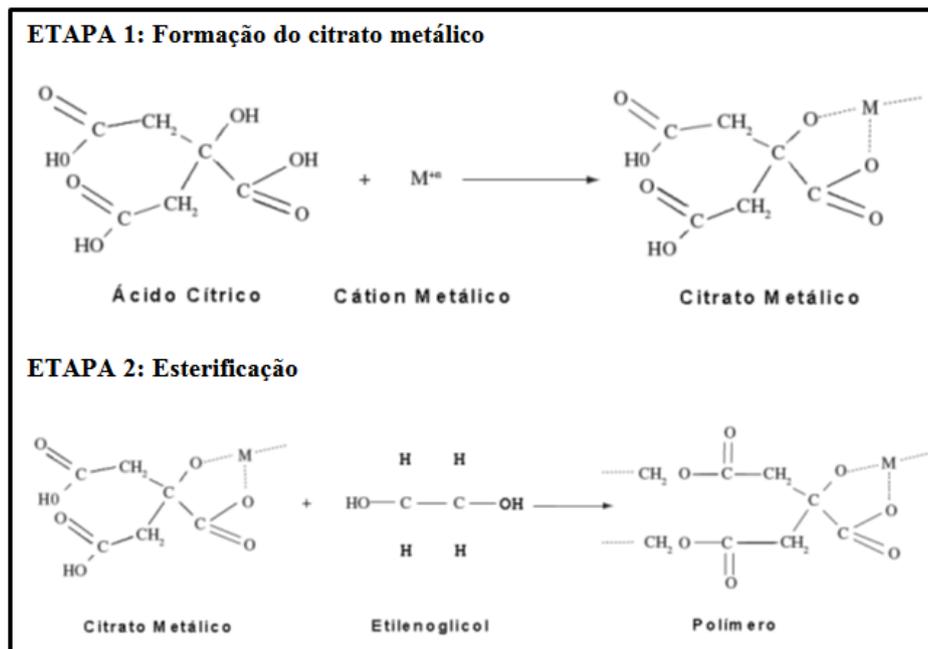
Existem vários métodos empregados na síntese destes óxidos, o método utilizado neste trabalho será abordado na próxima seção.

2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

O método sol-gel é um dos mais utilizados para filmes finos de óxidos de metais de transição. Este consiste em uma rota de síntese onde em algum momento ocorre a transição do sistema sol para o sistema gel^[31], como o método dos precursores poliméricos.

O método dos precursores poliméricos é um dos métodos de síntese de óxidos mistos mais populares atualmente. Esta rota é considerada bastante promissora, pois não é agressiva ao meio ambiente e consome menos energia que as técnicas convencionais como as de reação do estado sólido. Patentado por Magio Pechini em 1967^[32], ele foi desenvolvido visando a obtenção de pós de óxidos multicomponentes com composição homogênea e em nanoescala^[31]. Este método consiste na obtenção de poliésteres a partir de citratos, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Mecanismo de síntese do método de Pechini.



Fonte: Veroneze, 2011^[19].

A primeira etapa do método consiste na dissolução de sais metálicos em um ácido orgânico α -hidroxicarboxílico, tal como ácido cítrico ou láctico. Em seguida, quando o etilenoglicol é adicionado aos quelatos, sob agitação e aquecimento a temperaturas abaixo de 100 °C ocorre a formação de um éster, devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido.

Com a remoção do solvente por evaporação, é formada uma resina polimérica. Por meio da posterior calcinação, os constituintes orgânicos são eliminados e é obtida a fase cerâmica desejada ^[31].

A principal vantagem do método de Pechini é o alto controle estequiométrico de sistemas complexos, além do baixo custo, pois os reagentes utilizados são geralmente baratos e não é necessário o uso de equipamentos sofisticados. Além disso, este método possui uma grande flexibilidade, pois pode ser utilizado para a síntese de diversos óxidos.

Em contrapartida, ele apresenta como grande desvantagem a falta de controle sobre o tamanho, forma e morfologia das partículas. Além do mais, a decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de aglomerados. De modo geral são aplicadas temperaturas de pelo menos 300°C, porém alguns agentes quelantes requerem temperaturas mais elevadas para um melhor controle do tamanho de partículas^{[19][31]}.

Além deste método, vários outros como o método hidrotermal e o método da eletrodeposição são utilizados na síntese de óxidos utilizados em pesquisas para dispositivos de armazenamento de energia. A seguir são apresentados alguns trabalhos sobre o estudo do Fe₂O₃ sintetizado por diferentes métodos e para diversas aplicações.

2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DO Fe₂O₃ VISANDO DIFERENTES APLICAÇÕES

Em 1998, Baratto et al. ^[33] sintetizaram α -Fe₂O₃ pelo método sol-gel por duas rotas, a primeira partia de um nitrato (FeNO₃.9H₂O) e a segunda partia de um cloreto (FeCl₃.6H₂O). Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, Raman e FTIR, mostrando que os dois precursores levaram a resultados semelhantes a 500 °C quanto à estrutura e morfologia, enquanto que a 300 °C observou-se que o material sintetizado a partir do nitrato apresentou estrutura mais amorfa.

Em 2013, Abdi e Trari ^[17] sintetizaram a hematita pelo método sol-gel a 900 °C e investigaram as suas características morfológicas e estruturais pelas técnicas de DRX e MEV e suas propriedades eletroquímicas por voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga. Utilizando tanto soluções de Na₂SO₃ 1 M quanto NaOH 1 M, foram observadas as características pseudocapacitivas do material por meio das reações redox que aconteceram em ambos os eletrólitos. Foi obtido um valor de capacitância de 49,15 F.g⁻¹ com NaOH 1M e 48,21 F.g⁻¹ com Na₂SO₃ 1 M, a eficiência coulombica atingida foi de 100% para os dois eletrólitos.

Além do método sol-gel também são utilizadas outras rotas como o método hidrotermal que, entre outros, foi realizado por Marinho et al. (2014)^[34] que sintetizaram estruturas de hematita com tamanho aproximado de 160 nm pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas para aplicação em sensores eletroquímicos. Em 2007, Wang et al.^[35] utilizaram o método hidrotermal na síntese de nanocubos magnéticos de Fe_2O_3 de 15 nm, que se mostraram superparamagnéticos à temperatura ambiente.

O método hidrotermal também foi utilizado por Zhu et al. (2014)^[36], entre outros autores, para desenvolver um compósito de Fe_2O_3 - C visando aplicação em baterias de íons Li.

Nos estudos realizados atualmente, a eletrodeposição é uma técnica bastante utilizada. Lokhande et al. (2014)^[37] estudaram a caracterização morfológica e eletroquímica de filmes finos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ feitos por eletrodeposição. Para os testes de voltametria cíclica e carga e descarga, foi utilizada uma solução de KOH 1M como eletrólito, obtendo a capacitância específica de 487,07 F.g^{-1} e eficiência coulombica de 93%.

A técnica de eletrodeposição também foi utilizada por Yousefi et al., 2013^[38], utilizando solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtendo uma capacitância específica de 87,4 F.g^{-1} em Na_2SO_3 0,25 M com a velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1} . O valor da capacitância diminuiu 10% após 1000 ciclos de carga e descarga.

Em 2014, Li et al.^[3] utilizaram o método solvotermal para sintetizar compósitos de óxido de ferro (Fe_2O_3) e carbono ativo a partir do cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O eletrólito utilizado nas medidas eletroquímicas foi KOH 6M e o valor de capacitância encontrado foi de 215 F.g^{-1} .

Além dos óxidos de metais de transição, os materiais compósitos têm sido bastante utilizados. Estes materiais são formados por pelo menos dois constituintes e apresentam propriedades físicas e químicas distintas dos seus componentes separadamente. Compósitos de óxidos com materiais carbonáceos como o grafeno têm sido bastante aplicados como materiais ativos em supercapacitores eletroquímicos^[39].

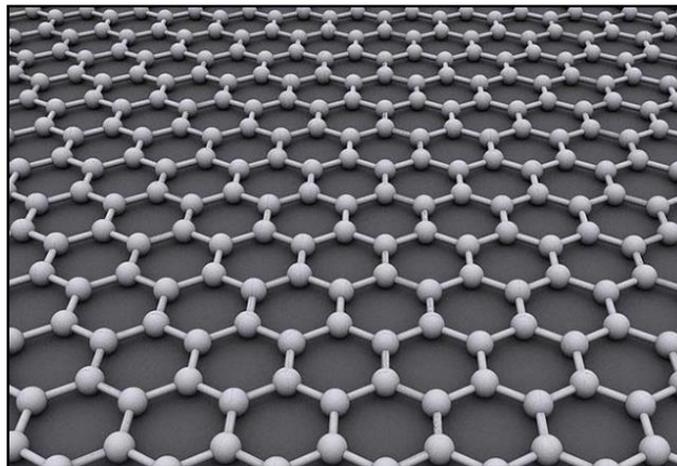
Para aumentar a capacidade e ciclabilidade do óxido, formando materiais híbridos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$, são utilizados diferentes materiais carbonáceos como grafite, nanotubos de carbono e grafeno. Este último é o que mais tem chamado atenção na área de dispositivos de armazenamento de energia devido a sua grande área superficial específica, boa estabilidade química e notável condutividade elétrica. O grafeno é uma estrutura bidimensional de carbonos sp^2 dispostos na forma cristalina hexagonal plana. Devido às suas propriedades diferenciadas, ele tem sido considerado o material do futuro^[39].

2.6 GRAFENO

O grafeno é um material bastante estudado nos dias de hoje devido às suas excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas, óticas e térmicas e tem sido aplicado em variadas áreas como catálise, sensores eletroquímicos e dispositivos de conversão e armazenamento de energia [40].

O grafeno tem a estrutura de uma única folha de grafite. Este material é constituído de uma rede bidimensional de átomos de carbono com a espessura de um átomo, como mostrado na Figura 10. Esta rede bidimensional obtida a partir da esfoliação do grafite tem uma elevada área superficial de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que o grafite possui $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e os nanotubos de carbono $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [41].

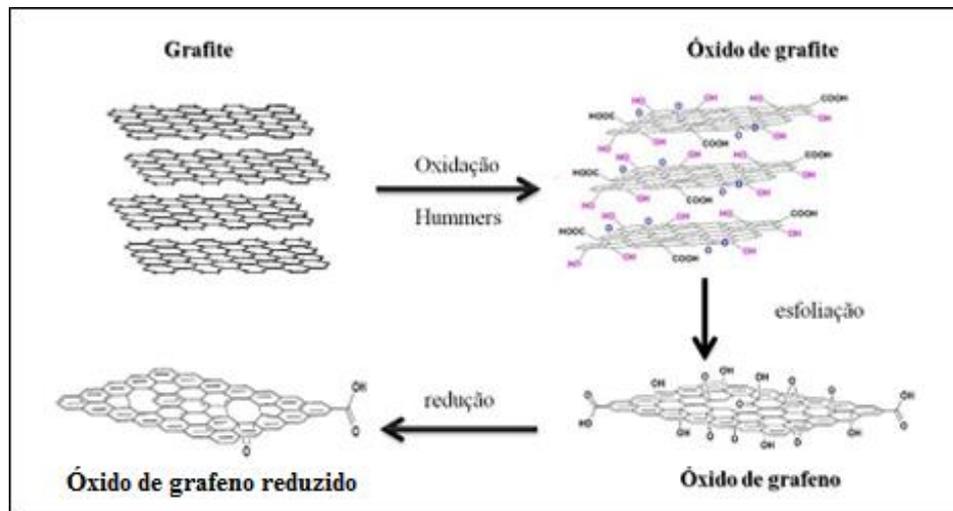
Figura 10: Estrutura do grafeno.



Fonte: sbfisica.org.br [42].

Inicialmente a obtenção do grafeno se dava pela esfoliação mecânica da grafite, no entanto este método não é viável pelo baixíssimo rendimento alcançado. A esfoliação química pelo método de Hummers^[43] é a rota mais utilizada. Neste método, a grafite é oxidada a óxido de grafite, que é esfoliado produzindo o óxido de grafeno (GO), este é reduzido produzindo o chamado óxido de grafeno reduzido (rGO), como ilustra a Figura 11.

Figura 11: Esquema ilustrativo do método de Hummers para a esfoliação da grafite.



Fonte: Zarbin e Oliveira, 2013 [44].

Durante o processo de oxidação, ocorre uma perda das propriedades condutoras do material devido à formação de defeitos estruturais e à presença de grupos funcionais, grupos carbonila e ácidos carboxílicos nas bordas e grupos hidroxila e epóxi no plano basal das folhas de GO. Estes grupos funcionais são retirados durante o processo de redução. No entanto, podem restar grupos funcionais nas folhas de rGO devido aos diferentes graus de redução que podem ser atingidos em cada processo. Este grau de redução atingido afeta diretamente as propriedades do material, principalmente a condutividade. Os métodos químicos utilizam agentes redutores como a hidrazina, o ácido ascórbico e o borohidreto. Além disso existem também os métodos de redução eletroquímicos, térmicos e fotoquímicos^{[44][45][46]}.

O tópico seguinte mostra um levantamento de trabalhos que utilizaram o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ aplicado a sistemas eletroquímicos.

2.7. COMPÓSITO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ APLICADO A SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Wang et al. (2012)^[6] utilizaram o método hidrotérmico na obtenção de nanocompósitos de 30-60 nm de Fe_2O_3 – grafeno e caracterizaram o material eletroquimicamente por voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga, obtendo o valor de 151.8 F.g^{-1} para capacitância específica. Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos com o óxido sozinho e o grafeno sozinho com o compósito, os autores concluíram que o efeito sinérgico entre eles resulta em um desempenho capacitivo superior, mostrando que este compósito é muito promissor para aplicação em supercapacitores.

Li et al. (2014)^[47] utilizaram o método hidrotermal para síntese do compósito Fe₂O₃ – grafeno, desta vez visando aplicações em baterias de íons Li, conseguindo um resultado de 1062 mA h.g⁻¹ para este outro dispositivo de armazenamento de energia. Vários outros autores como Xue et al. (2011)^[48], Wang et al. (2011)^[49], Tian et al. (2012)^[50], Xiao et al. (2013)^[51], Wei et al. (2013)^[52], Chen et al. (2013)^[40] e Ye et al. (2013)^[53] também estudaram o mesmo compósito aplicado a baterias. Este compósito também vem sendo alvo de pesquisas visando diferentes aplicações como sensores, biosensores e catalisadores ^{[54][55][56][57]}.

Wang et al. (2014)^[58] utilizaram nanopartículas de α -Fe₂O₃ e grafeno hidrogel em um compósito e estudaram o seu desempenho como um supercapacitor. Com este estudo foi obtido um valor de capacitância específica de 908 F.g⁻¹.

Yang et al. (2013)^[59] estudaram a performance supercapacitiva do compósito Fe₂O₃ – grafeno por meio de voltametria cíclica, carga e descarga e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, utilizando como eletrólito uma solução de KOH 6 M. Foi obtido o valor de capacitância específica de 320 F.g⁻¹ e uma ciclabilidade com 97% de rendimento após 500 ciclos.

Zhao et al. (2014)^[60] fizeram a síntese do compósito Fe₂O₃ – grafeno dopado com nitrogênio pelo método hidrotermal e obtiveram nanopartículas de Fe₂O₃ de 20-100 nm homogeneamente ancoradas nas folhas de grafeno. A caracterização eletroquímica foi realizada em eletrólito Na₂SO₄ 1M, obtendo como resultado de capacitância específica 260,1 F.g⁻¹ e um rendimento de 82,5% após 1000 ciclos.

Neste trabalho, o óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers e o óxido de ferro foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. O compósito Fe₂O₃/rGO foi elaborado por meio de um método fácil e rápido com o intuito de verificar o efeito sinérgico destes dois materiais juntos e realizar estudos para investigar a possibilidade de aplicação deste compósito em capacitores eletroquímicos.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o Fe_2O_3 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos variando a temperatura de calcinação entre 400, 600 e 800 °C e o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ a fim de realizar a caracterização estrutural e morfológica destes materiais, além da caracterização eletroquímica para uma possível aplicação em supercapacitores.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de Fe_2O_3 pelo método dos precursores poliméricos de Pechini, utilizando três temperaturas de calcinação diferentes: 400, 600 e 800 °C.
- Investigar o efeito da temperatura de calcinação sobre a estrutura e morfologia dos óxidos obtidos por meio das seguintes técnicas de caracterização: Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT – IR), Difractometria de Raios – X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Reflectância Difusa.
- Caracterizar eletroquimicamente os materiais obtidos por Voltametria Cíclica e realizar testes galvanostáticos de carga e descarga para o cálculo da capacitância específica dos materiais.
- Sintetizar o óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers e o óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método químico.
- Caracterizar o GO e rGO sintetizados por meio de técnicas de DRX, Espectroscopia Vibracional na Região do UV – Visível, Raman e Espectroscopia de Infravermelho.
- Sintetizar o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ em três composições: 80:20; 50:50; 20:80.
- Caracterizar os compósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ por meio das técnicas de DRX, Raman e Espectroscopia de Infravermelho.
- Caracterizar eletroquimicamente os compósitos obtidos por Voltametria Cíclica e realizar testes galvanostáticos de carga e descarga para o cálculo da capacitância específica dos mesmos.
- Comparar os valores de capacitância específica obtidos para o Fe_2O_3 com os valores obtidos para o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$.

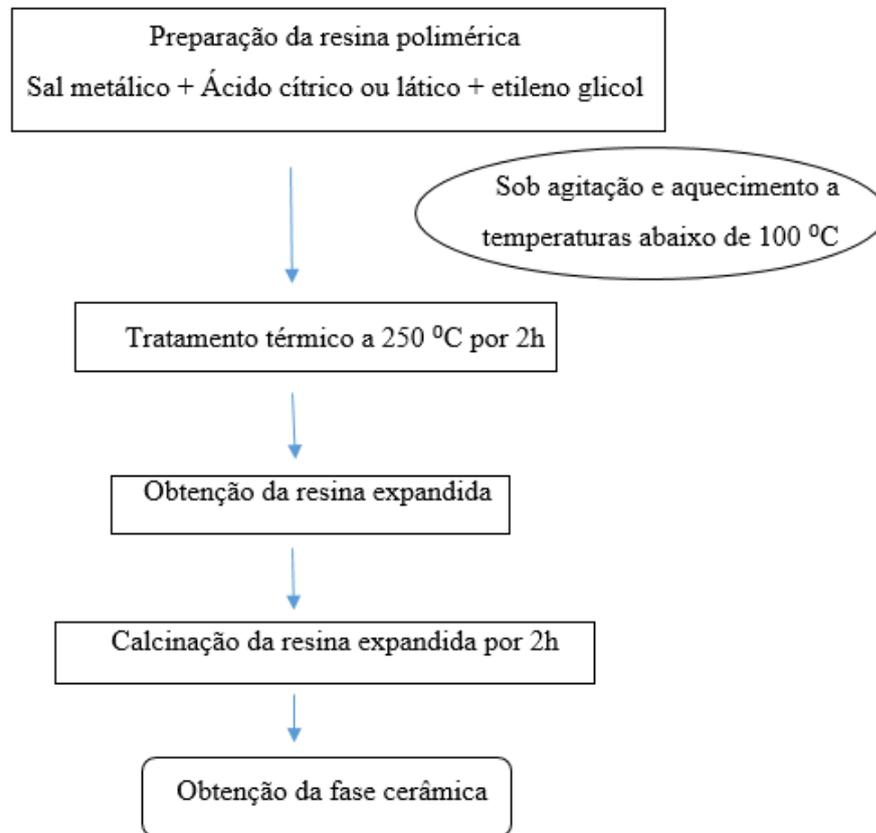
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.1.1 Síntese do óxido de ferro

O óxido de ferro foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos de Pechini^[32]. Em um béquer de 50 mL, foram colocados 3,00 g de cloreto de ferro III, 10,60 g de ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$, 99,5% Vetec) e 13,50 g de etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$, 99,5% Merck) na proporção molar de (1:3:12). O sistema foi mantido a 70 °C e agitação constante, com o auxílio de um banho termostático com circulação da marca Quimis, por aproximadamente três horas. Após a formação de uma resina polimérica de cor amarelo escuro, o material foi aquecido a 250 °C em um forno mufla da marca EDG Equipamentos por duas horas para remoção da matéria orgânica, dando origem a uma resina expandida denominada precursor, que foi desagregada, macerada com pistilo e almofariz e depois calcinada. As temperaturas de calcinação investigadas foram 400, 600 e 800 °C e o tempo de calcinação utilizado foi de duas horas. O fluxograma da Figura 12 mostra as etapas do método.

Figura 12: Fluxograma das etapas do método de Pechini para obtenção de óxidos.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1.2 Síntese do óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) foi preparado com base no método de Hummers^[43]. Em um balão de três bocas de 250 mL, foram colocados 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (95,0 - 98,0% Synth) em banho de gelo. Neste sistema, foi adicionado 1 g de grafite (Graflake 99580 - 99,5% de pureza, tamanho da partícula: 80 μm) em agitação e em seguida foram feitas adições de 0,5 g de permanganato de potássio (KMnO_4 , 100% Synth) a cada 12h, durante 5 dias, para garantir a oxidação da grafite. Terminado este processo, o conteúdo do balão foi lentamente transferido para um béquer de 500 mL que continha uma mistura de 50 mL de H_2O e 50 g de gelo. Posteriormente foram adicionados 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% Vetec) para o término da oxidação.

Após a síntese, o material foi purificado três vezes com lavagens com H₂O deionizada, depois com ácido clorídrico (HCl, 5% v/v) e em seguida mais três vezes com H₂O deionizada para a remoção de ácido. Foi utilizada uma centrífuga para separar o óxido de grafeno da solução. Ao final foi realizada uma diálise durante cinco dias, utilizando uma membrana de celulose (Sigma-Aldrich) com largura média do poro de 76 nm.

4.1.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno (GO) foi reduzido quimicamente pela adição de 54 mL de solução de hidrazina (H₄N₂, 0,1 mol. L⁻¹) a 30 mL da suspensão de GO (6,86 mg mL⁻¹). O material foi mantido em um béquer de 250 mL a 70 °C sob agitação por 2 horas.

4.1.4 Síntese do composto Fe₂O₃/rGO

O composto de Fe₂O₃ e rGO foi preparado em um béquer de 25 mL onde foi colocado o óxido e uma alíquota da suspensão de rGO (1,57 mg mL⁻¹). O material foi levado à estufa da marca Quimis em um béquer coberto para secagem a 60 °C por 24 h. Foram preparados compostos em três diferentes proporções: Compósito 1: 80% de Fe₂O₃ e 20% de rGO; Compósito 2: 50% de Fe₂O₃ e 50% de rGO; Compósito 3: 20% de Fe₂O₃ e 80% de rGO.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difractometria de Raios X

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD 7000. As análises foram obtidas utilizando radiação K α do Cu, de $\lambda=1,5408 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A velocidade de varredura utilizada foi $2^\circ \theta \text{ min}^{-1}$ e a variação angular empregada foi de 10° a 80° .

4.2.2 Análises Térmicas

As medidas termogravimétricas e de análise térmica diferencial (TGA/DTA) foram realizadas no termoanalisador TGA/DTA Seiko EXSTAR 6000, usando as seguintes condições: ar sintético, vazão de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$, de 25° C a 1000° C .

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um Espectrômetro Raman Confocal, modelo Jobin Yvon T64000, na faixa de 100 a 4000 cm^{-1} . Para o óxido de ferro e para os compósitos foi utilizado laser de 633 nm e para o GO e rGO foi utilizado laser de 512 nm. Os espectros foram obtidos com 10 acumulações e tempo de aquisição de 60 s.

4.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Bomem MB-series, modelo B100, com resolução de 2 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As pastilhas das amostras foram preparadas com brometo de potássio (KBr).

4.2.5 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV – Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível do GO e rGO foram obtidos utilizando o espectrofotômetro da HP Agilent 8453, na região de 200 a 1000 nm.

4.2.6 Reflectância Difusa

Para as análises de reflectância difusa dos óxidos de ferro, os materiais foram depositados sobre um substrato de Ti. Primeiramente foi preparada uma mistura com o 90% de óxido, 5% de Nafion[®] 117 (Sigma - Aldrich) e 5% de álcool isopropílico. Essa mistura foi depositada sobre a placa de Ti por meio de pincelamento. As medidas foram feitas em um equipamento NIR Cary 5000 Varian/Agilent na faixa de 190 – 2500 nm em três eletrodos com os óxidos calcinados em diferentes temperaturas e no eletrodo limpo.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JMS 6360-Lv.

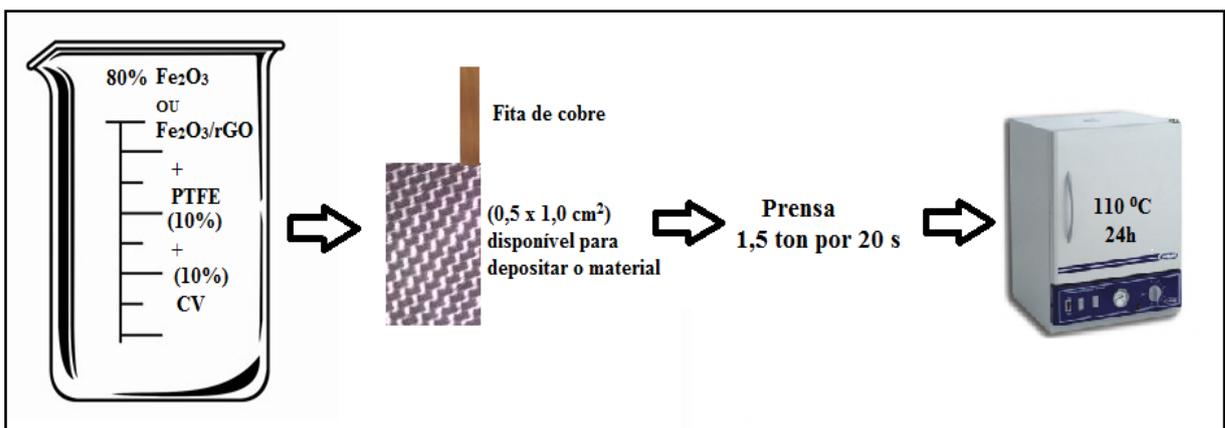
4.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com um Potenciostato/Galvanostato da marca AUTOLAB (PGSTAT20) em uma célula de compartimento único, com um eletrodo auxiliar de grafite e um eletrodo de referência Ag/AgCl.

4.3.1 Preparação dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram preparados utilizando 80% de material ativo, 10% de Politetrafluoretileno (PTFE disperso em H₂O 60%) e 10% de negro de fumo (carbono Vulcan VXC72R – CABOT). A mistura foi colocada em um béquer de 10 mL, dispersa em etanol e homogeneizada em banho ultrassom da marca Quimis por 20 minutos até formar uma mistura homogênea e pastosa. Em seguida, o material foi depositado e prensado em placas de aço inoxidável (0,5 x 1,0 cm²) utilizando uma prensa hidráulica com aquecimento da marca SOLAB a 40 °C aplicando 1,5 toneladas por 20 segundos. Após este procedimento o material foi seco na estufa a 110 °C por 24 h. A Figura 13 mostra um esquema da preparação dos eletrodos de trabalho.

Figura 13: Esquema ilustrativo da preparação de um eletrodo de trabalho.



4.3.2 Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a 25 °C em solução de KOH 1 M em diferentes velocidades de varredura (200, 100, 50, 25, 10, 5 e 1 mV.s⁻¹).

4.3.3 Carga e Descarga

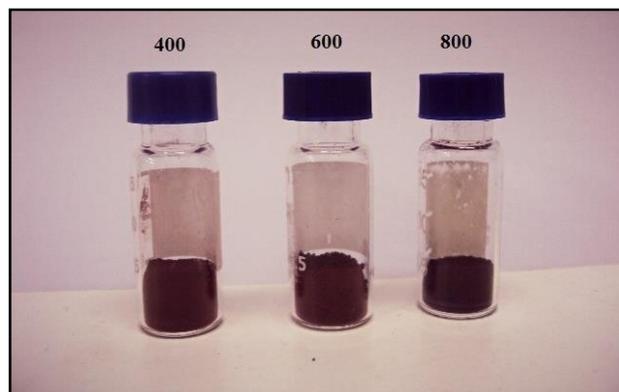
Os experimentos galvanostáticos de carga e descarga foram realizadas a 25°C em solução de KOH 1 M utilizando densidades de corrente de 2 A.g⁻¹, 1 A.g⁻¹, 0,5 A.g⁻¹, e 0,2 A.g⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

A caracterização dos óxidos de ferro sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foi realizada a fim de identificar de forma química e física a natureza dos materiais obtidos por meio do método de síntese proposto neste trabalho, bem como o efeito da temperatura de calcinação utilizada na estrutura e morfologia dos materiais obtidos (Figura 14).

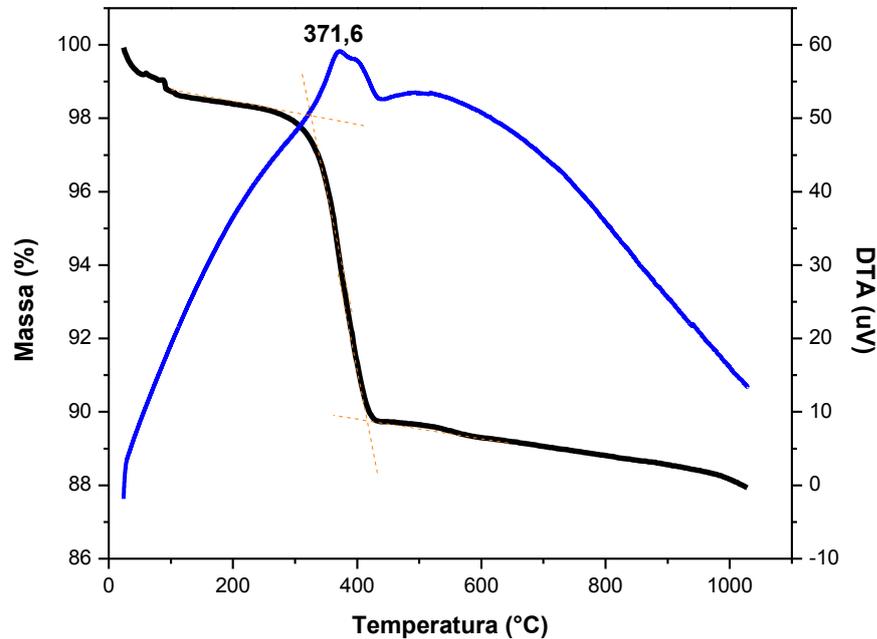
Figura 14: Óxidos de ferro obtidos pelo método dos precursores poliméricos, calcinados a 400, 600 e 800 °C.



5.1.1 Análises Térmicas (TG e DTA)

Os óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foram primeiramente submetidos a análises térmicas. A termogravimetria foi utilizada para verificar a variação de massa sofrida pelas amostras em função da temperatura. A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para identificar fenômenos químicos ou físicos que ocasionassem variação de entalpia. A Figura 15 apresenta as curvas TG e DTA obtidas para o óxido sintetizado com temperatura de calcinação de 400 °C.

Figura 15: Curvas TG – DTA da amostra calcinada a 400 °C.



A curva termogravimétrica obtida para a amostra calcinada a 400 °C mostra uma perda de massa inicial de 1,8%, que é atribuída à remoção de água fisicamente adsorvida. Em seguida há uma perda de massa de 8,4% com temperatura inicial do evento em aproximadamente 330 °C e temperatura final do evento em aproximadamente 420,0 °C, tendo como temperatura média do evento aproximadamente 375,0 °C. Este segundo evento é atribuído à remoção da água quimicamente adsorvida e resquícios de matéria orgânica oriunda de resíduos da síntese. A curva DTA apresenta um evento exotérmico em aproximadamente 371,6 °C, atribuído à transição de fase de maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) para hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)^{[61][62][63]}.

Segundo Cornell e Schwertmann, 2003^[22], a conversão térmica de maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) para hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), que provoca mudança da estrutura cúbica para hexagonal, ocorre na faixa de 370 a 600 °C.

Chen (2013)^[61] apresenta as curvas TG e DTA da nano-maghemita obtida pelo tratamento térmico da nano – magnetita, onde a curva de DTA apresentou o pico exotérmico referente à transição de fase de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ para $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ em 576,1 °C. Já Darezereshki, 2011^[62], obteve a hematita a partir da decomposição térmica da maghemita com temperatura de transformação de fase indicada pela curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em 467,4 °C. Por outro lado, Grimm et al., 1997^[63], que analisaram a maghemita sintética obtida

por tratamento térmico da magnetita, observou a transição cristalina de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ para $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ em 370°C na curva DSC. Segundo os autores, a temperatura desta transformação aumenta de acordo com o tamanho de partícula e depende da quantidade e tipo de impurezas presentes na amostra.

Analisando as curvas de TG e DTA obtidas a partir das amostras dos óxidos calcinados a 600°C (Figura 16) e 800°C (Figura 17), não foram verificadas ocorrências de eventos térmicos.

A curva TG para o óxido calcinado a 600°C (Figura 16) apresenta uma perda de massa de apenas 1,4%, valor que pode ser atribuído à perda de água fisicamente e quimicamente adsorvida, a curva DTA não aponta nenhum evento térmico.

A curva TG para o óxido calcinado a 800°C (Figura 17) mostra uma perda de massa de apenas 1,2%, valor que pode ser atribuído à perda de água fisicamente e quimicamente adsorvida. Assim como para a amostra calcinada a 600°C , a curva DTA não indica nenhum evento térmico.

Figura 16: Curvas TG – DTA da amostra calcinada a 600°C .

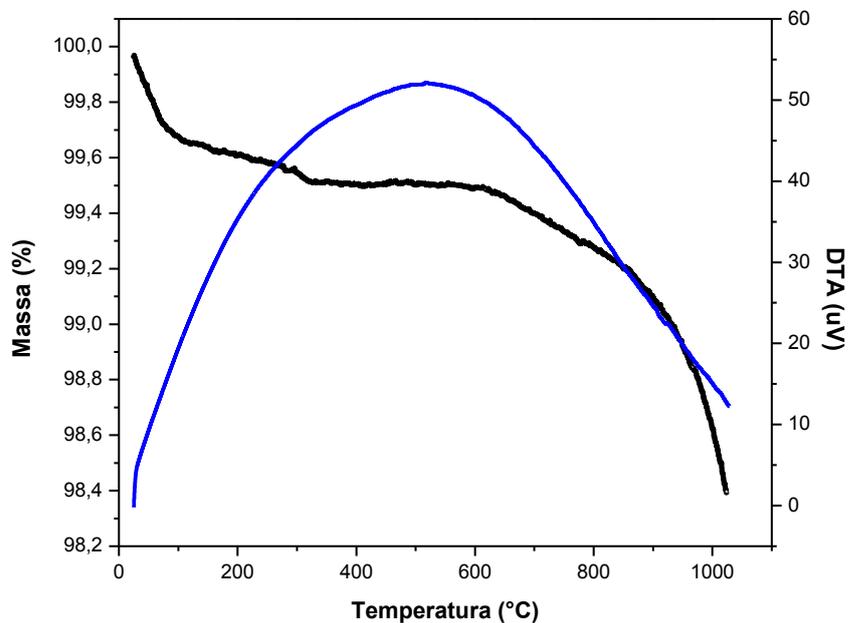
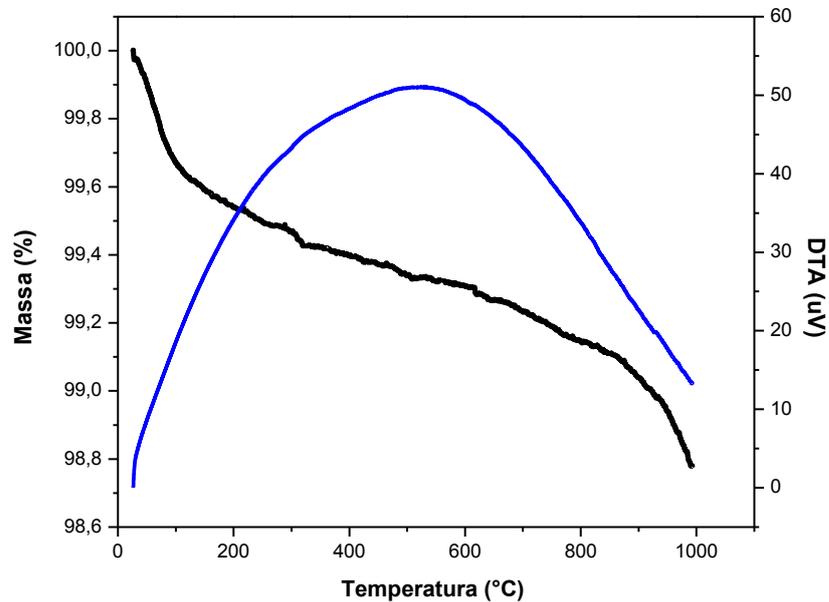


Figura 17: Curvas TG – DTA da amostra calcinada a 800 °C.



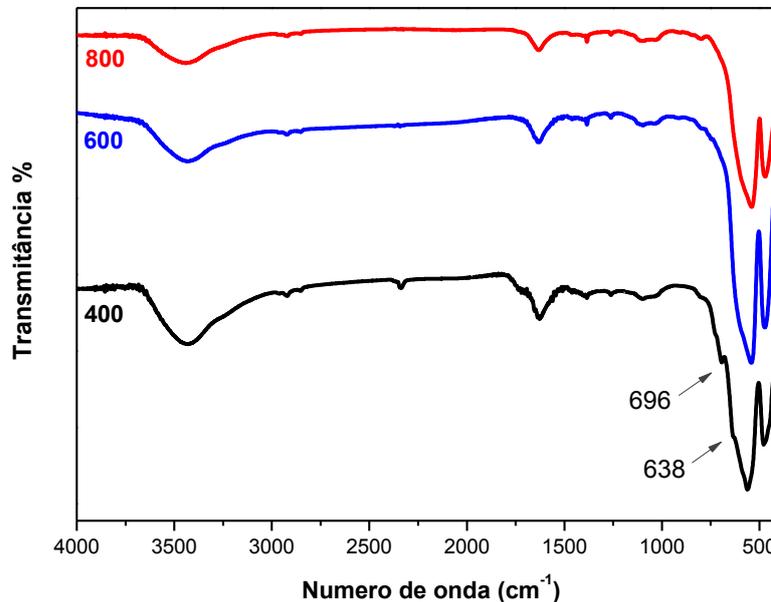
Deste modo, conclui-se que as amostras dos óxidos calcinados a 600 e 800 °C não continham resquícios de matéria orgânica e não foram observados indícios de transição de fase nessas amostras. Em busca de uma melhor identificação da composição química das amostras, foi realizada a análise de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT – IR).

4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho foi utilizada neste trabalho como uma técnica de análise qualitativa visando a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. Os espectros obtidos para as amostras de óxidos de ferro estão apresentados na Figura 18.

Em todos os espectros da Figura 18 foram identificadas bandas relacionadas às vibrações de estiramento O – H da água intersticial em 3430 cm^{-1} e as bandas relacionadas à deformação angular de H – O – H em 1636 cm^{-1} . Foram observadas diminuições na largura e intensidade destas bandas com o aumento da temperatura de calcinação, o que está relacionado à diminuição da quantidade de H_2O nestes materiais com o aumento da temperatura de calcinação utilizada em suas sínteses ^{[38][64][65]}.

Figura 18: Espectros no infravermelho obtidos para os óxidos de ferro sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 400, 600 e 800 °C.



Entre 472 e 555 cm^{-1} foram identificadas as bandas atribuídas às vibrações Fe – O da hematita; a primeira aparece em 472 cm^{-1} e é atribuída a vibrações transversais, a segunda, também atribuída a vibrações transversais, aparece em 547 cm^{-1} nas amostras calcinadas a 600 e 800 °C e está um pouco deslocada na amostra calcinada a 400 °C (555 cm^{-1}) devido à sobreposição com outra banda (referente à maghemita) ^{[22][38][64]}.

As bandas atribuídas à hematita também foram observadas por outros autores, como Yousefi et al., 2013^[38], que apresentou o espectro de infravermelho de nanopartículas de α – Fe_2O_3 sintetizadas por eletrodeposição, utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor.

No presente trabalho, apenas a amostra calcinada a 400 °C apresenta pequenas bandas em 638 e 696 cm^{-1} . Estas bandas, atribuídas à maghemita, estão pouco visíveis porque estão sobrepostas com outras, referentes à hematita (fase coexistente na amostra). Jarlbring et al., 2005^[66], sintetizaram maghemita a partir dos precursores $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtendo o espectro FT – IR da maghemita sintética que apresentou as bandas 694, 724, 638, 584, 558, 442 e 396 cm^{-1} . Darezereshki, 2010^[67], atribui à maghemita pura as seguintes bandas: 454, 632, 795, 892 e 1629 cm^{-1} . No entanto, analisando o espectro da amostra 400 na Figura 18, podemos observar que as bandas atribuídas à hematita estão muito mais evidentes. Isto é um indício de que a quantidade de hematita é muito maior que a quantidade de maghemita na amostra.

A Tabela II mostra a atribuição das bandas identificadas nos espectros dos óxidos de ferro.

Tabela II: Atribuições das bandas identificadas nos espectros no infravermelho dos óxidos de ferro calcinados a 400, 600 e 800 °C.

| Amostra | Banda (cm ⁻¹) | Atribuição |
|---------|---------------------------|--|
| 400 | 3430 | ν (O – H) ^{[38][64][65]} |
| | 1636 | δ (H - O – H) ^{[38][64][65]} |
| | 696 | ν Fe – O ^[66] |
| | 638 | ν Fe – O ^[66] |
| | 555 | ν Fe – O ^{[22][38][64]} |
| | 472 | ν Fe - O ^{[22][38][64]} |
| 600 | 3430 | ν (O – H) ^{[38][64][65]} |
| | 1636 | δ (H - O – H) ^{[38][64][65]} |
| 800 | 547 | ν Fe - O ^{[22][38][64]} |
| | 472 | ν Fe - O ^{[22][38][64]} |

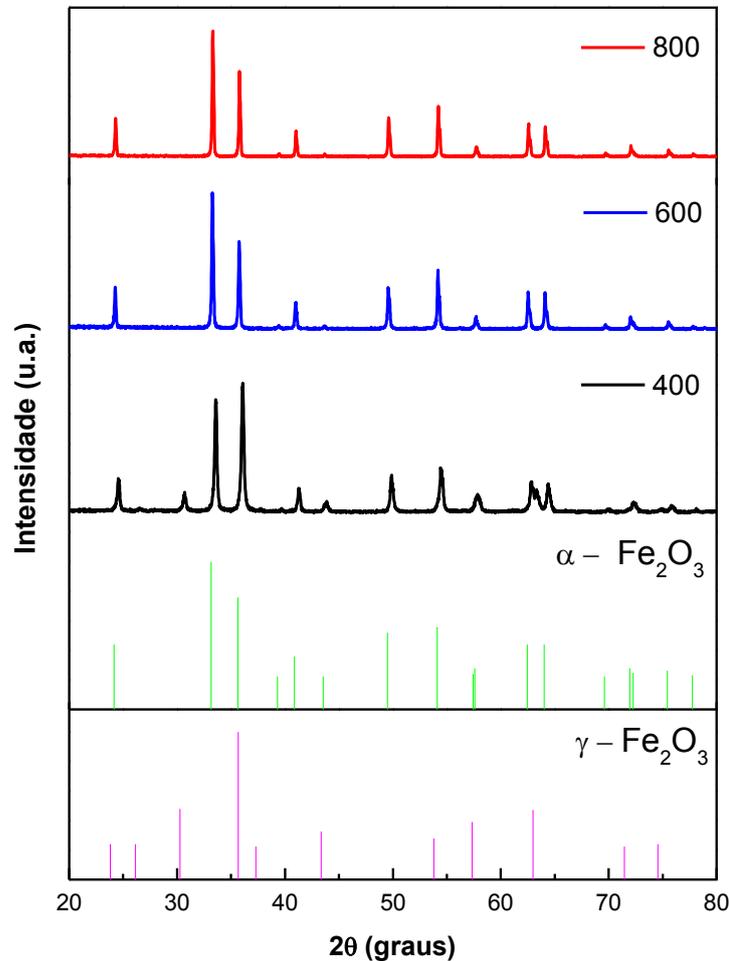
Para elucidar as mudanças estruturais provocadas pela variação da temperatura de calcinação dos óxidos de ferro, foram realizadas medidas de Difractometria de Raios X.

4.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

4.1.3.1 Identificação de Fases

As amostras de óxido de ferro calcinadas a diferentes temperaturas foram submetidas à análise de DRX para estudos de suas propriedades estruturais. A Figura 19 mostra os padrões de DRX obtidos em três estágios diferentes do processo de calcinação. Os três padrões estão na mesma escala de intensidade a fim de comparar suas respectivas evoluções estruturais com a variação de temperatura de calcinação para o mesmo tempo (2 horas).

Figura 19: DRX dos óxidos sintetizados pelo método de Pechini comparados com o padrão para a fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

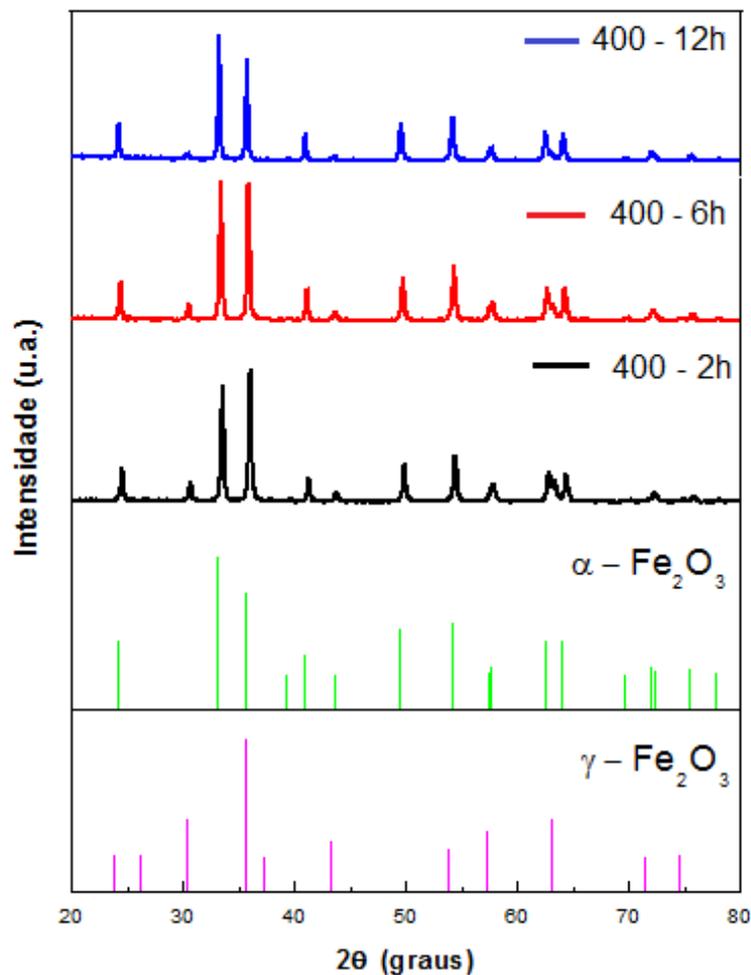


Foram observados picos de difração que indicam a existência da fase cristalina $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nas amostras calcinadas a 800, 600 e 400 °C. No material calcinado a 400 °C também foram encontrados indícios da existência da fase cristalina $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Os padrões utilizados para identificação das fases foram extraídos da base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), correspondendo a fase cristalina $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ao cartão de número 33 – 0664^{[36][68][69]} e a fase $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ao cartão de número 39 – 1346^{[62][70][71]}.

Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação modifica a estrutura do óxido de ferro (Fe_2O_3) obtido pelo método dos precursores poliméricos. Quando foram utilizadas as temperaturas de calcinação de 600 e 800 °C, foi obtida apenas a fase α (hematita).

Porém, utilizando a temperatura de calcinação de 400 °C, foi obtida uma mistura de Fe₂O₃ nas fases α e γ , hematita e maghemita. Visando investigar melhor este processo, a amostra calcinada a 400 °C por 2h teve seu tempo de calcinação aumentado para 6h e 12 h. Foram analisados os efeitos do aumento do tempo de calcinação (com a temperatura de 400 °C) sobre a estrutura do material obtido. A Figura 20 mostra o DRX das amostras calcinadas a 400 °C por 2h, 6h e 12h.

Figura 20: DRX das amostras calcinadas a 400 °C por 2h, 6h e 12h comparados com o padrão para a fase α - Fe₂O₃ e γ - Fe₂O₃.



Os difratogramas obtidos para as amostras calcinadas a 400 °C por 12 h e 6 h apresentaram os mesmos picos observados para o material calcinado a 400 °C por 2 h. Porém, houve uma mudança na intensidade dos picos. Na amostra calcinada por 2h os sinais referentes à maghemita são mais evidentes que no difratograma da amostra calcinada por 6h, na amostra

calcinada por 12 h estes picos são ainda menos intensos. No entanto, com todos os tempos de calcinação testados, as fases $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ainda coexistiam na amostra. Conclui-se que o aumento do tempo de calcinação a 400 °C favorece o crescimento da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, porém até o tempo de calcinação testado de 12h, ainda não foi obtida a fase pura.

A análise de difratogramas de óxidos de ferro é muito trabalhosa, pois muitos picos são coincidentes em várias fases. Para uma melhor elucidação destes difratogramas, foi utilizado o Refinamento Rietveld, que ajudou a confirmar as fases obtidas, quantificar as fases e determinar os parâmetros de rede das estruturas dos materiais calcinados a 800, 600 e 400 °C por 2h.

4.1.3.2 Estudo da Estrutura do Material

A caracterização estrutural dos materiais obtidos foi realizada por Refinamento Rietveld utilizando o programa GSAS. Na interface EXPEGUI do GSAS foram anexados os arquivos com as informações cristalográficas das duas fases. Em seguida, foi adicionado o histograma das medidas de DRX e o arquivo com os parâmetros instrumentais do equipamento. A função background utilizada no refinamento é do tipo polinomial (Chebyshev) com seis termos. Para ajustar o perfil dos difratogramas foi escolhida a função pseudo-Voigt convoluída com uma função assimétrica de Finger, Cox e Jephcoat, as quais possuem o modelo fenomenológico de Stephens para materiais anisotrópicos [72].

Os parâmetros refinados neste trabalho foram: tamanho de cristalito (LX), alargamento de picos (FWHM), parâmetros de rede (X). Os parâmetros estatísticos para validação de qualidade de ajuste do espectro refinado para o espectro observado foram obtidos através das funções R_{wp} e R_{exp} . A razão entre os valores R_{wp} e R_{exp} , denominada *goodness of fit* (S), deve atingir um valor próximo de 1, onde o R_{wp} é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo e o R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} [72].

A Figura 21 mostra o resultado obtido para o material calcinado a 800 °C. O difratograma da amostra calcinada a 800 °C não apresentou picos de outras fases, indicando a pureza da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, correspondente ao padrão de número 15 - 840 do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A Tabela III apresenta os parâmetros de rede indicados e volume da célula unitária obtidos pelo refinamento.

Figura 21: Padrão de DRX experimental e simulado (sobrepostos) para a amostra calcinada a 800 °C. A curva de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e simulados.

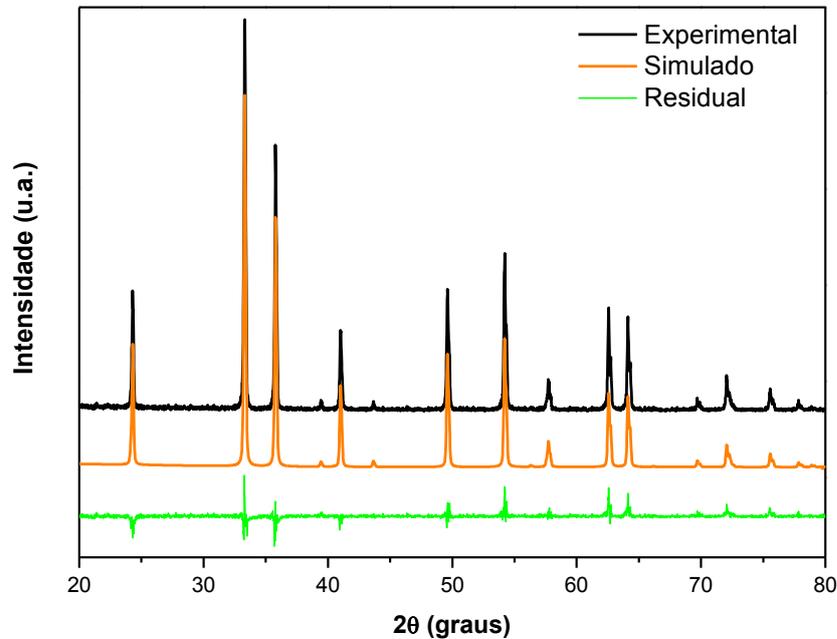


Tabela III: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase α – Fe_2O_3 da amostra calcinada a 800 °C.

| α - Fe_2O_3 (800 °C) | ICSD | Refinamento Rietveld | Diferença |
|---|--------|----------------------|-----------|
| a (Å) = b (Å) | 5,038 | 5,036337 | 0,001663 |
| c (Å) | 13,772 | 13,752086 | 0,019914 |
| V(Å) | 302,72 | 302,085 | 0,635 |

Conforme visto na literatura, a hematita possui célula unitária hexagonal (Figura 6), com parâmetros de rede $a = b = 5,03 \text{ \AA}$ e $c = 13,7 \text{ \AA}$ e os ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Os parâmetros de rede obtidos para o material sintetizado estão muito próximos dos valores indicados pelo cartão ICSD da hematita. Foi observada uma diminuição do volume de rede do óxido sintetizado de $0,635 \text{ \AA}$ em relação ao valor teórico.

O mesmo procedimento foi realizado para o óxido calcinado a 600 °C. O resultado está na Figura 22. A Tabela IV apresenta os parâmetros de rede indicados e volume da célula unitária obtidos pelo refinamento.

Figura 22: Padrão de DRX experimental e simulado (sobrepostos) para a amostra calcinada a 600 °C. A curva de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e simulados.

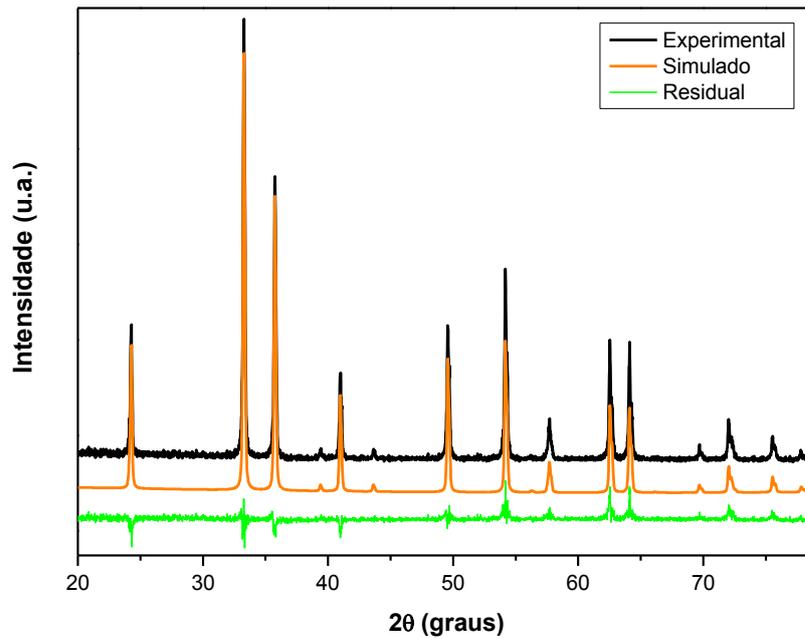


Tabela IV: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase α – Fe_2O_3 da amostra calcinada a 600 °C.

| α - Fe_2O_3 (600 °C) | ICSD | Refinamento Rietveld | Diferença |
|---|--------|----------------------|-----------|
| a (Å) = b (Å) | 5,038 | 5,035874 | 0,002126 |
| c (Å) | 13,772 | 13,752507 | 0,019493 |
| V(Å) | 302,72 | 302,038 | 0,682 |

Os parâmetros de rede simulados estiveram bastante próximos dos valores teóricos. Houve uma diminuição no volume de rede de 0,682 Å em relação ao ICSD.

A Figura 23 e a Tabela V apresentam os resultados obtidos para o óxido calcinado a 400 °C por 2h.

Figura 23: Padrão de DRX experimental e simulado (sobrepostos) para a amostra calcinada a 400 °C. A curva de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e simulados.

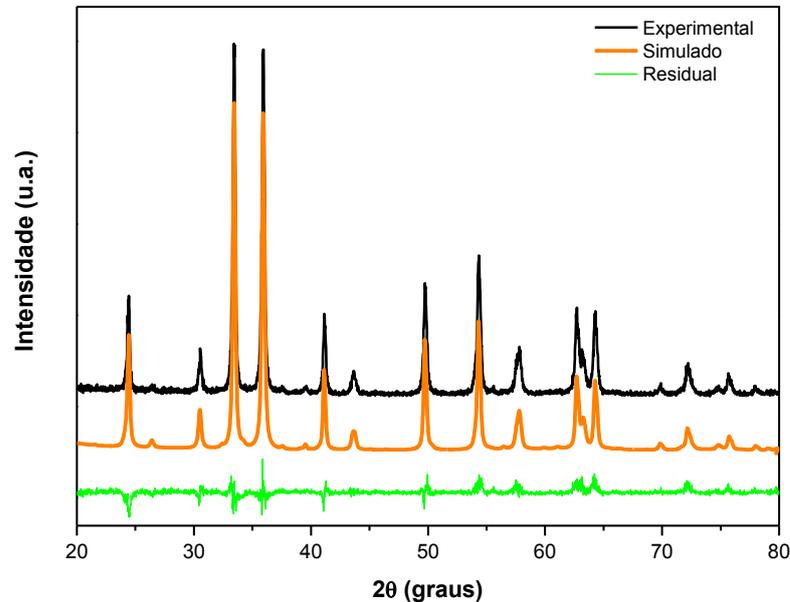


Tabela V: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase α – Fe_2O_3 da amostra calcinada a 400 °C.

| α - Fe_2O_3 (400 °C) | ICSD | Refinamento Rietveld | Diferença |
|---|--------|----------------------|-----------|
| a (Å) = b (Å) | 5,038 | 5,034034 | 0,003966 |
| c (Å) | 13,772 | 13,755741 | 0,016259 |
| V(Å) | 302,72 | 301,889 | 0,831 |

Para a amostra calcinada a 400 °C, assim como para as outras amostras, os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento também foram próximos aos valores teóricos. O volume da célula unitária teve uma diminuição de 0,831 Å em relação ao valor teórico.

Na amostra calcinada a 400 °C, além de hematita foi identificada também a maghemita (ICSD 87119). Por meio do Refinamento Rietveld foi possível quantificar as fases: a fase α – Fe_2O_3 constitui 78,15% da amostra, enquanto a fase γ – Fe_2O_3 constitui 21,85%.

Na Tabela VI se encontram os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos para a fase γ – Fe_2O_3 da amostra calcinada a 400 °C.

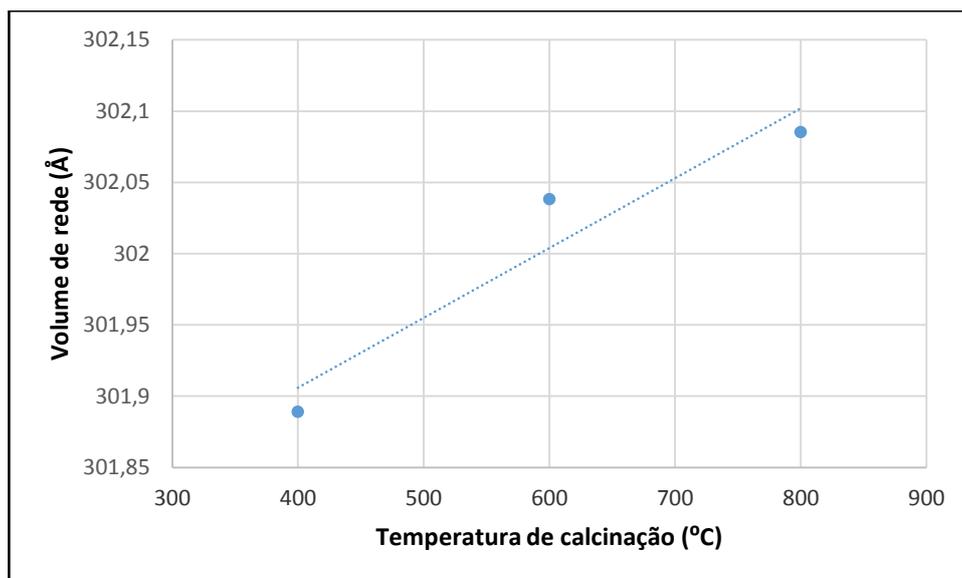
Tabela VI: Parâmetros obtidos pelo Refinamento Rietveld para a fase $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ da amostra calcinada a 400 °C.

| $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (400 °C) | ICSD | Refinamento Rietveld | Diferença |
|---|--------|----------------------|-----------|
| a (Å) = b (Å) | 8,345 | 8,349405 | 0,004405 |
| c (Å) | 8,345 | 8,321847 | 0,023153 |
| V(Å) | 581,14 | 580,137 | 1,003 |

Os parâmetros de rede a e b obtidos pelo refinamento foram bastante próximos do valor teórico para a estrutura cristalina cúbica da maghemita. No entanto, o volume de rede obtido apresentou uma diminuição de 1,003 Å em relação ao valor do cartão ICSD, esta diminuição provavelmente está relacionada a um grande número de tensões na rede.

Ainda em relação ao volume de rede, observou-se que quanto maior foi a temperatura de calcinação, maior e mais próximo este parâmetro estavam do cartão ICSD para a fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, como mostra o gráfico da Figura 24, que relaciona o volume de rede da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido pelo refinamento com a temperatura de calcinação da amostra. Isto acontece porque quando aumenta a temperatura de calcinação, aumenta também a cristalinidade do material, diminuindo assim as tensões na rede.

Figura 24: Gráfico da relação Volume de rede x Temperatura de calcinação para o $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.



Os resultados do Refinamento Rietveld foram considerados satisfatórios, pois os parâmetros S (*goodness of fit*) estiveram próximos de 1. A seguir será realizado o cálculo do tamanho de cristalito por Scherrer.

4.1.3.3 Cálculo do tamanho de cristalito

Como foi visto por Refinamento Rietveld, o aumento da temperatura de calcinação aumenta também a cristalinidade do material. Isto pode ser constatado pelo alargamento de picos, já que a amostra calcinada a 800 °C apresenta os picos mais definidos que a amostra 600 e 400. Entre todas, a amostra calcinada a 400 possui os picos mais alargados. Este fator também pode estar ligado ao tamanho de cristalito. Deste modo, o tamanho de cristalito das amostras foi calculado pela Equação de Scherrer (Equação 1)^{[70] [73] [74]}.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:

d é o diâmetro médio do cristalito;

K é a constante de forma (0,9);

λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,154 nm);

β é a largura do pico a meia altura (FWHM);

θ é o ângulo de difração (ângulo de Bragg).

Foram identificados os índices de Miller referentes aos planos cristalográficos das fases, com os respectivos ângulos de difração de Bragg através dos cartões do banco de dados JCPDS (n 33 - 0664 hematita e n 39 - 1346 magnetita). A Figura 25 mostra os difratogramas das amostras calcinadas a 600 e 800 °C e os índices de Miller referentes à fase cristalina $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{[17][34][35][36][75]}.

O cálculo do tamanho de cristalito, pela Equação (1), foi realizado para os 10 picos mais intensos observados nos difratogramas. As Tabelas VII e VIII apresentam os resultados obtidos para as amostras 800 e 600, respectivamente.

Figura 25: Difratograma das amostras 600 e 800 sobrepostos, com a identificação dos índices de Miller referentes aos planos cristalográficos da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

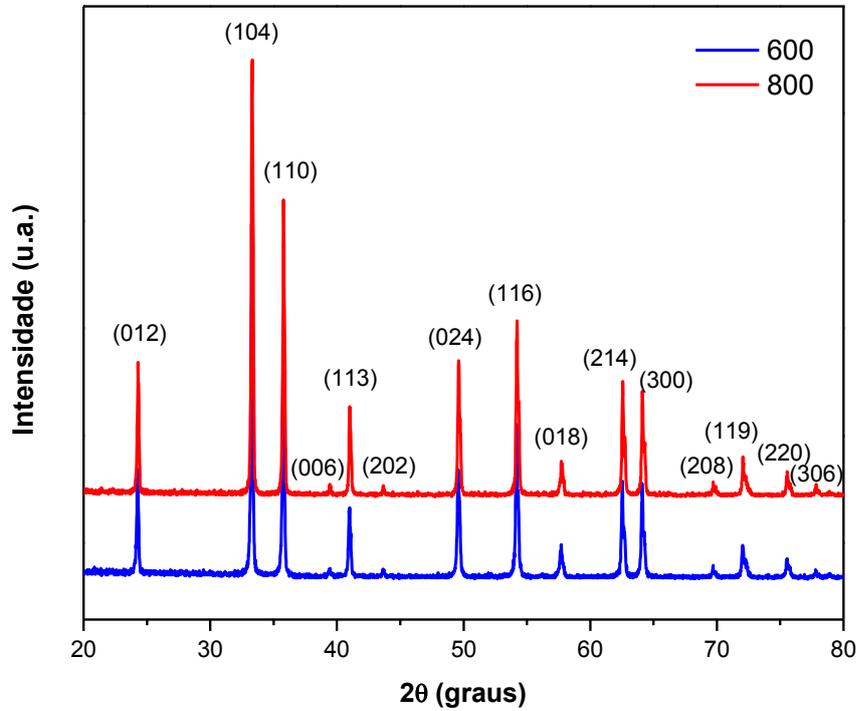


Tabela VII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ calcinado a 800 °C pela Equação de Scherrer.

| Índice de Miller | 2θ | FWHM | Tamanho de cristalito (nm) |
|------------------|------|--------|----------------------------|
| (012) | 24,3 | 0,1595 | 51,53 |
| (104) | 33,3 | 0,1512 | 55,46 |
| (110) | 35,8 | 0,1467 | 57,53 |
| (113) | 41,0 | 0,1664 | 51,55 |
| (024) | 49,6 | 0,2057 | 43,03 |
| (116) | 54,2 | 0,1591 | 56,75 |
| (018) | 57,7 | 0,1591 | 57,65 |
| (214) | 62,6 | 0,1331 | 70,72 |
| (300) | 64,1 | 0,1435 | 66,06 |
| (119) | 72,0 | 0,1320 | 75,23 |
| Média | | | 57,14 |

Tabela VIII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ calcinado a 600 °C pela Equação de Scherrer.

| Índice de Miller | 2θ | FWHM | Tamanho de cristalito (nm) |
|-------------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------------|
| (012) | 24,2 | 0,1636 | 50,22 |
| (104) | 33,3 | 0,1688 | 49,68 |
| (110) | 35,7 | 0,1716 | 49,19 |
| (113) | 41,0 | 0,1944 | 44,12 |
| (024) | 49,5 | 0,2456 | 36,02 |
| (116) | 54,2 | 0,2105 | 42,87 |
| (018) | 57,7 | 0,1597 | 57,12 |
| (214) | 62,5 | 0,1520 | 61,82 |
| (300) | 64,1 | 0,1377 | 68,84 |
| (119) | 72,0 | 0,1776 | 55,91 |
| Média | | | 49,95 |

Na Figura 26 está apresentado o difratograma da amostra 400. Estão identificados os picos referentes aos planos das duas fases. No difratograma da amostra 400 houve uma inversão de picos em relação às outras amostras. No difratograma das amostras 600 e 800 o pico mais intenso se encontra em aproximadamente $2\theta = 33,3^\circ$ (referente ao plano (104)), porém no difratograma da amostra 400 o pico mais intenso aparece em aproximadamente $2\theta = 36,1^\circ$, pois acontece uma sobreposição do pico mais intenso da maghemita (correspondente ao plano (311)) com o pico correspondente ao plano (110) da hematita. Neste caso, foram utilizados nos cálculos os 10 picos mais intensos para a fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e os 5 picos mais intensos para a fase $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Os resultados dos cálculos dos tamanhos de cristalito feitos a partir da Equação de Scherrer (Equação 1) para as fases $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ estão apresentados nas Tabelas IX e X, respectivamente.

Figura 26: Difratoograma da amostra 400 com a identificação dos índices de Miller referentes aos planos cristalográficos das fases α - Fe_2O_3 (em vermelho) e γ - Fe_2O_3 (em preto).

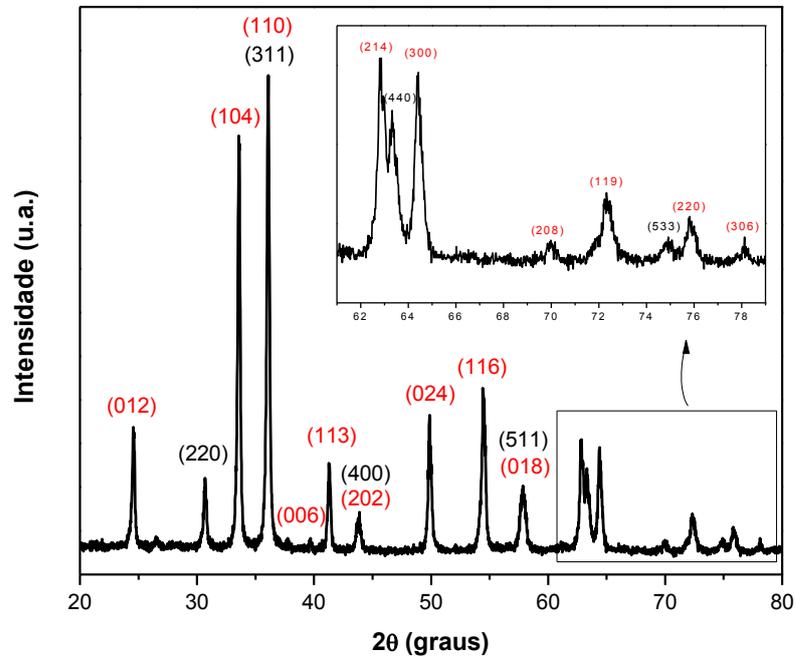


Tabela IX: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do α - Fe_2O_3 calcinado a 400 °C pela Equação de Scherrer.

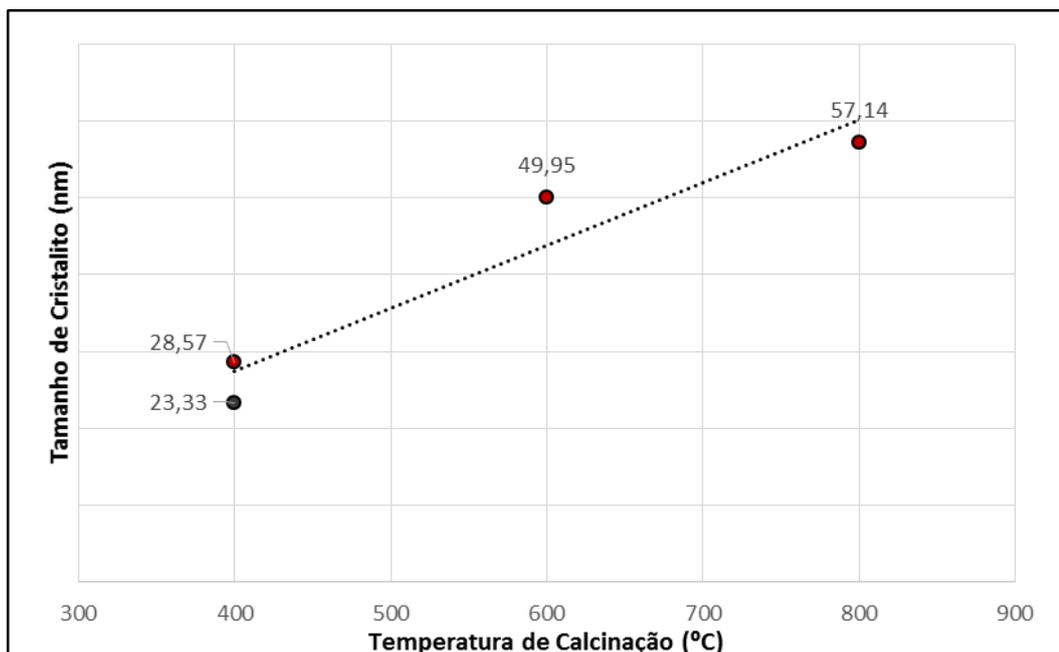
| Índice de Miller | 2θ | FWHM | Tamanho de cristalito (nm) |
|------------------|------|--------|----------------------------|
| (012) | 24,5 | 0,2170 | 37,88 |
| (104) | 35,6 | 0,2378 | 35,48 |
| (110) | 36,0 | 0,2884 | 29,29 |
| (113) | 41,3 | 0,2543 | 33,76 |
| (024) | 49,9 | 0,2820 | 31,42 |
| (116) | 54,4 | 0,3342 | 27,03 |
| (018) | 57,8 | 0,5562 | 16,50 |
| (214) | 62,8 | 0,3380 | 27,85 |
| (300) | 64,4 | 0,3781 | 25,11 |
| (119) | 72,3 | 0,4461 | 22,30 |
| Média | | | 28,57 |

Tabela X: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito do $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ calcinado a 400 °C pela Equação de Scherrer.

| Índice de Miller | 2 θ | FWHM | Tamanho de cristalito (nm) |
|------------------|------------|--------|----------------------------|
| (220) | 30,7 | 0,2821 | 29,53 |
| (311) | 36,0 | 0,2531 | 33,38 |
| (400) | 43,8 | 0,4054 | 21,36 |
| (511) | 57,8 | 0,5372 | 17,08 |
| (440) | 63,3 | 0,4046 | 23,33 |
| Média | | | 23,33 |

Analisando as Tabelas VII, VIII, IX e X constatamos que a diminuição da temperatura de calcinação provocou o alargamento de picos, o que indica a diminuição da cristalinidade e do tamanho de cristalito, visto que com a temperatura de calcinação em 400 °C os picos se mostraram mais alargados e o tamanho de cristalito calculado para a fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foi menor que para as amostras 600 e 800, como mostra o gráfico da Figura 27, que relaciona o tamanho de cristalito com a temperatura de calcinação. Segundo a literatura, quanto maior a temperatura de processamento, maior a cristalinidade e maior o tamanho de grão. [76]

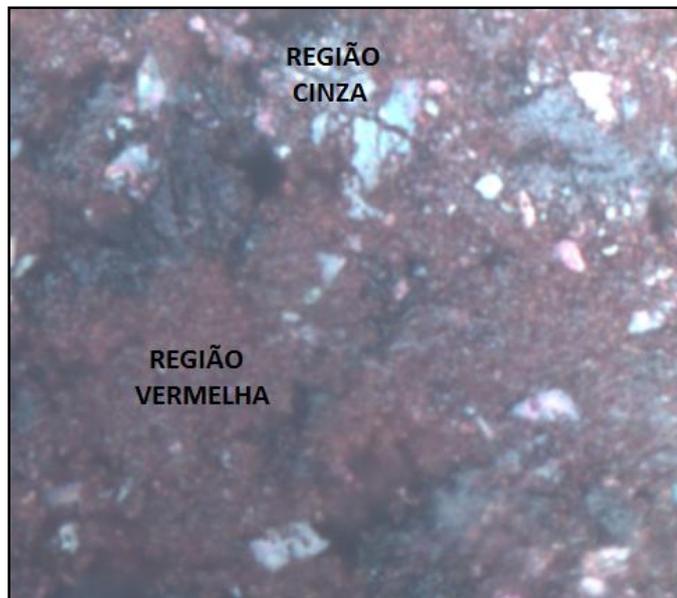
Figura 27: Gráfico da relação Tamanho de cristalito x Temperatura de calcinação dos óxidos de ferro sintetizados, onde o ponto em vermelho representa o $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e o preto representa o $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.



4.1.4 Espectroscopia Raman

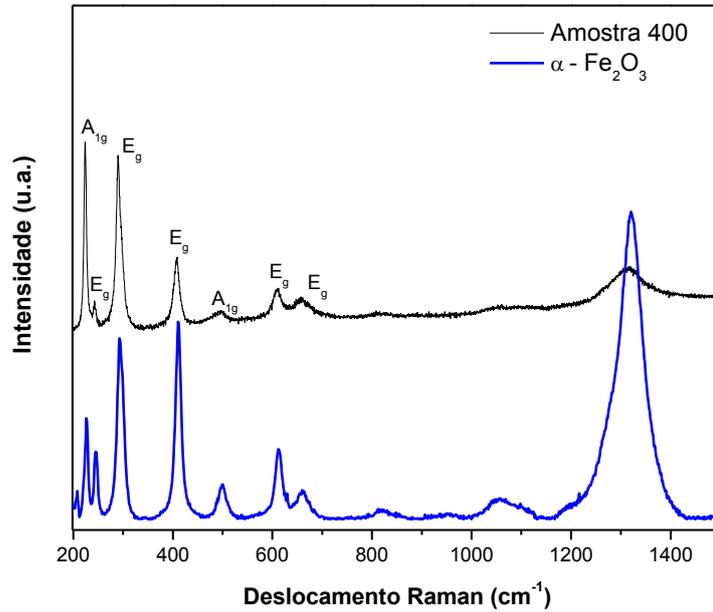
Por meio da Microscopia confocal Raman (Figura 28) do óxido calcinado a 400 °C, foi possível identificar duas regiões bastante heterogêneas na amostra, uma de coloração mais escura (chamada de Região Cinza) e outra de coloração avermelhada (chamada de Região Vermelha). Por ser a Espectroscopia Raman uma análise pontual, foram obtidos dois espectros, um para cada região.

Figura 28: Microscopia Raman da amostra 400.



A Figura 29 apresenta o espectro Raman da amostra 400 na Região Cinza e o padrão correspondente à hematita retirado do banco de dados de espectros Raman Ruff^[77] (R050300), identificando os modos vibracionais da hematita encontrados na amostra 400 (Região Cinza), onde o modo vibracional A_{1g} correspondente ao movimento longitudinal dos planos e o modo E_g corresponde ao movimento transversal. Em torno de 1300 cm^{-1} observa-se a banda referente ao espalhamento de magnon da estrutura magnética^[76].

Figura 29: Espectro Raman da amostra 400 na região cinza e padrão Ruff correspondente (R050300). Na figura estão indicados os modos vibracionais correspondentes.



A estrutura romboédrica $3m$ do $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pertence ao grupo espacial D_{3d}^6 e apresenta 18 modos vibracionais, sendo 14 ópticos e 4 acústicos. De acordo com a teoria de grupo, os seguintes modos vibracionais são previstos no centro da primeira zona de Brillouin (Equação 2):

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad (2)$$

Os modos opticamente silenciosos $2A_{1u}$ e $2A_{2u}$ são inativos no Raman. Dos modos ópticos, $2A_{1g}$ e $5E_g$ são ativos no Raman; $3A_{2g}$ e $4E_u$ são inativos^[76].

A Tabela XI apresenta as bandas encontradas no espectro experimental da Figura 29 e as respectivas atribuições dos modos vibracionais.

Tabela XI: Bandas encontradas no espectro da amostra 400 na região cinza e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman.

| Deslocamento Raman (cm ⁻¹) | Modos Vibracionais ^{[22][33][71][76]} |
|--|--|
| 224,5 | A _{1g} |
| 241,0 | E _g |
| 287,7 | E _g |
| 407,2 | E _g |
| 496,8 | A _{1g} |
| 609,9 | E _g |
| 656,3 | E _g |

A Figura 30 mostra o espectro Raman obtido para a amostra 400 na Região Vermelha e o padrão encontrado para o Fe₂O₃ no banco de dados Rruff (R070240.2).

Os modos vibracionais esperados no centro da primeira zona de Brillouin de uma estrutura cúbica do espinélio de grupo espacial Fd3m da maghemita é dada pela Equação 3:

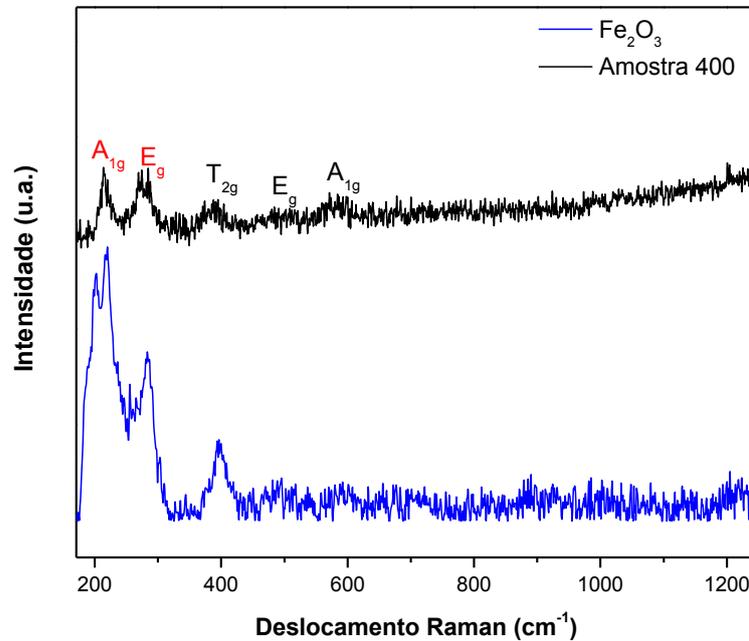
$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + E_{1g} + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u} \quad (3)$$

Onde (A_{1g} + E_g + 3T_{2g}) são os modos ativos no Raman e 4T_{1u} é ativo no infravermelho. T_{1g}, A_{2u}, E_u e T_{2u} são opticamente silenciosos^[76].

O cartão encontrado no banco de dados Rruff (R070240.2) não especifica a fase, então para atribuição das bandas, foram consultados trabalhos semelhantes na literatura.

Babay et al., 2015^[76], fizeram a síntese da maghemita por coprecipitação, utilizando FeCl₂ e FeCl₃ como precursores, obtendo um espectro Raman similar ao obtido para a amostra 400 na região vermelha. As duas primeiras bandas foram atribuídas aos modos A_{1g} e E_g da hematita. As bandas referentes à maghemita foram observadas em 365 (T_{2g}), 511 (E_g) e 700 cm⁻¹ (A_{1g}). Segundo eles, a posição das bandas depende do método de preparação e da distribuição de vacâncias na célula unitária. Cornell e Schwertmann (2003)^[22] atribuem à maghemita as seguintes bandas: 381, 486, 670 e 718 cm⁻¹.

Figura 30: Espectro Raman obtido para a amostra 400 na região vermelha e padrão de Fe_2O_3 obtido no banco de dados Ruff (R070240.2).



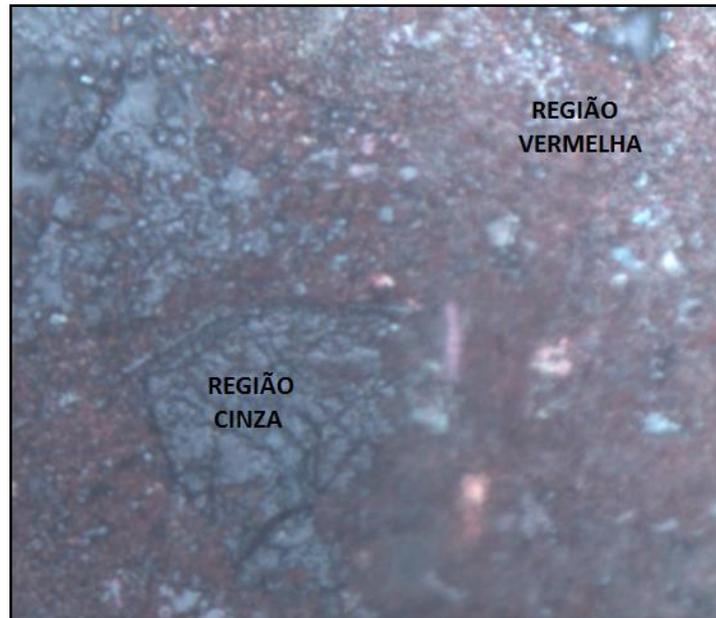
A Tabela XII apresenta os números de onda e atribuições das bandas obtidas com a amostra 400 na região vermelha.

Tabela XII: Bandas encontradas no espectro da amostra 400 na região vermelha e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman.

| Deslocamento Raman (cm^{-1}) | Modos vibracionais ^{[22][61][62][76][78]} |
|---|--|
| 214,2 | $A_{1g}(\alpha)$ |
| 274,5 | $E_g(\alpha)$ |
| 389,7 | $T_{2g}(\gamma)$ |
| 493,5 | $E_g(\gamma)$ |
| 581,2 | $A_{1g}(\gamma)$ |

Por meio da Microscopia Raman do óxido calcinado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 31), também foi possível identificar duas regiões distintas na amostra, uma de coloração mais escura (chamada de Região Cinza) e outra de coloração avermelhada (chamada de Região Vermelha). Neste caso, também foram obtidos dois espectros, um para cada região.

Figura 31: Microscopia Raman da amostra 600.



A Figura 32 apresenta os espectros obtidos para a amostra 600 nas regiões cinza e vermelha. Para o óxido calcinado a 600 °C não foram obtidos espectros com picos distintos. As duas regiões apresentaram as bandas referentes aos modos vibracionais da hematita, identificados na Tabela XIII. Houve apenas uma diferença na intensidade dos picos, o espectro obtido para a região cinza apresenta os picos mais intensos e bem definidos que o espectro obtido para a região vermelha. Segundo Cornell e Schwertmann (2003)^[22], esta diferença de intensidade está relacionada com a cristalinidade. Desta forma, a região cinza apresenta uma cristalinidade maior que a região vermelha.

Figura 32: Espectros Raman obtidos para a amostra 600 na região cinza e na região vermelha.

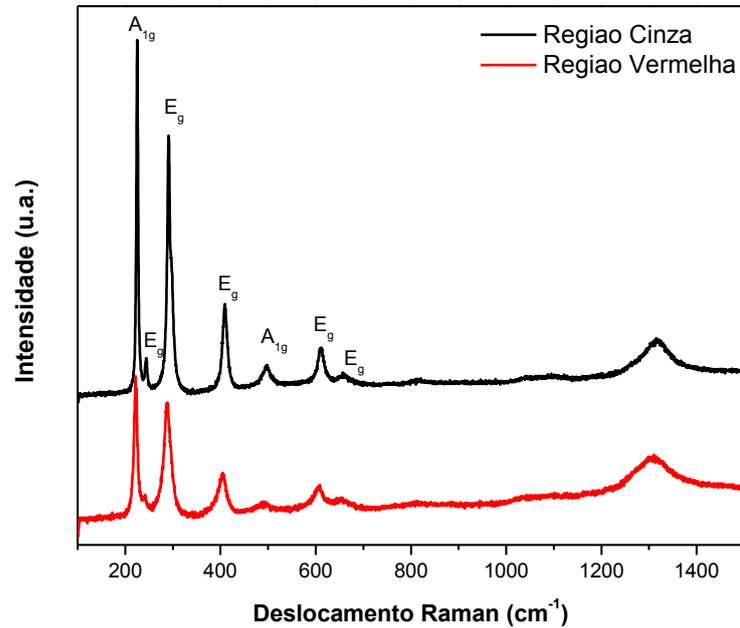
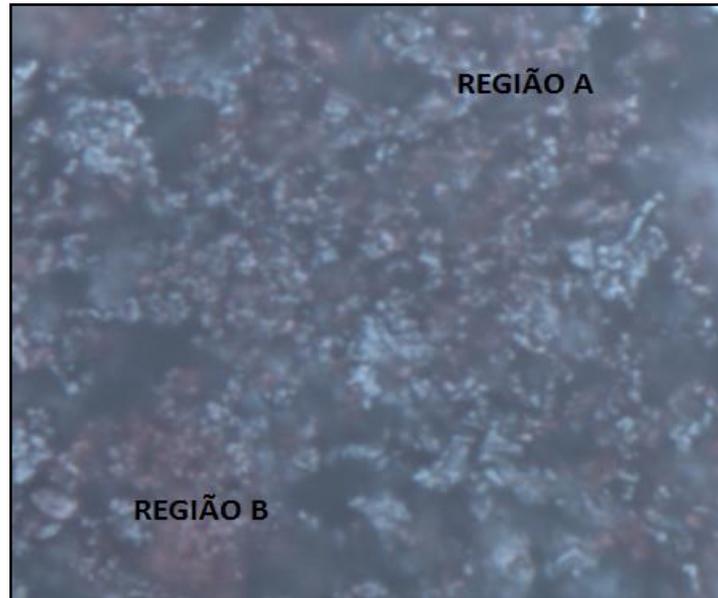


Tabela XIII: Bandas encontradas nos espectros da amostra 600 nas duas regiões e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman.

| Deslocamento Raman (cm ⁻¹) | Modos Vibracionais ^{[33][71][76]} |
|--|--|
| 220,6 | A _{1g} |
| 241,5 | E _g |
| 291,9 | E _g |
| 409,5 | E _g |
| 498,5 | A _{1g} |
| 608,5 | E _g |
| 658,8 | E _g |

A Microscopia Raman do óxido calcinado a 800 °C (Figura 33) não apresentou regiões muito distintas, a amostra se mostrou mais homogênea que as amostras 400 e 600. Foram identificadas apenas algumas regiões um pouco mais escuras que outras. Esta região mais escura foi chamada de região A e a região mais clara foi chamada de região B. Para efeito de comparação com as amostras 600 e 400, também foram obtidos dois espectros para a amostra 800.

Figura 33: Microscopia Raman da amostra 800.



A Figura 34 apresenta os espectros obtidos para a amostra 800 nas regiões A e B. Para o óxido calcinado a 800 °C, as duas regiões apresentaram as bandas referentes aos modos vibracionais da hematita, atribuídas na Tabela XIV. A região A apresentou os picos mais intensos e bem definidos que a região B, o que indica que a região mais escura (Região A) é mais cristalina que a região B^[22].

Figura 34: Espectros Raman obtidos para a amostra 800 nas regiões A e B.

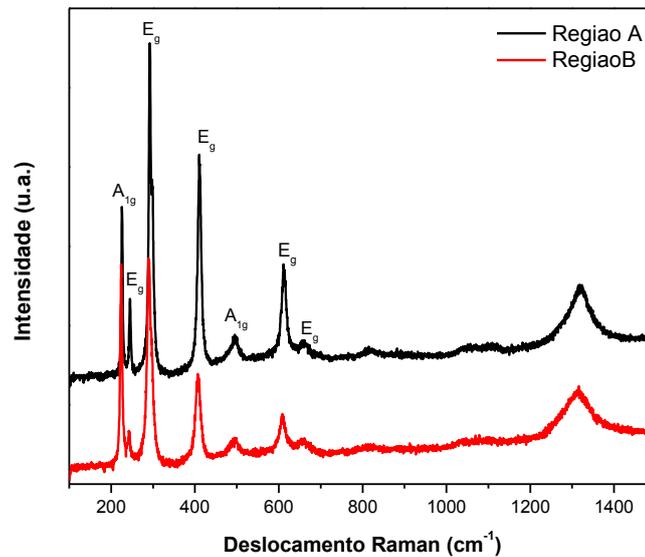


Tabela XIV: Bandas encontradas nos espectros da amostra 800 nas regiões A e B e as respectivas atribuições dos modos vibracionais ativos no Raman.

| Deslocamento Raman (cm^{-1}) | Modos Vibracionais ^{[33][71][76]} |
|---|--|
| 224,5 | A _{1g} |
| 245,9 | E _g |
| 292,3 | E _g |
| 409,8 | E _g |
| 495,3 | A _{1g} |
| 609,5 | E _g |
| 659,3 | E _g |

Depois de observar as diferenças na homogeneidade das amostras e identificados os picos referentes aos modos ativos no Raman da hematita e da maghemita, o estudo morfológico dos óxidos calcinados a 400, 600 e 800 °C foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 35, 36 e 37 mostram as imagens obtidas para as amostras de Fe₂O₃ com temperatura de calcinação de 400, 600 e 800 °C, respectivamente.

Figura 35: MEV do Fe₂O₃ calcinado a 400 °C.

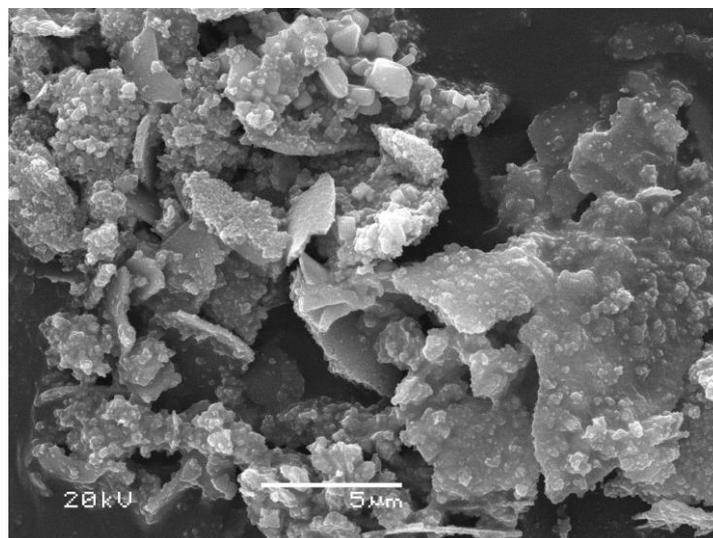


Figura 36: MEV do Fe_2O_3 calcinado a 600 °C.

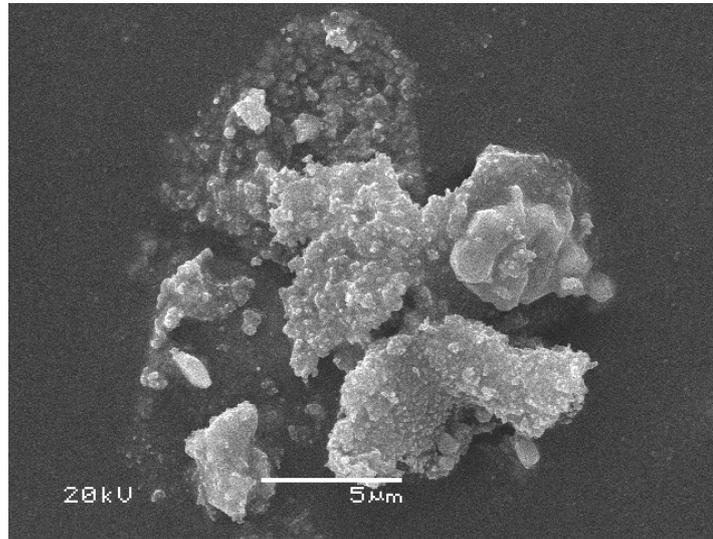
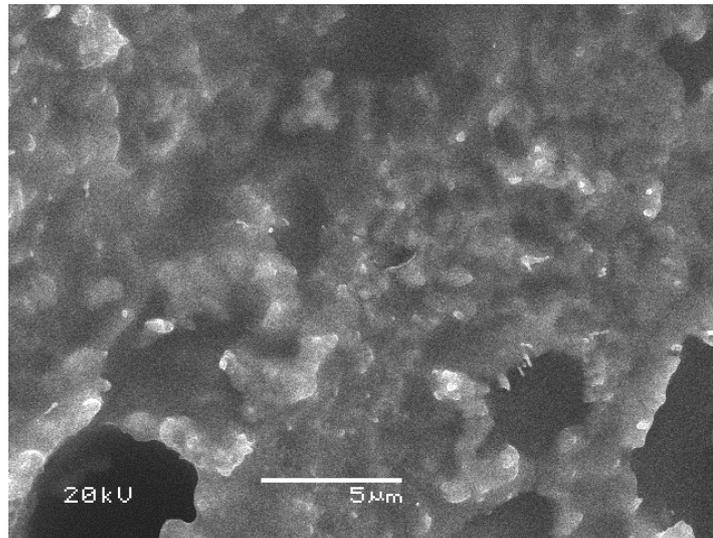


Figura 37: MEV do Fe_2O_3 calcinado a 800 °C.



As Figuras 35, 36 e 37 mostram que as nanopartículas de Fe_2O_3 formam grandes aglomerados. Este é um dos efeitos do método de síntese dos precursores poliméricos^{[19][31]}. Na Figura 35 é possível ver um crescimento em forma de placas. Devido à grande formação de aglomerados, não foi possível determinar os diâmetros de cristalitos por meio da técnica de MEV.

Para uma melhor visualização do tamanho das nanopartículas de Fe_2O_3 seria necessário um estudo por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), pois nesta técnica o feixe de elétrons atravessa a amostra, não somente faz uma varredura na superfície.

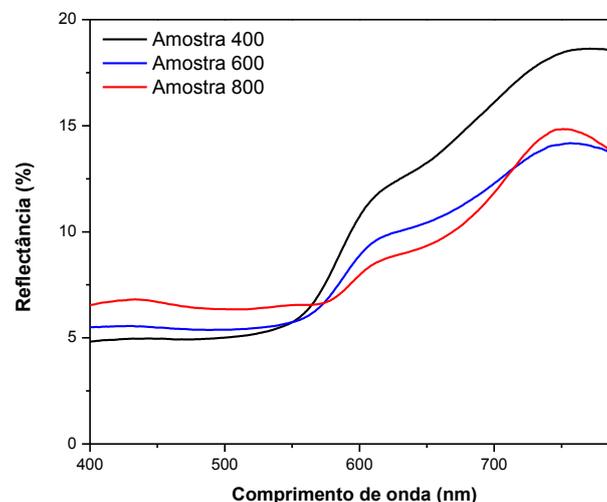
Depois de conhecer a estrutura e morfologia dos materiais sintetizados, quando se trabalha com semicondutores é interessante conhecer o valor do band gap destes materiais. Para auxiliar neste estudo, foi utilizada a técnica de Reflectância Difusa.

4.1.6 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV – Visível

Como foi visto na Revisão da Literatura, os semicondutores possuem uma separação entre banda de valência ocupada e a banda de condução desocupada. A promoção de um elétron da banda de valência para a de condução deixa uma lacuna que pode mover-se através do cristal. A condução ocorre pelo movimento de elétrons na banda de condução ou de lacunas na banda de valência^{[25][27]}. Por isso, ao se trabalhar com semicondutores, é importante conhecer o valor deste hiato de energia, ou band gap (E_g). O valor teórico de band gap da hematita é em média $2,2 E_v$ e da maghemita é de $2,0 E_v$ ^[22].

Na Figura 38 encontram-se as curvas de Espectroscopia Eletrônica na Região do UV – Visível no modo reflectância difusa obtidas para os óxidos calcinados a 400, 600 e 800 °C. Para análise dos dados foi utilizada a teoria de Kubelka – Munk^[79].

Figura 38: Curvas de reflectância difusa obtidas para amostras de Fe_2O_3 calcinadas a 400, 600 e 800 °C.



A teoria de Kubelka – Munk^[79] é utilizada para relacionar o espectro obtido no modo reflectância com a absorção, estabelecendo uma correlação entre os coeficientes de absorção (K) e de dispersão (S) com a reflectância (R). Assim, a equação de Kubelka – Munk é dada pela Equação (4):

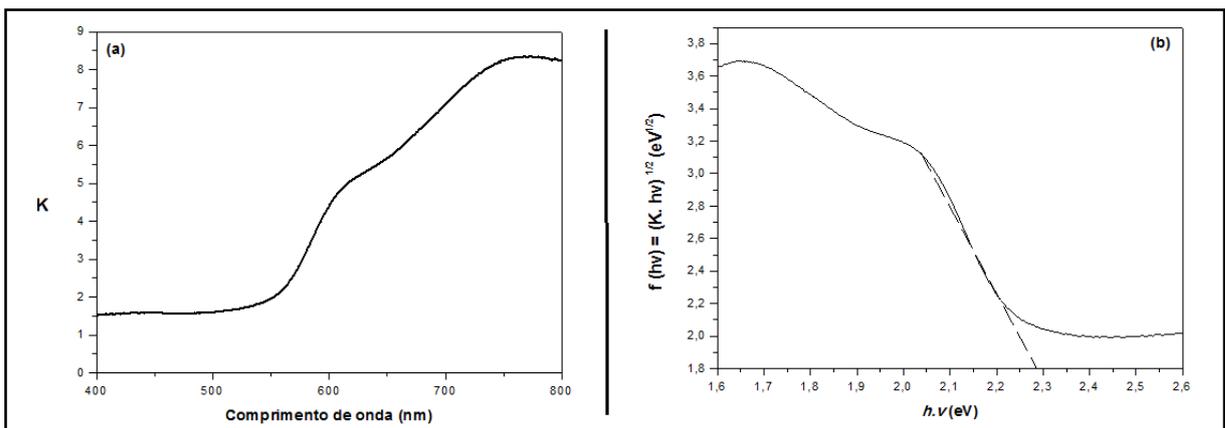
$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (4)$$

Desta forma, foram calculados os valores de K e foram feitos os gráficos de f(R) x Energia (eV), onde E é dada pela Equação (5):

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (5)$$

A seguir estão apresentados os gráficos obtidos com o procedimento realizado por meio da análise de Kubelka – Munk para as amostras 400, 600 e 800. A Figura 39 mostra os gráficos obtidos para o óxido calcinado a 400 °C. Para a determinação do valor de band gap do material foram traçadas retas tangentes no gráfico de f(hv) vs. hv, como mostrado na Figura 39 (b).

Figura 39: Análise de Kubelka – Munk para a amostra 400. (a) K vs. λ (b) f(hv) vs. hv.



Os gráficos obtidos por meio da análise de Kubelka – Munk para a determinação do band gap das amostras 600 e 800 se encontram nas Figuras 40 e 41, respectivamente. Os valores de band gap calculados experimentalmente se encontram na Tabela XV.

Figura 40: Análise de Kubelka – Munk para a amostra 600. (a) K vs. λ (b) $f(h\nu)$ vs. $h\nu$.

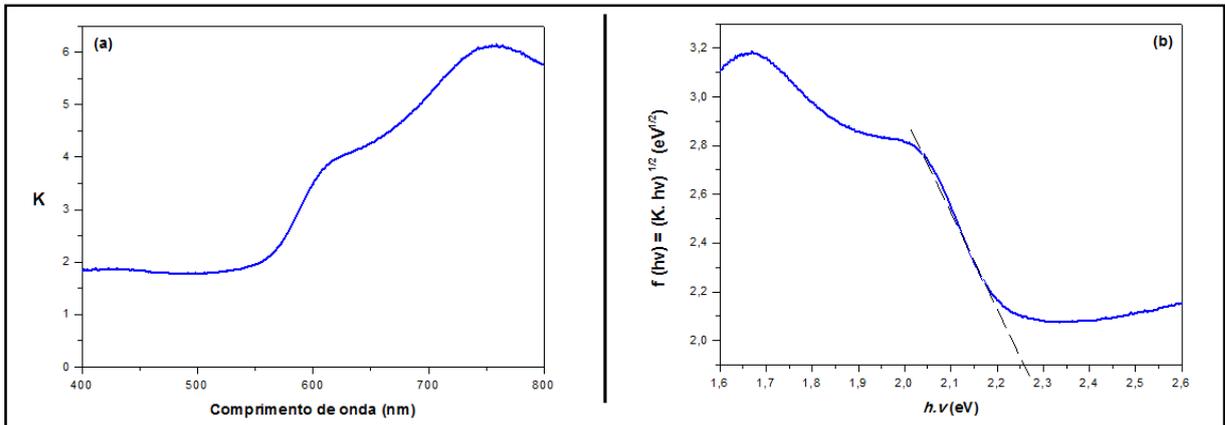


Figura 41: Análise de Kubelka – Munk para a amostra 800. (a) K vs. λ (b) $f(h\nu)$ vs. $h\nu$.

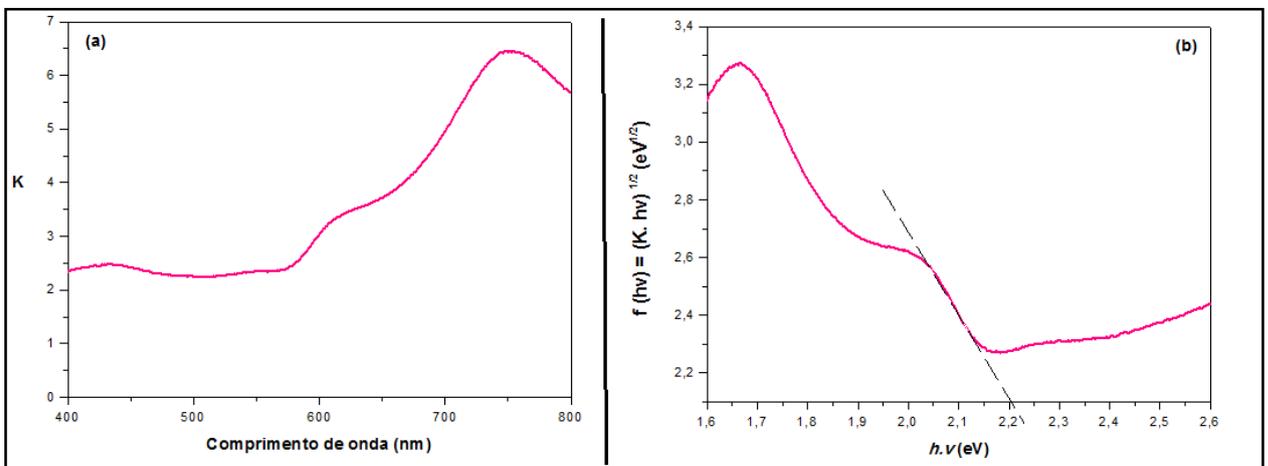


Tabela XV: Valores de band gap calculados para os óxidos de ferro pela teoria de Kubelka - Munk.

| Amostra | E_{gap} (eV) |
|---------|-----------------------|
| 400 | 2,28 |
| 600 | 2,26 |
| 800 | 2,21 |

Observa-se que os valores de energia de band gap calculados experimentalmente para o Fe_2O_3 nas três temperaturas de calcinação foram bem próximos do valor descrito na literatura, diminuindo à medida que aumenta a temperatura de calcinação. O óxido calcinado a 400 °C tem um band gap maior, ou seja, nele há necessidade de mais energia para um elétron da banda de valência atingir a banda de condução.

Para finalizar o estudo dos óxidos de ferro sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, foram realizadas medidas eletroquímicas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ÓXIDOS DE FERRO

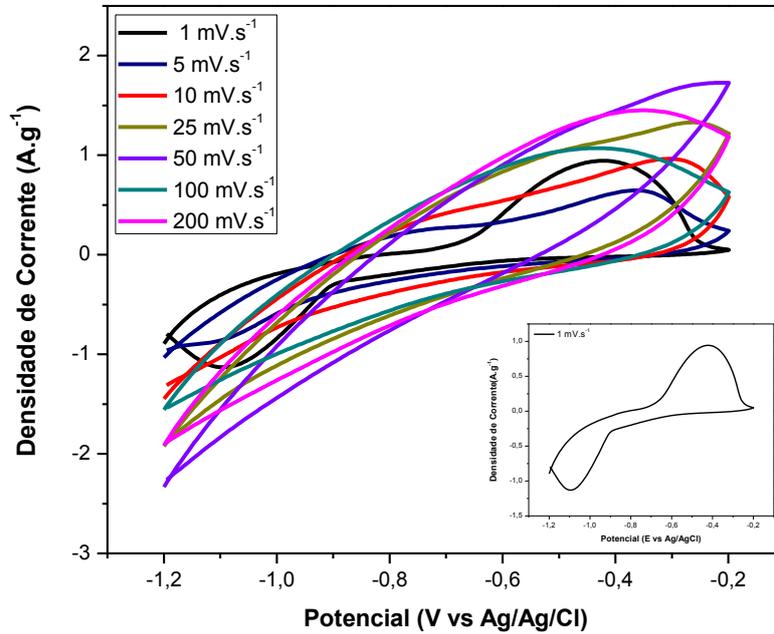
Para realizar o estudo do comportamento eletroquímico dos óxidos de ferro sintetizados neste trabalho aplicados em supercapacitores, foram realizadas medidas de voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga.

4.2.1 Voltametria Cíclica

As curvas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de potencial de -1,2 a -0,2 V em diferentes velocidades de varredura. Em todas as amostras, foram utilizadas as seguintes velocidades: 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As correntes foram normalizadas pelas massas de material ativo dos eletrodos.

Na Figura 42 estão apresentados os voltamogramas obtidos para o óxido calcinado a 400 °C, observa-se no detalhe a curva obtida com a velocidade de varredura de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, que apresenta os sinais de oxirredução do óxido calcinado a 400 °C bem definidos. O processo de oxidação ocorre em -0,45 V e se refere à conversão de Fe^{2+} para Fe^{3+} . O processo de redução ocorre em aproximadamente -1,1 V e se refere à conversão de Fe^{3+} para Fe^{2+} que acontece quando o sentido de varredura ocorre em direção aos potenciais mais negativos. A Figura 42 também mostra que os picos de oxidação se deslocam para potenciais mais negativos à medida que diminui a velocidade de varredura, mostrando que o sistema é irreversível. Os sinais se mostram mais definidos à medida que a velocidade de varredura diminui, o que mostra que os processos são mais perceptíveis com velocidades menores^[58].

Figura 42: Voltamogramas cíclicos obtidos para o óxido calcinado a 400 °C.



A Figura 43 apresenta os voltamogramas obtidos para o óxido calcinado a 600 °C. Nas curvas de voltametria cíclica do óxido calcinado a 600 °C, o pico catódico também se desloca para potenciais mais negativos à medida que a velocidade de varredura diminui. No detalhe da figura, o voltamograma obtido com a velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹ também exibe o pico de oxidação em aproximadamente -0,45 V e o pico de redução em aproximadamente -1,1 V.

Na Figura 44 estão apresentados os voltamogramas obtidos para o óxido calcinado a 800 °C, onde o pico de oxidação é observado em aproximadamente -0,55 V e o pico de redução aparece em torno de -1,05 V, um pouco deslocado em comparação aos resultados obtidos com as demais amostras. Nestas curvas de voltametria cíclica, além do deslocamento do pico catódico para potenciais mais negativos, é possível observar também o deslocamento do pico anódico para potenciais menos negativos a medida que a velocidade de varredura diminui.

Os óxidos calcinados nas três temperaturas exibiram comportamento característico de pseudocapacitores, com voltamogramas apresentando sinais de oxirredução simétricos em curvas típicas de reações faradaicas reversíveis ^[10]. Para calcular a capacitância específica destes óxidos foram realizadas curvas de carga e descarga.

Figura 43: Voltamogramas cíclicos obtidos para o óxido calcinado a 600 °C.

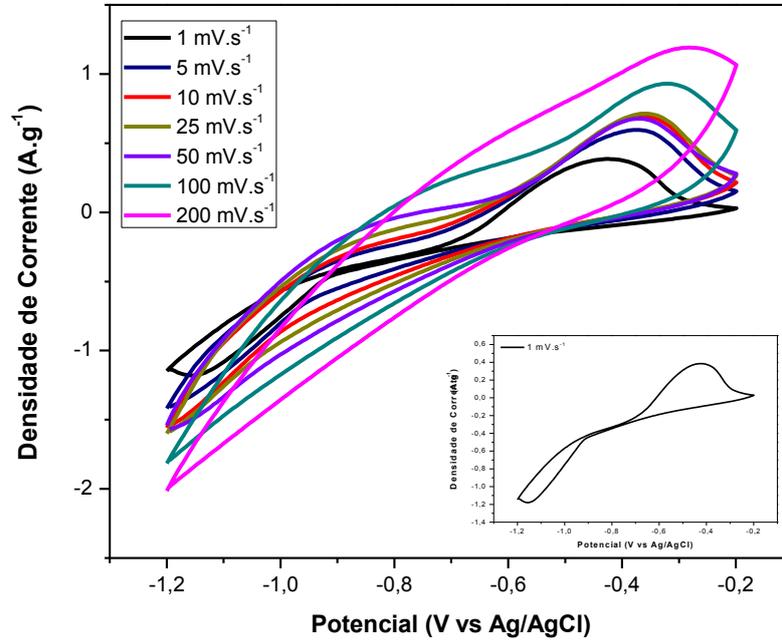
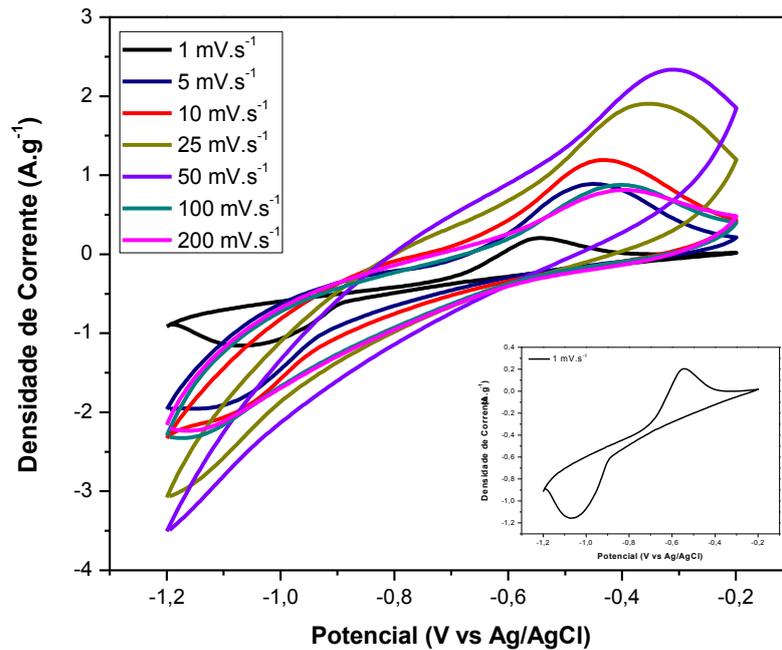


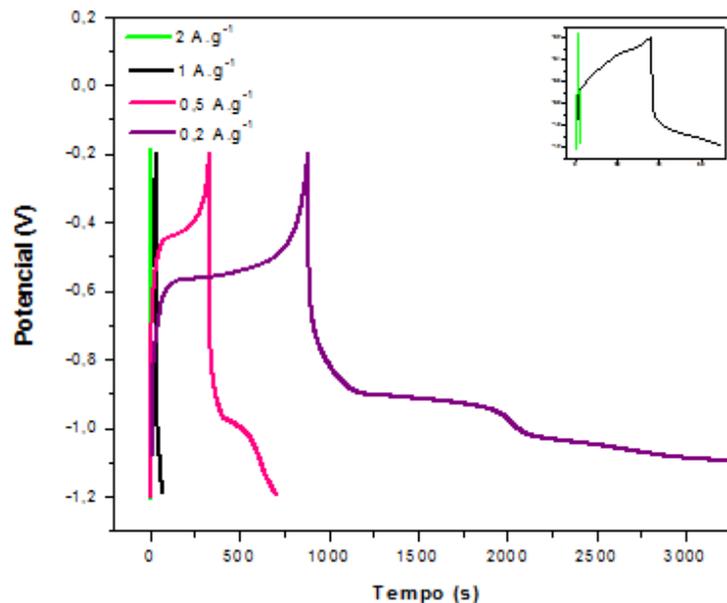
Figura 44: Voltamogramas cíclicos obtidos para o óxido calcinado a 800 °C.



4.2.2 Carga e Descarga

O método galvanostático de carga e descarga é utilizado para medir a capacitância específica de capacitores eletroquímicos a corrente constante. As curvas de carga e descarga foram feitas por cronopotenciometria com diferentes densidades de corrente: 2,0 A.g⁻¹, 1,0 A.g⁻¹, 0,5 A.g⁻¹ e 0,2 A.g⁻¹. As Figuras 45, 46 e 47 exibem as curvas obtidas para o óxido calcinado a 400, 600 e 800 °C, respectivamente.

Figura 45: Curvas de carga e descarga obtidas para o óxido calcinado a 400 °C.



As curvas de carga e descarga do óxido calcinado a 400 °C, apresentadas na Figura 45, mostram um comportamento característico de pseudocapacitores, exibindo uma resistência inicial na descarga causada pelas reações químicas que acontecem na superfície do eletrodo. Diferente do perfil triangular dos materiais utilizados no EDLC, estas curvas apresentam na descarga um decaimento rápido seguido de um longo tempo de descarga^[10].

Os valores de capacitância específica foram calculados pela Equação (6)^[3].

$$SC = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (6)$$

Onde:

I é a corrente aplicada, em A;

Δt é o tempo de descarga;

ΔV é o intervalo de potencial;

m é a massa de material ativo.

Os valores de capacitância específica de descarga obtidos para o óxido calcinado a 400 °C estão apresentados na Tabela XVI. A massa de material ativo no eletrodo foi aproximadamente 0,029 g. O intervalo de potencial adotado foi o mesmo das voltametrias cíclicas (-1,2 a -0,2 V). Como pode ser observado na Figura 45, a curva com densidade de corrente de 0,2 A.g⁻¹ estabilizou a descarga em -1,1 V, por isso o seu intervalo de potencial é de 0,9 V e não 1,0 V, como para as demais densidades de corrente.

Tabela XVI: Valores de capacitância específica do óxido calcinado a 400 °C para diferentes densidades de corrente.

| Densidade de Corrente (A.g⁻¹) | Corrente (A) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância Específica (F.g⁻¹) |
|---|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 2 | 0,058 | 1,0 | 1,16 | 2,3 |
| 1 | 0,029 | 1,0 | 33,8 | 33,8 |
| 0,5 | 0,014 | 1,0 | 381,8 | 184,3 |
| 0,2 | 0,005 | 0,9 | 2345,7 | 449,3 |

Para o óxido calcinado a 600 °C, as curvas também exibem perfil de pseudocapacitores, porém o tempo de descarga é bastante inferior ao óxido 400. Como pode ser observado na Figura 46, os intervalos de potencial variaram bastante. Estes intervalos estão apresentados na Tabela XVII, assim como os valores de capacitância específica obtidos (calculados pela Equação 6). A massa de material ativo no eletrodo foi aproximadamente 0,037 g.

Figura 46: Curvas de carga e descarga obtidas para o óxido calcinado a 600 °C.

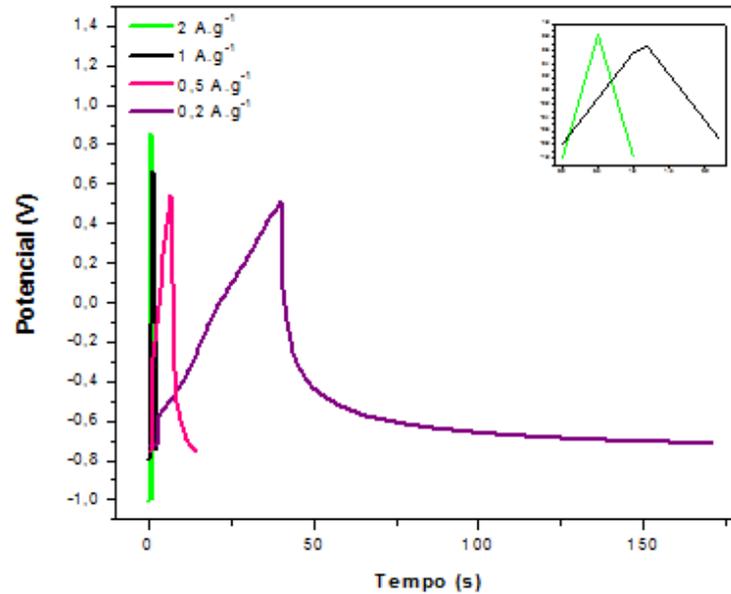


Tabela XVII: Valores de capacitância específica do óxido calcinado a 600 °C para diferentes densidades de corrente.

| Densidade de Corrente (A.g ⁻¹) | Corrente (A) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância Específica (F.g ⁻¹) |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|---|
| 2 | 0,074 | 1,8 | 0,5 | 0,5 |
| 1 | 0,037 | 1,4 | 1,0 | 0,7 |
| 0,5 | 0,018 | 1,25 | 8,2 | 3,2 |
| 0,2 | 0,007 | 1,22 | 129,0 | 19,6 |

A Figura 47 mostra as curvas de carga e descarga de comportamento pseudocapacitivo do óxido calcinado a 800 °C. Os valores de capacitância específica de descarga estão apresentados na Tabela XVIII. A massa de material ativo no eletrodo foi de aproximadamente 0,040 g.

Figura 47: Curvas de carga e descarga obtidas para o óxido calcinado a 800 °C.

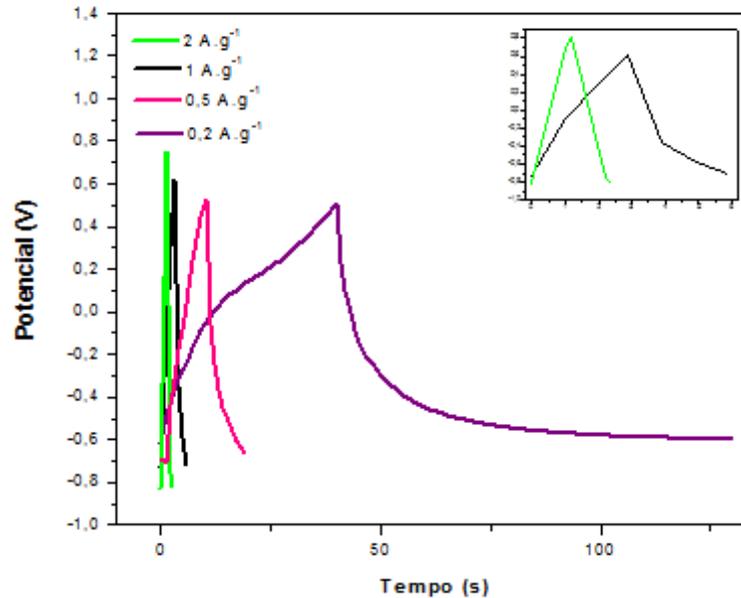


Tabela XVIII: Valores de capacitância específica do óxido calcinado a 800 °C para diferentes densidades de corrente.

| Densidade de Corrente (A.g ⁻¹) | Corrente (A) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância Específica (F.g ⁻¹) |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|---|
| 2 | 0,081 | 1,6 | 1,1 | 1,4 |
| 1 | 0,040 | 1,3 | 3,0 | 2,3 |
| 0,5 | 0,020 | 1,16 | 9,35 | 3,8 |
| 0,2 | 0,008 | 1,1 | 90,4 | 16,4 |

O óxido calcinado a 400 °C, que continha uma mistura de fases α – Fe₂O₃ e γ – Fe₂O₃, apresentou o maior valor de capacitância específica. Além da mistura de fases, a área superficial também é um fator importante a ser considerado, pois a carga acumulada é proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa^[4]. Assim, o material com menor tamanho de cristalito e consequentemente maior área superficial apresenta um valor de capacitância específica maior, já que estes fatores aumentam a área de contato entre o material ativo e o eletrólito, facilitando a difusão de íons e o acúmulo de carga.

Após o estudo dos óxidos de ferro sintetizados neste trabalho, realizou-se a síntese e caracterização do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$, que será abordada no tópico seguinte.

4.3 COMPÓSITO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$

4.3.1 Síntese do rGO pelo método de Hummers

As mudanças provocadas pela oxidação da grafite são perceptíveis através da mudança de coloração e solubilidade em água, uma vez que a grafite possui coloração acinzentada e insolubilidade em água, enquanto o GO apresenta coloração marrom e alta hidrofiliabilidade, devido à presença de grupos funcionais que contêm oxigênio^[45]. Após a redução volta a cor acinzentada e é possível perceber a diminuição da hidrofiliabilidade. A Figura 48 mostra as amostras de GO e rGO obtidas pelo método de Hummers.

Figura 48: Imagem do GO e rGO obtidos pelo método de Hummers.

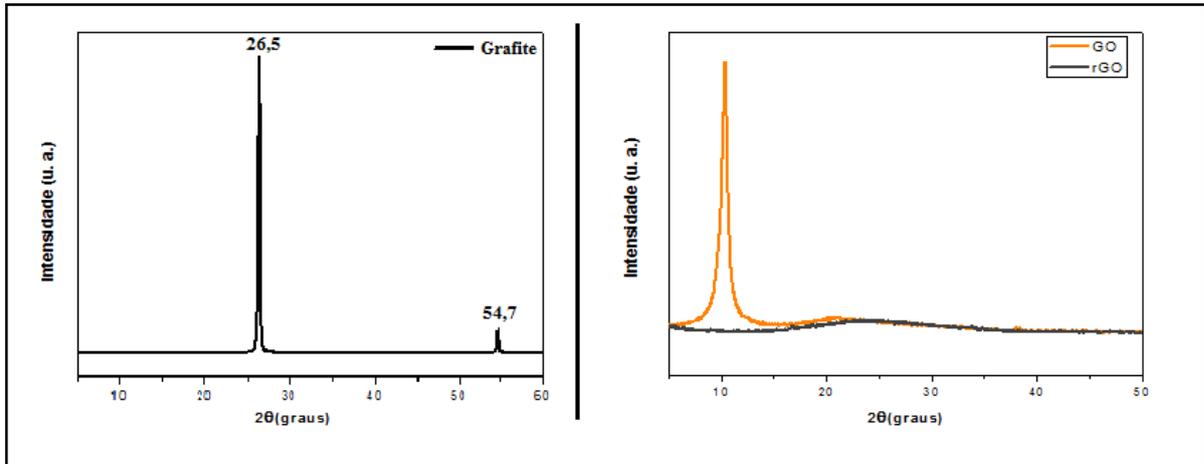


O estudo das mudanças estruturais que ocorreram durante o processo de síntese dos materiais foi realizado por meio de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho, Raman, UV – vis e Difractometria de raios X.

4.3.1.1 Difractometria de Raios X

A Difractometria de raios X foi utilizada para estudar as mudanças estruturais que ocorreram na grafite durante a síntese do óxido de grafeno reduzido. A Figura 49 apresenta os difratogramas da grafite, do GO e do rGO.

Figura 49: Difratoograma de raios X dos materiais grafite, GO e rGO.



O difratograma da grafite hexagonal cristalina apresenta um pico em $26,5^{\circ}$, atribuído ao plano (002), e outro em aproximadamente $54,7^{\circ}$, atribuído à orientação (004). Após a oxidação, o pico referente ao plano cristalino (002) desloca para $10,3^{\circ}$. A distância interplanar pode ser calculada de acordo com a Lei de Bragg (Equação 7)^{[80][81]}:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (7)$$

Onde:

n é o número da interação, no caso interação de primeira ordem.

λ é o comprimento de onda da radiação ($1,54 \text{ \AA}$).

θ é o ângulo de Bragg.

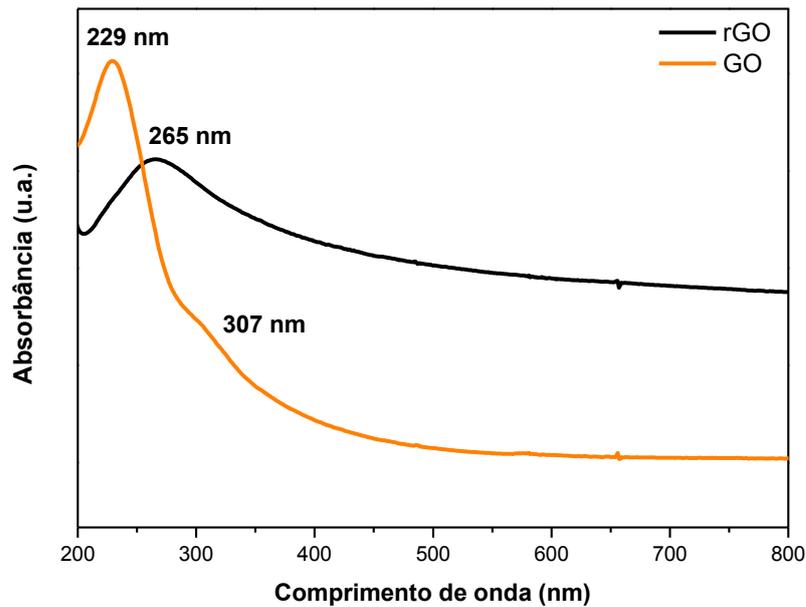
Assim, por meio da Equação 7, verificou-se que após o processo de oxidação a distância entre os planos (002) passou de $3,35 \text{ \AA}$ para $8,57 \text{ \AA}$. Este aumento do espaçamento entre as lamelas pode ser atribuído aos grupos funcionais que contêm oxigênio e água que estão intercalados no GO, o que indica que a grafite foi oxidada. Após a redução química o pico em $10,3^{\circ}$ desaparece, o difratograma do rGO indica apenas a formação de um material amorfo ^{[58][59][82][83][84][85]}.

Após a caracterização estrutural feita por DRX, foram realizadas análises de Espectroscopia eletrônica na região do UV – visível para investigar mudanças estruturais que ocorrem durante o processo de redução do GO.

4.3.1.2 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV – Visível

A Figura 50 mostra os espectros eletrônicos do GO e do rGO em dispersão aquosa.

Figura 50: Espectros eletrônicos do GO e rGO.



O espectro eletrônico obtido para o GO apresenta duas bandas. A primeira, em 229 nm, é atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C = C aromáticas, e a segunda, em 307 nm, se refere às transições $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C = O. Após o processo de redução a segunda banda desaparece e a primeira sofre um deslocamento batocrômico, ou seja, para um comprimento de onda maior ($\lambda = 265$ nm). Isto ocorre porque a quantidade de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ aumenta com a restauração das folhas e a energia necessária para esta transição diminui^{[86][87][88][89][90]}.

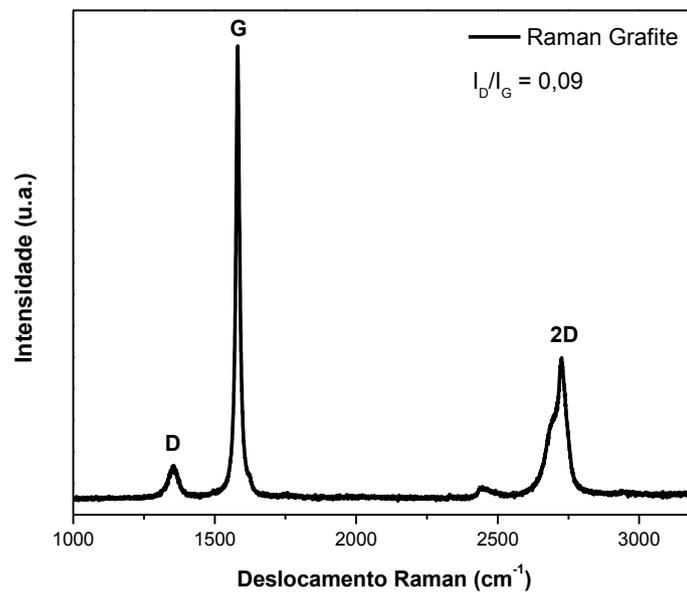
O deslocamento da linha de base dos espectros eletrônicos se deve à menor solubilidade do rGO em água^[45].

Desta forma, mostra-se que no processo de redução química do óxido de grafeno ocorre a diminuição dos grupos funcionais oxigenados e a restauração dos sítios de carbono sp^2 na rede^{[44][45]}.

4.3.1.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada para determinar as mudanças estruturais que ocorrem durante o processo de síntese do óxido de grafeno reduzido e para determinar o grau de redução do GO. A Figura 51 mostra o espectro Raman obtido para a grafite.

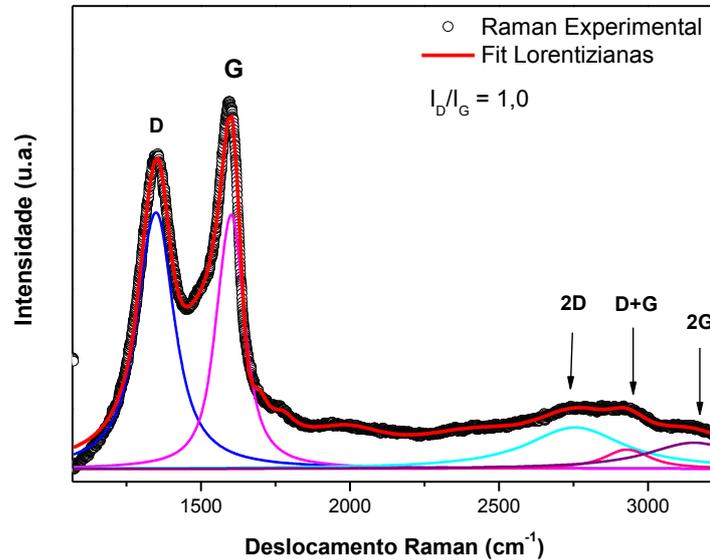
Figura 51: Espectro Raman da grafite.



Em todos os materiais carbonáceos, o espectro Raman exibe as bandas D e G, representadas em torno de 1324 – 1346 cm⁻¹ e 1490 – 1691 cm⁻¹, respectivamente, segundo Mei et al., 2015^[83]. No espectro da grafite utilizada neste trabalho (Figura 51), as bandas D e G aparecem em 1350 e 1582 cm⁻¹, respectivamente. A banda G, que exibe um pico intenso em 1582 cm⁻¹, corresponde à dispersão de primeira ordem na zona de Brillouin do modo E_{2g}, indicando que a estrutura da grafite é bastante regular^{[83][84]}. A banda D, em aproximadamente 1350 cm⁻¹, é referente a estruturas desordenadas e aos defeitos da rede cristalina, que podem ser buracos, bordas, dopagem ou carbonos com hibridização sp³ ^{[91][92][93]}.

Após a oxidação (Figura 52) a banda D, em aproximadamente 1350 cm⁻¹, torna-se bastante proeminente. A banda D está intimamente relacionada com os defeitos na rede, o que indica que após a oxidação alguns átomos de carbono mudaram de hibridização sp² para sp³, destruindo as ligações duplas C = C.

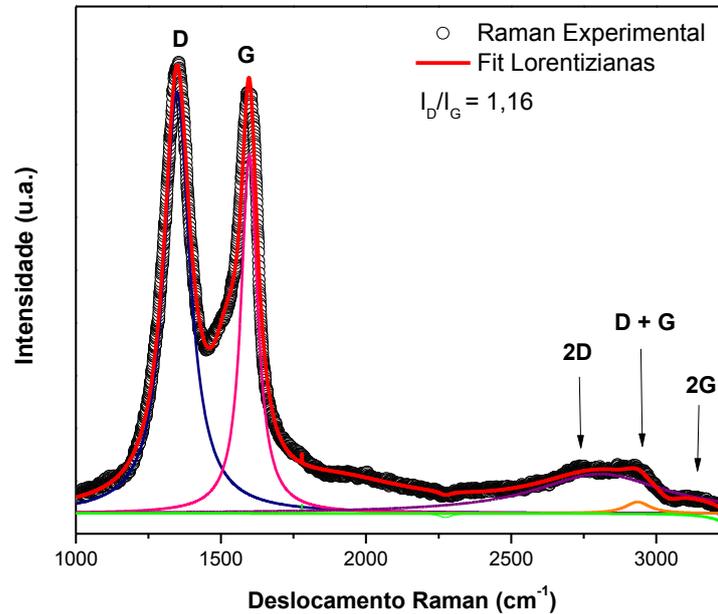
Figura 52: Espectro Raman do óxido de grafeno.



A relação de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) representa a quantidade proporcional de carbono hibridizado sp^3 e sp^2 , então, quanto menor for o valor de (I_D/I_G), melhor será a ordenação e menor será o número de defeitos^[83]. A Figura 53 mostra o espectro Raman obtido para o óxido de grafeno reduzido, onde observa-se um aumento da intensidade da banda D, indicando que o rGO sintetizado possui muitos defeitos que podem ser buracos adquiridos após a remoção de grupos funcionais da superfície das folhas^{[91][92][93]}.

Esta grande quantidade de defeitos afeta diretamente a condutividade do material. As bandas de valência e de condução do grafeno se tocam, ele é considerado um semicondutor de band gap igual a zero. Já para o óxido de grafeno reduzido, devido à presença de grupos funcionais e defeitos, a banda de valência e condução se afastam. Por isso o grafeno obtido pelo método físico possui maior condutividade que o obtido pelo método químico. Devido à grande quantidade de defeitos do material sintetizado neste trabalho, adquirido após a remoção de grupos funcionais residuais, é provável que o valor da condutividade deste material seja afetado^{[45][93]}.

Figura 53: Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido.



Pavoski, 2014^[93], comparou os espectros Raman do grafeno sintetizado pelo método de Hummers e de Staudenmair reduzidos pelo método térmico e químico. Para o material sintetizado pelo método de Staudenmair, a redução química com hidrazina se mostrou bastante agressiva, danificando a estrutura gráfica dos óxidos e relação I_D/I_G foi igual a 1,2. Já para o método de Hummers o resultado foi o contrário, a redução química obteve uma melhor qualidade da estrutura sp^2 , com $I_D/I_G = 0,96$.

Outra informação fornecida pelos espectros Raman é o número de folhas, associada à banda 2D do espectro do rGO. Os espectros do GO e rGO exibem bandas fracas próximas a 2720 , 2920 e 3180 cm^{-1} , que são associadas aos modos de segunda ordem 2D (ou G'), D+G e 2G, respectivamente. Quando se tem apenas uma folha, é obtida apenas uma componente da banda 2D. Com o empilhamento destas folhas, a banda 2D sofre um alargamento e se desdobra em outras bandas. Neste trabalho, no espectro do rGO da Figura 53, percebemos que a banda 2D está sobreposta pelas outras bandas próximas, por isso não foi possível determinar o número de folhas por Espectroscopia Raman^{[45][93]}.

Para identificar os grupos funcionais presentes no GO e no rGO foi realizada a análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho.

4.3.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho foi utilizada para determinar os grupos funcionais presentes nas amostras de GO e rGO. Os espectros vibracionais na região do IV do GO e rGO estão apresentados nas Figuras 54 e 55, respectivamente. A Tabela XIX apresenta as bandas identificadas nos espectros das amostras e as atribuições feitas de acordo com a literatura, comparando com autores que também trabalharam a esfoliação da grafite pelo método de Hummers e a síntese do óxido de grafeno reduzido.

Figura 54: Espectro vibracional na região do infravermelho do GO.

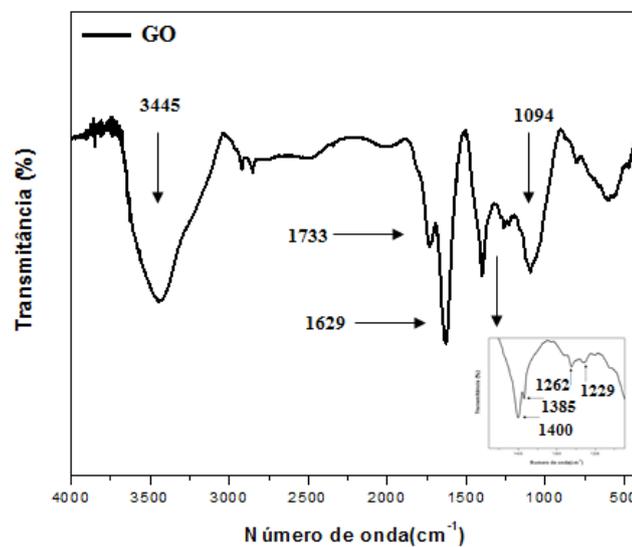


Figura 55: Espectro vibracional na região do infravermelho do rGO.

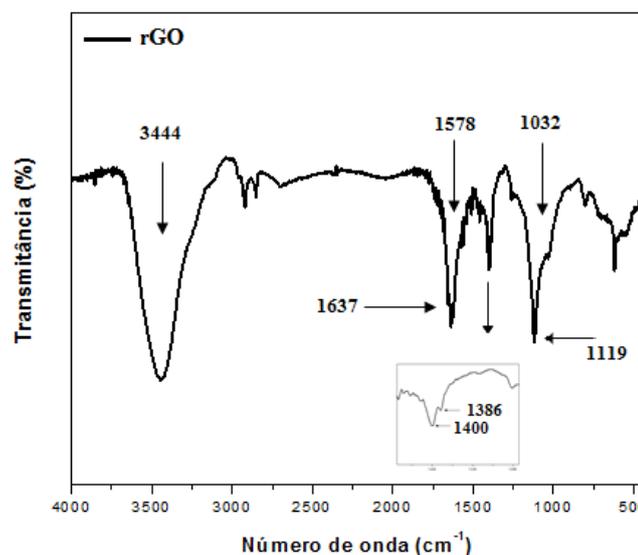


Tabela XIX: Atribuições das bandas de infravermelho do GO e rGO.

| Experimental (cm ⁻¹) | | Literatura (cm ⁻¹) | Atribuição |
|----------------------------------|------|--|--------------------------|
| GO | rGO | | |
| 3445 | 3444 | 3350 – 3600 [82][89][94][95][96][97][98][99][100] | ν O - H |
| 1733 | - | 1700 – 1750 ^{[87][97][99][101]} | ν C = O (carboxila) |
| 1629 | 1637 | 1600 – 1650 ^[45] | ν C = O (carbonila) |
| - | 1578 | 1550 – 1650 ^{[45][94]} | Vibrações C = C no plano |
| 1400 | 1400 | 1400 – 1630 [89][94][95][96][97][98][99] | δ C – O - H |
| 1385 | 1386 | 1334 – 1412 ^[45] | δ C – O - H |
| 1262 | 1261 | 1100 – 1262 ^{[45][87][97][98][99]} | ν C – O (epóxi) |
| 1229 | 1119 | | ν C – O (epóxi) |
| 1094 | 1032 | 1020 – 1110 [95][96][97][98][99][100][101] | ν C – O (alcóxi) |

Analisando a Figura 54, observa-se que no espectro do GO a banda referente ao grupo carbonila é muito intensa e a banda referente às ligações C = C não aparece, por isso o GO é considerado 100% oxidado. Depois da redução (Figura 55) foram restauradas algumas ligações C = C no plano, além disso foram reduzidos os grupos carboxila.

Após a caracterização do óxido de grafeno reduzido obtido, foi realizada a síntese do compósito Fe₂O₃ – rGO.

4.3.2 Caracterização do Compósito Fe₂O₃ – rGO

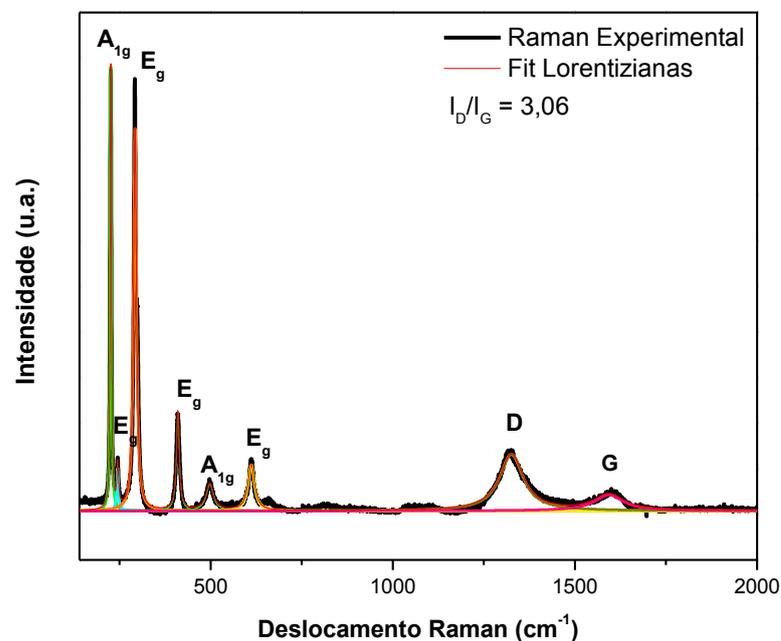
Foram preparados 12 compósitos, variando a proporção de óxido e rGO utilizando os óxidos sintetizados nas três temperaturas de calcinação: Fe₂O₃ 800/rGO (20:80; 50:50; 80:20), Fe₂O₃ 600/rGO (20:80; 50:50; 80:20), Fe₂O₃ 400/rGO (20:80; 50:50; 80:20). Os compósitos foram caracterizados por Espectroscopia Raman, Difratomia de raios X e Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

4.3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, apresentada nos espectros das Figuras 56,57 e 58, foi utilizada para caracterizar e comparar os compósitos Fe₂O₃/rGO (50:50). A variação de composição do compósito não foi levada em conta, a análise foi feita apenas para estudar o efeito sinérgico dos materiais juntos.

O espectro Raman do compósito Fe_2O_3 800/rGO (50:50), Figura 56, apresenta seis picos referentes aos modos vibracionais ativos no Raman da hematita, são eles: 219 (A_{1g}), 247 (E_g), 290,4 (E_g), 404 (E_g), 497,8 (A_{1g}), 611 cm^{-1} (E_g). As bandas D e G do grafeno aparecem em 1321 e 1605 cm^{-1} , respectivamente^{[51][54][55][60]}. A relação de intensidade entre as bandas D e G foi igual a 3,06, aumentando mais de 160% em relação ao rGO sintetizado neste trabalho. Esta relação pode ser indicativa de um aumento considerável na quantidade de defeitos na superfície das folhas de grafeno. Segundo Zhao et al., 2014^[60], estes defeitos podem proporcionar sítios mais ativos para o armazenamento de elétrons, aumentando a capacitância específica do compósito. No entanto observamos neste trabalho que o espectro da hematita apresenta uma banda referente ao espalhamento de magnon em torno de 1300 cm^{-1} , exatamente onde se encontra a banda D do espectro do compósito. Por isso, a relação de intensidade entre as bandas D e G do compósito Fe_2O_3 /rGO pode não representar corretamente a estimativa de defeitos da folha de grafeno no compósito, devido à sobreposição de bandas.

Figura 56: Espectro Raman do compósito Fe_2O_3 800/rGO (50:50).



No espectro Raman do compósito Fe_2O_3 600/rGO (50:50), Figura 57, é possível identificar cinco bandas do óxido de ferro: 223,5 (A_{1g}), 290 (E_g), 404 (E_g), 494 (A_{1g}) e 611 cm^{-1} (E_g). As bandas D e G do rGO aparecem em torno de 1336 e 1599 cm^{-1} , respectivamente. A

relação de intensidade entre a banda D e a banda G foi 16% maior que a relação do rGO sintetizado neste trabalho.

No espectro Raman do compósito Fe_2O_3 400/rGO (50:50), Figura 58, também foram identificadas cinco bandas do óxido de ferro: 220 (A_{1g}), 294 (E_g), 402 (E_g), 497 (A_{1g}) e 603 cm^{-1} (E_g). As bandas D e G do óxido de grafeno reduzido aparecem em torno de 1336 e 1602 cm^{-1} , respectivamente. A relação de intensidade entre a banda D e a banda G foi 40,5% maior que a relação do rGO.

Por meio da Espectroscopia Raman foi observado o efeito da temperatura de calcinação do Fe_2O_3 na interação do óxido de ferro com o rGO. Com o aumento da temperatura de calcinação, aumentou a interação entre os componentes do compósito, visto que o compósito Fe_2O_3 800/rGO (50:50) apresenta as bandas referentes a todos os modos vibracionais ativos no Raman da hematita bem definidas, mais as bandas D e G do grafeno. Já nos compósitos Fe_2O_3 600/rGO (50:50) e Fe_2O_3 400/rGO (50:50), os picos dos óxidos de ferro não estão muito bem definidos [58][78].

Figura 57: Espectro Raman do compósito Fe_2O_3 600/rGO (50:50).

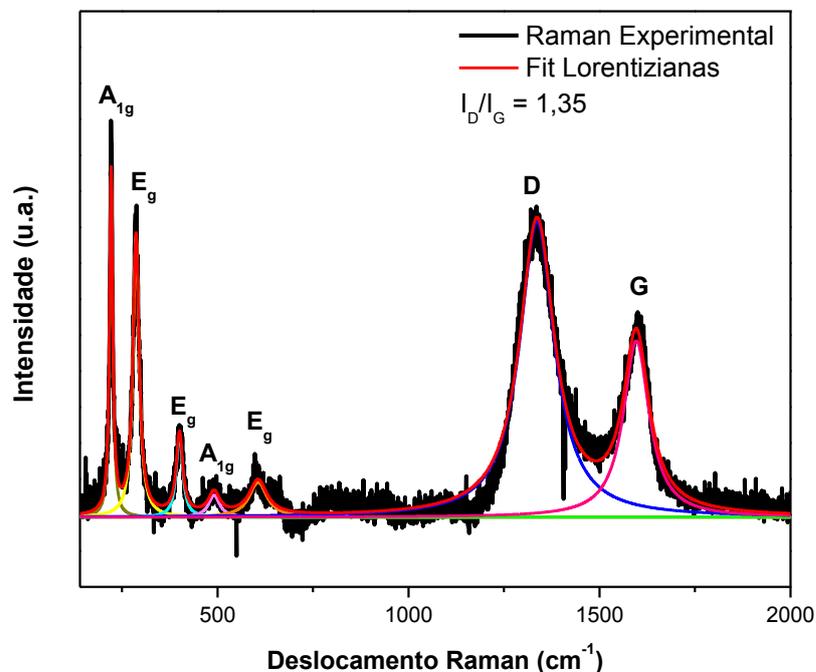
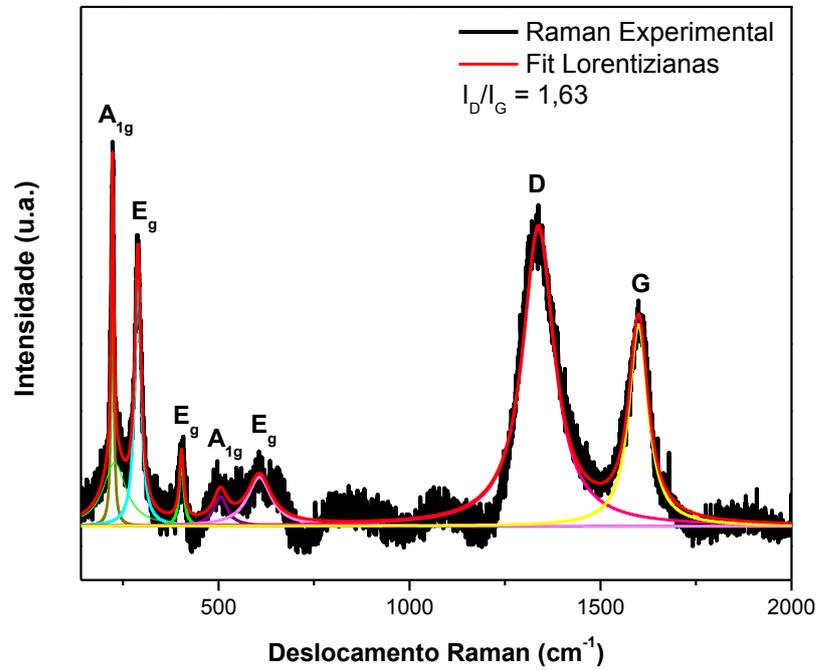


Figura 58: Espectro Raman do compósito Fe₂O₃ 400/rGO (50:50).

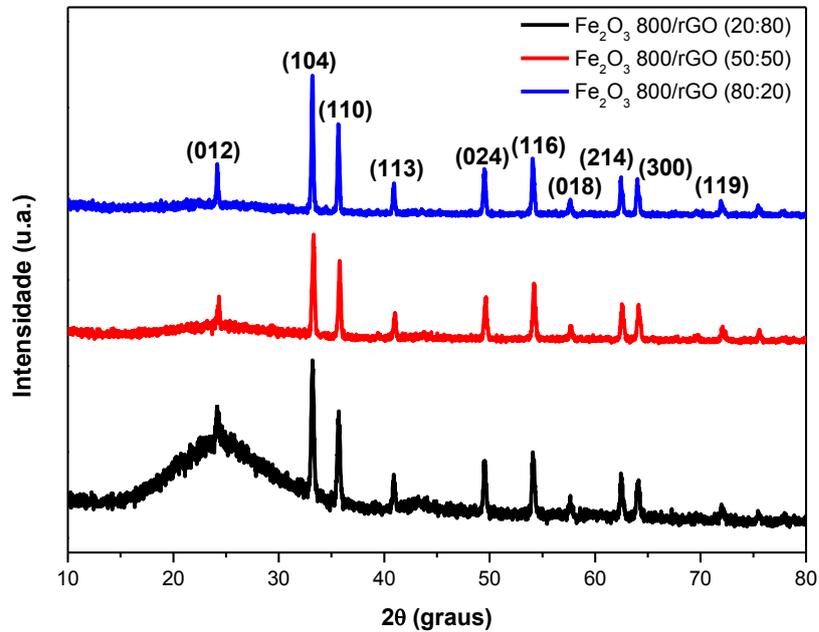


Após a análise de Espectroscopia Raman, a análise estrutural dos compósitos foi realizada por Difração de Raios – X.

4.3.2.1 Difractometria de raios X

A difratometria de raios – X foi realizada para verificar as variações estruturais do compósito Fe₂O₃/rGO em razão da variação da porcentagem de rGO. A Figura 59 mostra os difratogramas dos compósitos Fe₂O₃ 800/rGO (80:20; 50:50; 20:80), com os respectivos índices de Miller referentes à orientação dos planos cristalográficos.

Figura 59: Difratogramas de raios X dos compósitos Fe_2O_3 800/rGO nas proporções de (20:80; 50:50; 80:20), com os respectivos índices de Miller referentes à fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.



Analisando a Figura 59, observa-se que o aumento do conteúdo de rGO ocasionou um alargamento dos picos referentes à estrutura hexagonal da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Este mesmo efeito também foi observado por Xue et al., 2011^[48] e Zhang et al., 2015^[105]. Os tamanhos de cristalito foram calculados pela Equação de Scherrer (Equação 1), os resultados estão apresentados na Tabela XX.

Comparando com os resultados obtidos para o óxido puro calcinado a 800 °C, diâmetro médio de 57,14 nm (Tabela VII), observa-se que o tamanho de cristalito médio da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ diminuiu para 38,89 com a adição de 20% de rGO e continuou diminuindo com o aumento do conteúdo de rGO no compósito. Esta diminuição na cristalinidade do óxido também foi observada para os compósitos Fe_2O_3 600/rGO, Figura 60. Os resultados dos tamanhos de cristalito, calculados pela Equação 1, estão na Tabela XXI.

Tabela XX: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase α – Fe_2O_3 no compósito Fe_2O_3 800/rGO.

| Índice de Miller | Tamanho de cristalito (nm) | | |
|------------------|---|---|---|
| | Fe_2O_3 800/rGO (80:20) | Fe_2O_3 800/rGO (50:50) | Fe_2O_3 800/rGO (20:80) |
| (012) | 54,77 | 43,25 | 29,34 |
| (104) | 39,92 | 27,95 | 28,91 |
| (110) | 40,18 | 36,70 | 29,10 |
| (113) | 47,64 | 47,65 | 38,98 |
| (024) | 31,59 | 44,26 | 36,04 |
| (116) | 37,58 | 33,42 | 33,07 |
| (018) | 38,20 | 38,22 | 31,62 |
| (214) | 39,57 | 30,32 | 35,08 |
| (300) | 33,83 | 43,09 | 27,08 |
| (119) | 36,76 | 29,22 | 31,03 |
| Média | 38,89 | 37,46 | 31,32 |

Figura 60: Difratomogramas de raios X dos compósitos Fe_2O_3 600/rGO nas proporções de (20:80; 50:50; 80:20), com os respectivos índices de Miller referentes à fase α – Fe_2O_3 .

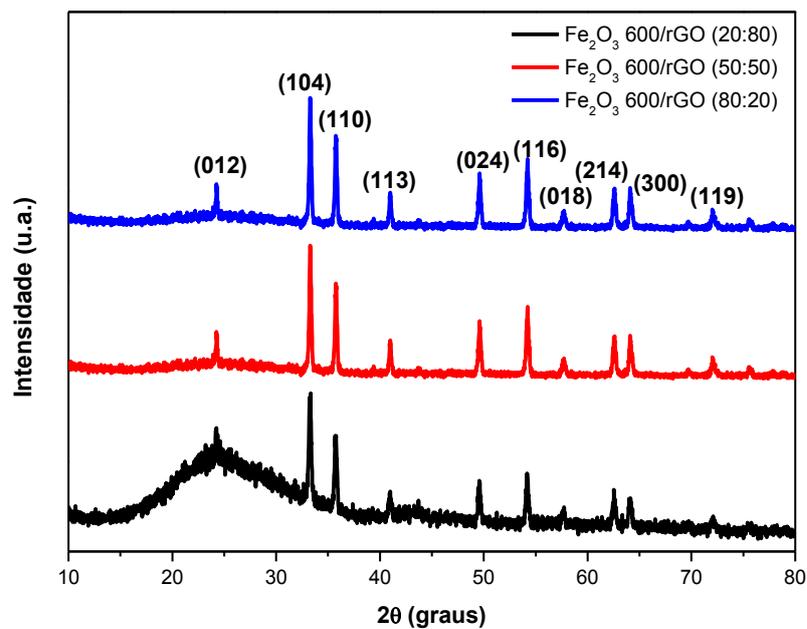
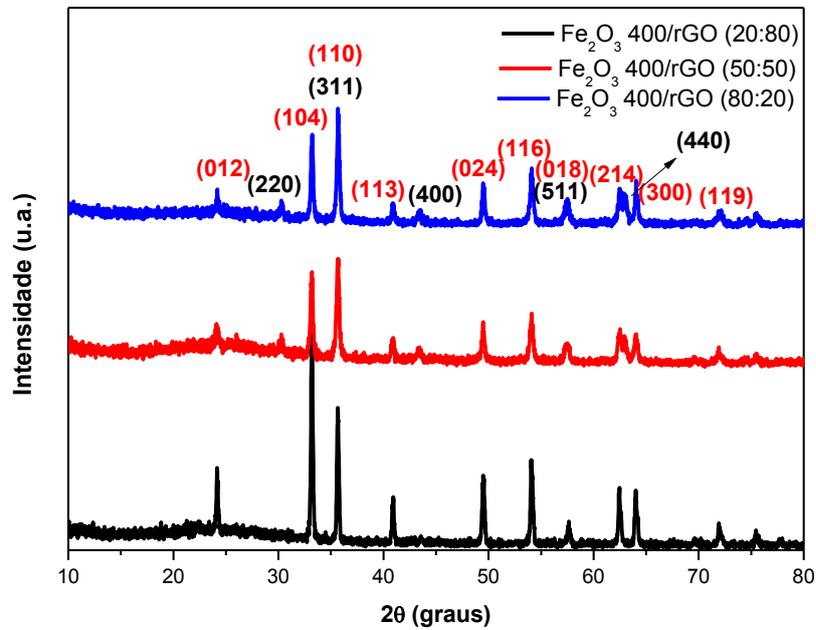


Tabela XXI: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase α - Fe_2O_3 no composto Fe_2O_3 600/rGO.

| Índice de Miller | Tamanho de cristalito (nm) | | |
|------------------|--|--|--|
| | Fe_2O_3 600/rGO (80:20) | Fe_2O_3 600/rGO (50:50) | Fe_2O_3 600/rGO (20:80) |
| (012) | 51,36 | 43,25 | 41,54 |
| (104) | 49,33 | 39,93 | 31,37 |
| (110) | 40,20 | 40,20 | 36,70 |
| (113) | 40,84 | 45,14 | 24,50 |
| (024) | 42,14 | 35,40 | 29,50 |
| (116) | 36,10 | 31,12 | 33,75 |
| (018) | 30,57 | 29,58 | 36,70 |
| (214) | 30,33 | 25,41 | 27,64 |
| (300) | 32,69 | 33,85 | 25,18 |
| (119) | 33,10 | 31,04 | 22,58 |
| Média | 38,15 | 34,63 | 30,43 |

A Figura 61 mostra os difratogramas dos compostos Fe_2O_3 400/rGO nas proporções (20:80; 50:50; 80:20). Observa-se que o composto Fe_2O_3 400/rGO (50:50) apresenta um leve alargamento de picos em relação ao composto Fe_2O_3 400/rGO (80:20). Em ambos os difratogramas são observados os picos referentes às fases α - Fe_2O_3 e γ - Fe_2O_3 . No entanto, quando o conteúdo de rGO aumentou para 80%, não foram mais observados os picos referente à fase γ - Fe_2O_3 e os picos referentes à fase α - Fe_2O_3 estão mais intensos e definidos.

Figura 61: Difratoogramas de raios X dos compósitos Fe_2O_3 400/rGO nas proporções de (20:80; 50:50; 80:20), com os índices de Miller referentes à fase α - Fe_2O_3 (em vermelho) e γ - Fe_2O_3 (em preto).



Os tamanhos de cristalitos das fases α - Fe_2O_3 e γ - Fe_2O_3 nos compósitos Fe_2O_3 400/rGO (80:20 e 50:50) e da fase α - Fe_2O_3 no compósito Fe_2O_3 400/rGO (20:80) foram calculados pela Equação de Scherrer. As Tabelas XXII e XXIII apresentam os resultados obtidos para as fases α - Fe_2O_3 e γ - Fe_2O_3 , respectivamente.

Os resultados mostram que o aumento do conteúdo de rGO para 50% diminuiu o diâmetro de cristalito da fase α - Fe_2O_3 em relação ao compósito com 20% de rGO. No entanto, quando o conteúdo de rGO aumentou para 80%, não foram mais encontrados indícios da fase γ - Fe_2O_3 , ocorrendo uma inversão da fase γ - Fe_2O_3 para a fase α - Fe_2O_3 e um aumento da cristalinidade da fase α - Fe_2O_3 , aumentando assim o tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer.

Tabela XXII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase α – Fe_2O_3 no compósito Fe_2O_3 400/rGO.

| Índice de Miller | Tamanho de cristalito (nm) | | |
|------------------|---|---|---|
| | Fe_2O_3 400/rGO (80:20) | Fe_2O_3 400/rGO (50:50) | Fe_2O_3 400/rGO (20:80) |
| (012) | 35,72 | 17,48 | 43,24 |
| (104) | 34,93 | 41,91 | 52,40 |
| (110) | 30,14 | 23,44 | 42,20 |
| (113) | 29,57 | 25,98 | 42,88 |
| (024) | 32,76 | 32,76 | 32,76 |
| (116) | 30,07 | 33,41 | 29,09 |
| (018) | 17,97 | 17,97 | 29,58 |
| (214) | 21,85 | 22,92 | 34,80 |
| (300) | 37,89 | 24,94 | 35,09 |
| (119) | 21,59 | 27,57 | 52,24 |
| Média | 30,11 | 25,46 | 38,64 |

Tabela XXIII: Resultados do cálculo do tamanho de cristalito da fase γ – Fe_2O_3 no compósito Fe_2O_3 400/rGO.

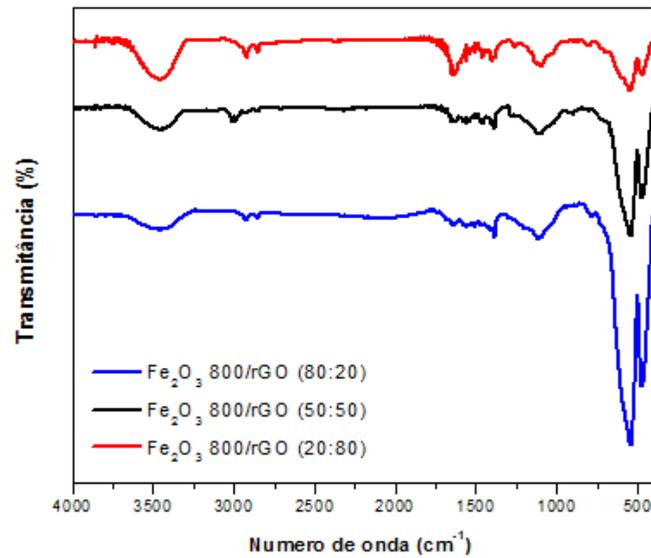
| Índice de Miller | Tamanho de cristalito (nm) | | |
|------------------|---|---|---|
| | Fe_2O_3 400/rGO (80:20) | Fe_2O_3 400/rGO (50:50) | Fe_2O_3 400/rGO (20:80) |
| (220) | 26,01 | 27,74 | - |
| (311) | 30,14 | 23,40 | - |
| (400) | 23,37 | 14,66 | - |
| (511) | 18,70 | 19,09 | - |
| (440) | 20,05 | 23,56 | - |
| Média | 23,37 | 23,40 | - |

Além disso, nas Figuras 59, 60 e 61 é observado um sinal em $2\theta = 23,5^\circ$, aproximadamente. Este sinal é referente ao plano de orientação (002) do grafeno e sugere o empilhamento de folhas. Verifica-se que ele é mais intenso nos compósitos com 80% de rGO, principalmente nos compósitos com óxidos de ferro calcinados a 600 e 800 °C. No entanto nos compósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ (80:20), este sinal é praticamente imperceptível, indicando que as folhas de grafeno estão dispersas de forma mais homogênea nesta composição^{[6][39][50][54][56][58][59]}.

4.3.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A técnica de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho foi utilizada para estudar a composição dos materiais. As Figuras 62, 63 e 64 mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compósitos Fe_2O_3 800/rGO, Fe_2O_3 600/rGO e Fe_2O_3 400/rGO, respectivamente, nas proporções (80:20; 50:50; 20:80).

Figura 62: Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho dos compósitos Fe_2O_3 800/rGO (80:20; 50:50; 20:80).



Na Figura 62, as bandas referentes às ligações Fe – O são observadas entre 465 e 597 cm^{-1} . Além disso, os sinais referentes às vibrações de estiramento da água estão presentes em todos os compósitos. As bandas referentes ao rGO, na região entre 1023 e 1637 cm^{-1} , ficam cada vez menores e algumas até imperceptíveis à medida que o conteúdo de rGO diminui. Os resultados comprovam a presença de Fe_2O_3 e rGO nos compósitos^{[6][57][59]}. As atribuições das bandas do compósito Fe_2O_3 800/rGO estão apresentadas na Tabela XXIV.

Tabela XXIV: Atribuição das bandas de infravermelho dos compósitos Fe₂O₃ 800/rGO (80:20; 50:50; 20:80).

| Experimental (cm ⁻¹) | | | Literatura (cm ⁻¹) | Atribuição |
|--|--|--|--------------------------------|----------------------|
| Fe ₂ O ₃ 800/rGO (80:20) | Fe ₂ O ₃ 800/rGO (50:50) | Fe ₂ O ₃ 800/rGO (20:80) | | |
| 3450 | 3461 | 3461 | 3350 – 3600 ^[100] | ν O – H |
| 1629 | 1635 | 1637 | 1600 – 1650 ^[45] | ν C = O |
| - | - | 1596 | 1550 – 1650 ^[94] | Vibrações C = C |
| - | 1463 | 1468 | 1400 – 1630 ^[96] | δ C – O – H |
| 1400 | 1400 | 1400 | 1400 – 1630 ^[97] | δ C – O – H |
| 1383 | 1384 | 1384 | 1334 – 1412 ^[45] | δ C – O – H |
| - | - | 1262 | 1100 – 1262 ^[97] | ν C – O (epóxi) |
| 1117 | 1108 | 1106 | 1100 – 1262 ^[97] | ν C – O (epóxi) |
| 1023 | 1034 | 1023 | 1020 – 1110 ^[96] | ν C – O (alcóxi) |
| 597 | 544 | 547 | 450 – 700 ^[59] | ν Fe – O |
| 465 | 473 | 475 | 450 – 7000 ^[59] | ν Fe – O |

A Figura 63 mostra os espectros obtidos para os compósitos Fe₂O₃ 600/rGO (80:20; 50:50; 20:80). As bandas referentes ao rGO aparecem entre 1021 e 1637 cm⁻¹. São observados os picos referentes ao Fe₂O₃ entre 470 e 545 cm⁻¹. A variação de intensidade destas bandas está de acordo com o conteúdo de cada material no compósito. A Tabela XXV apresenta as atribuições das bandas encontradas nos espectros das amostras.

Figura 63: Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho dos compósitos Fe_2O_3 600/rGO (80:20; 50:50; 20:80).

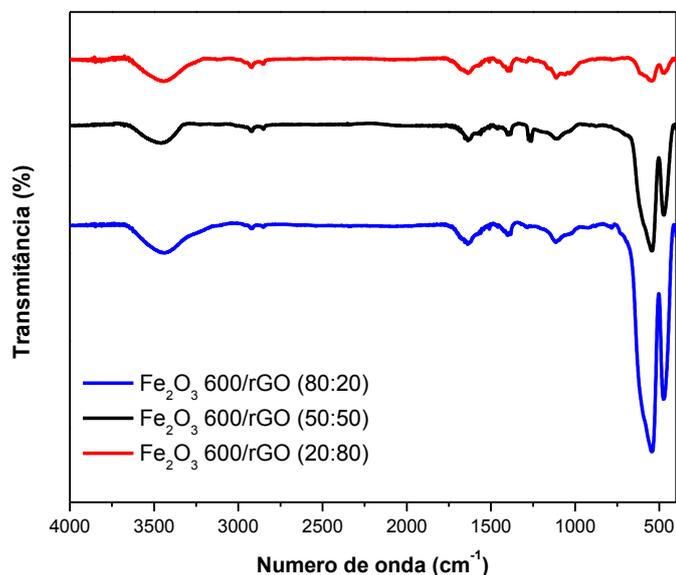
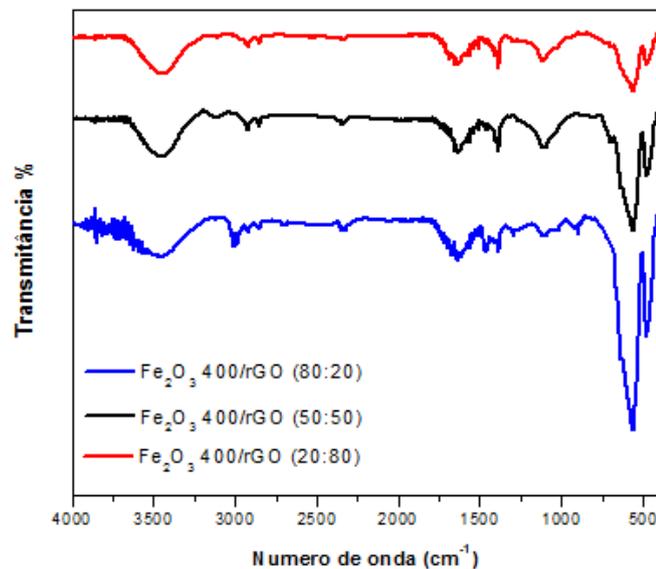


Tabela XXV: Atribuição das bandas de infravermelho dos compósitos Fe_2O_3 600/rGO (80:20; 50:50; 20:80).

| Experimental (cm^{-1}) | | | Literatura (cm^{-1}) | Atribuição |
|---|---|---|---------------------------------|----------------------|
| Fe_2O_3 600/rGO (80:20) | Fe_2O_3 600/rGO (50:50) | Fe_2O_3 600/rGO (20:80) | | |
| 3442 | 3459 | 3450 | 3350 – 3600 ^[100] | ν O - H |
| 1634 | 1633 | 1637 | 1600 – 1650 ^[45] | ν C = O |
| 1568 | 1573 | 1568 | 1550 - 1650 ^[94] | Vibrações C = C |
| 1400 | 1400 | 1400 | 1400 – 1630 ^[97] | δ C – O – H |
| 1384 | 1383 | 1385 | 1334 – 1412 ^[45] | δ C – O – H |
| - | 1260 | - | 1100 – 1262 ^[97] | ν C – O (epóxi) |
| 1114 | 1108 | 1114 | 1100 – 1262 ^[97] | ν C – O (epóxi) |
| 1029 | 1029 | 1021 | 1020 - 1110 ^[96] | ν C – O (alcóxi) |
| 545 | 545 | 541 | 450 – 700 ^[59] | ν Fe – O |
| 471 | 473 | 470 | 450 – 700 ^[59] | ν Fe - O |

Na Figura 64 são apresentados os espectros obtidos para os compósitos Fe_2O_3 400/rGO (80:20; 50:50; 20:80). As bandas referentes ao rGO aparecem entre 1024 e 1628 cm^{-1} , a intensidade das bandas variaram com o conteúdo do material. As bandas referentes ao Fe_2O_3 aparecem entre 477 e 636 cm^{-1} . Os compósitos Fe_2O_3 400/rGO (80:20; 50:50) apresentam um ombro em 636 cm^{-1} referente à ligação Fe – O da maghemita, que não aparece no compósito Fe_2O_3 400/rGO (20:80), confirmando a mudança de fase observada por DRX. As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela XXVI.

Figura 64: Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho dos compósitos Fe_2O_3 400/rGO (80:20; 50:50; 20:80).



A mudança de intensidade das bandas referentes às ligações Fe – O com aumento do conteúdo de rGO nos compósitos também foi observada por Xiao et al. (2013)^[51], que sintetizaram o compósito Fe_2O_3 /rGO pelo método hidrotermal, variando o conteúdo de rGO em 12%, 30% e 46%. A intensidade dos sinais atribuídos às ligações Fe – O diminuiu com o aumento do conteúdo de rGO.

Tabela XXVI: Atribuição das bandas de infravermelho dos compósitos Fe₂O₃ 400/rGO (80:20; 50:50; 20:80).

| Experimental (cm ⁻¹) | | | Literatura (cm ⁻¹) | Atribuição |
|---|---|---|--------------------------------|------------------|
| Fe ₂ O ₃ 400/rGO (80:20) | Fe ₂ O ₃ 400/rGO (50:50) | Fe ₂ O ₃ 400/rGO (20:80) | | |
| 3450 | 3450 | 3450 | 3350 – 3600 ^[100] | ν O - H |
| 1628 | 1628 | 1628 | 1600 – 1650 ^[45] | ν C = O |
| 1581 | 1577 | 1573 | 1550 - 1650 ^[94] | Vibrações C = C |
| 1465 | - | - | 1400 – 1630 ^[97] | δ C – O – H |
| 1402 | 1400 | 1401 | 1400 – 1630 ^[97] | δ C – O – H |
| 1384 | 1385 | 1385 | 1334 – 1412 ^[45] | δ C – O – H |
| 1116 | 1114 | 1114 | 1100 – 1262 ^[97] | ν C – O (epóxi) |
| 1029 | 1024 | 1033 | 1020 - 1110 ^[96] | ν C – O (alcóxi) |
| 636 | 636 | - | 450 – 700 ^[59] | ν Fe – O (γ) |
| 568 | 561 | 558 | 450 – 700 ^[59] | ν Fe – O (α) |
| 482 | 482 | 477 | 450 – 700 ^[59] | ν Fe – O (α) |

Após as análises de caracterização física dos compósitos, realizou-se a caracterização eletroquímica, em busca de comparar os perfis dos voltamogramas cíclicos e das curvas de carga e descarga do Fe₂O₃/rGO com os perfis obtidos para o Fe₂O₃, visando aplicação em supercapacitores.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPÓSITO Fe₂O₃/rGO

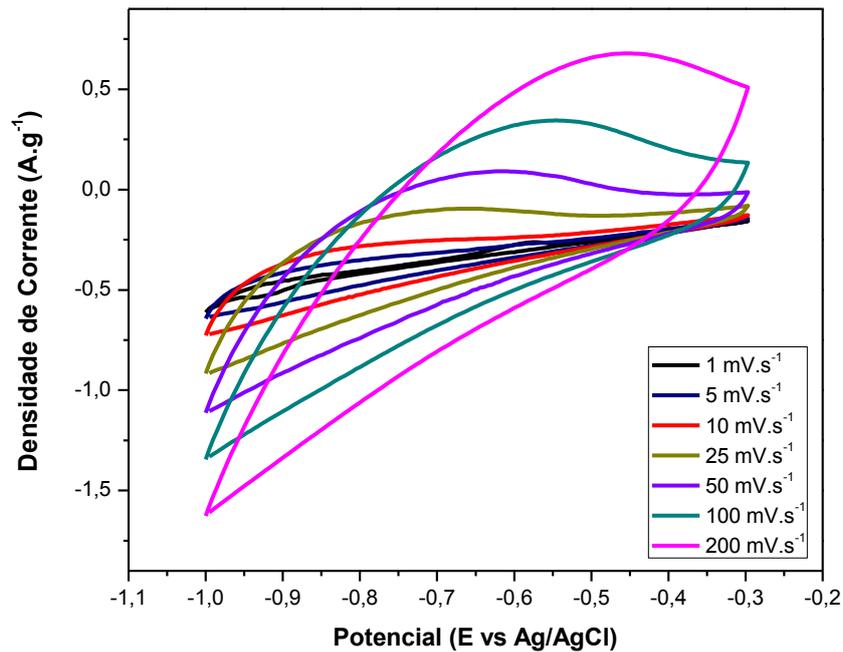
Devido à significativa superioridade do valor de capacitância do Fe₂O₃ calcinado a 400 °C em relação aos demais, o compósito Fe₂O₃ 400/rGO foi escolhido para o estudo eletroquímico. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga.

4.4.1. Voltametria Cíclica

A análise de voltametria dos compósitos foi realizada na faixa de potencial de -1 a 0 V com as velocidades de varredura de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As correntes foram normalizadas pela massa de material ativo no eletrodo.

A Figura 65 apresenta os voltamogramas cíclicos do compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20). Observa-se que houve uma mudança no perfil das curvas de voltametria cíclica em relação ao perfil do Fe_2O_3 (Figura 42), o rGO conferiu ao voltamograma um perfil mais retangular. O pico de oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} aparece em $-0,55 \text{ V}$ com $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, se deslocando para a direita em velocidades de varredura maiores. O pico de redução pode ser visto em aproximadamente $-0,95 \text{ V}$.

Figura 65: Voltamogramas Cíclicos do compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20).



Os materiais carbonáceos possuem um perfil típico retangular dos capacitores eletroquímicos de dupla camada, como mostrado por Wang et al., 2014^[58]. O perfil obtido para o compósito Fe_2O_3 400/rGO une as características de um supercapacitor faradaico com um EDLC, caracterizando um capacitor eletroquímico híbrido ^{[58][60]}.

A Figura 66 mostra as curvas de voltametria cíclica obtidas para o compósito Fe_2O_3 400/rGO (50:50). Este compósito também exibiu um comportamento de um supercapacitor híbrido, com o pico anódico em aproximadamente $-0,57$ V com $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e se deslocando para a direita em velocidades de varreduras maiores e pico catódico em $-0,92$ V.

Nos voltamogramas do compósito Fe_2O_3 400/rGO (20:80), Figura 67, não são observados os processos faradiacos referentes ao Fe_2O_3 , apenas um perfil retangular. Isto pode ocorrer devido à grande quantidade de material carbonáceo no eletrodo.

O cálculo das capacitâncias específicas dos compósitos Fe_2O_3 400/rGO foram realizados a partir das curvas de carga e descarga.

Figura 66: Voltamogramas Cíclicos do compósito Fe_2O_3 400/rGO (50:50).

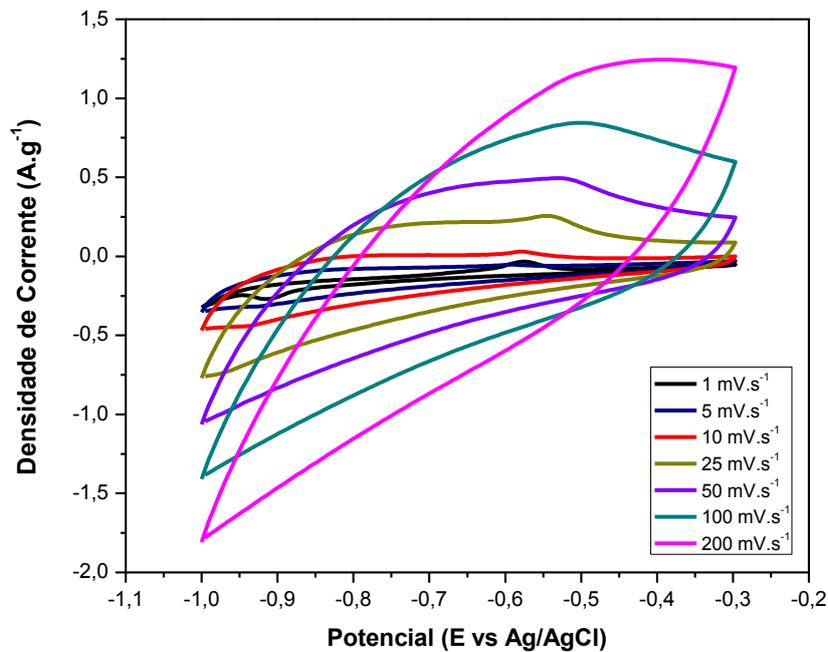
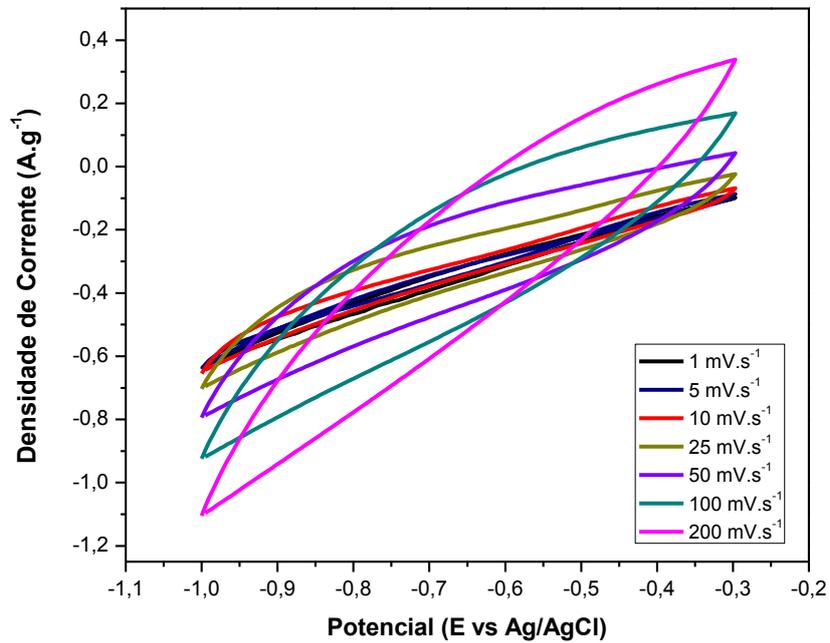


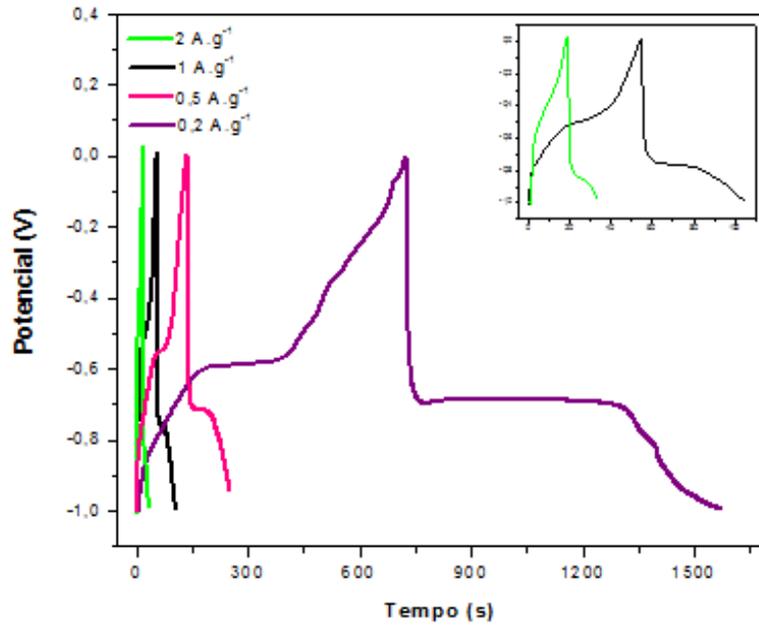
Figura 67: Voltamogramas Cíclicos do compósito Fe₂O₃ 400/rGO (20:80).

4.4.2 Carga e Descarga

As curvas de carga e descarga foram feitas utilizando diferentes densidades de corrente: 2,0 A.g⁻¹, 1,0 A.g⁻¹, 0,5 A.g⁻¹ e 0,2 A.g⁻¹.

As Figuras 68, 69 e 70 apresentam as curvas de carga e descarga obtidas para os compósitos Fe₂O₃ 400/rGO (80:20), Fe₂O₃ 400/rGO (50:50) e Fe₂O₃ 400/rGO (20:80), respectivamente.

Figura 68: Curvas de carga e descarga obtidas para o compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20).



A Figura 68 mostra que a curva de carga e descarga do compósito apresentou perfil de pseudocapacitor, exibindo uma queda abrupta seguida de um longo tempo de descarga. Os valores de capacitância específica do compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20) foram calculados pela Equação 6 e estão apresentados na Tabela XXVII. A massa de material ativo no eletrodo foi 0,051g.

Tabela XXVII: Valores de capacitância específica do compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20) para diferentes densidades de corrente.

| Densidade de Corrente (A.g^{-1}) | Corrente (A) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância Específica (F.g^{-1}) |
|--|-----------------|-------------------|-------------------|--|
| 2 | 0,102 | 1,0 | 17,0 | 34,0 |
| 1 | 0,051 | 1,0 | 50,1 | 50,1 |
| 0,5 | 0,025 | 0,94 | 114,8 | 59,8 |
| 0,2 | 0,010 | 1,0 | 845,4 | 165,7 |

A Figura 69 mostra que o compósito Fe_2O_3 400/rGO (50:50) também exibiu perfil característico de um pseudocapacitor. A massa de material ativo no eletrodo foi 0,039g. O

intervalo de potencial adotado foi de -1 a 0 V, porém com altos valores de corrente o material carregou até 1,2 V. Já com densidades de corrente menores, o material estabilizou a descarga antes de -1 V. Os valores capacitância estão apresentados na Tabela XXVIII.

Figura 69: Curvas de carga e descarga obtidas para o compósito Fe₂O₃ 400/rGO (50:50).

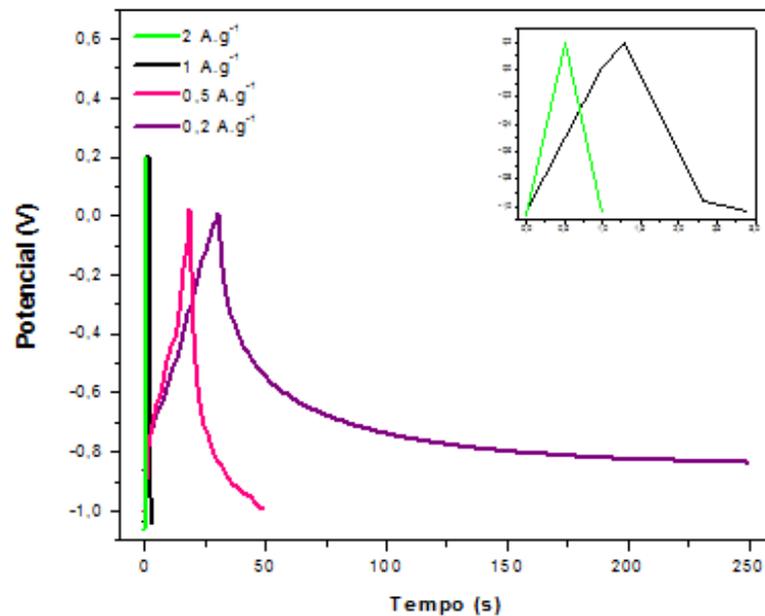


Tabela XXVIII: Valores de capacitância específica do compósito Fe₂O₃ 400/rGO (50:50) para diferentes densidades de corrente.

| Densidade de Corrente (A.g ⁻¹) | Corrente (A) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância Específica (F.g ⁻¹) |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|---|
| 2 | 0,078 | 1,2 | 0,5 | 0,8 |
| 1 | 0,039 | 1,2 | 1,6 | 1,3 |
| 0,5 | 0,019 | 1,0 | 29,7 | 14,3 |
| 0,2 | 0,007 | 0,8 | 219,1 | 48,6 |

A Figura 70 mostra as curvas obtidas para o compósito Fe₂O₃ 400/rGO (20:80). Diferente do que foi observado na voltametria cíclica, nas curvas de carga e descarga é possível observar o comportamento de um pseudocapacitor, diferente o perfil triangular de materiais carbonáceos como o grafeno^[58]. Isto mostra que este compósito também se comporta como um

supercapacitor híbrido. O material descarregou até -1,0 V até a densidade de corrente de 0,2 A.g⁻¹, onde estabilizou a descarga em -0,6 V. A massa de material ativo no eletrodo foi 0,029 g. Os valores capacitância estão apresentados na Tabela XXIX.

Figura 70: Curvas de carga e descarga obtidas para o compósito Fe₂O₃ 400/rGO (20:80).

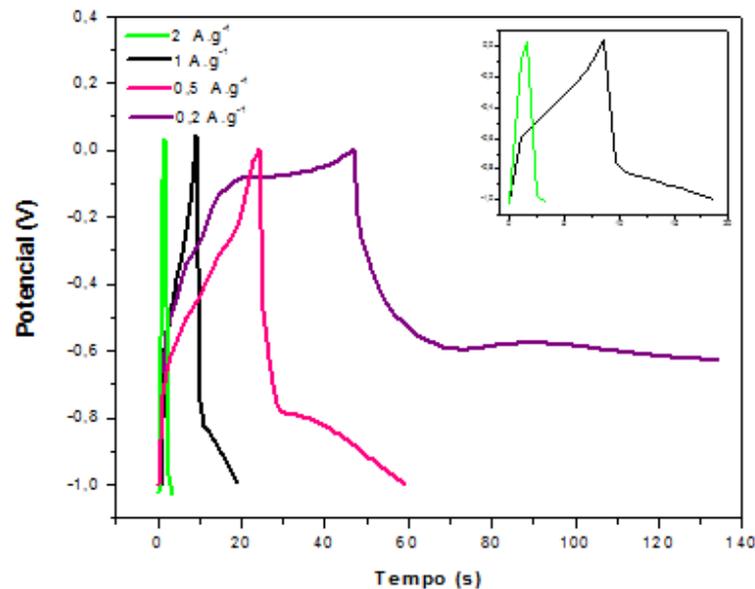


Tabela XXIX: Valores de capacitância específica do compósito Fe₂O₃ 400/rGO (20:80) para diferentes densidades de corrente.

| Densidade de Corrente (A.g ⁻¹) | Corrente (A) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância Específica (F.g ⁻¹) |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|---|
| 2 | 0,059 | 1,0 | 1,65 | 3,2 |
| 1 | 0,029 | 1,0 | 10,0 | 9,75 |
| 0,5 | 0,014 | 1,0 | 35,45 | 16,7 |
| 0,2 | 0,005 | 0,6 | 83,4 | 23,4 |

Com isso, conclui-se que o compósito Fe₂O₃ 400/rGO (80:20) apresentou o melhor comportamento capacitivo, alcançando maior tempo de descarga dentro do intervalo de potencial esperado com a densidade de corrente de 2 A.g⁻¹. O maior valor de capacitância deste compósito em relação às demais composições pode ser explicado pela forma como os componentes estavam dispersos. Como mostra a análise de DRX, no compósito Fe₂O₃ 400/rGO

(80:20) as folhas de grafeno estavam dispersas de forma mais homogênea, o que facilita o contato do eletrólito com o material ativo disperso na matriz porosa de carbono do eletrodo, facilitando o armazenamento de carga.

Comparando com os resultados obtidos para o óxido de ferro puro, observa-se que o Fe_2O_3 calcinado a 400 °C obteve valores de capacitância superiores. Este resultado pode ser devido à quantidade de defeitos do óxido de grafeno reduzido sintetizado neste trabalho ou até mesmo ao método de síntese dos compósitos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O método dos precursores poliméricos se mostrou eficiente para a síntese do Fe_2O_3 .
- A variação da temperatura de calcinação levou à obtenção da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ com as temperaturas de 600 e 800 °C e uma mistura de 78,15% de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e 21,85% de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ com a temperatura de calcinação de 400 °C.
- Os tamanhos de cristalitos obtidos pela Equação de Scherrer foram: 800 °C – 57,14 nm; 600 °C – 49,95 nm; 400 °C – 28,57 nm (α) e 23,33 nm (γ). O aumento da temperatura de calcinação aumentou a cristalinidade do material e, conseqüentemente, o tamanho de grão.
- As imagens obtidas por MEV mostram a formação de grandes aglomerados, conseqüência do método de síntese de Pechini.
- Por meio da análise de Kubelka – Munk, foi possível verificar que os valores de band gap obtidos para os materiais sintetizados são bastante próximos dos valores encontrados na literatura.
- As curvas de voltametria cíclica obtidas para o Fe_2O_3 exibiram comportamento característicos de pseudocapacitores faradaicos.
- O Fe_2O_3 calcinado a 400 °C exibiu o maior valor de capacitância específica calculado a partir das curvas de carga e descarga. Este resultado se deve à mistura de fases e ao menor tamanho de cristalito deste material comparado aos demais, gerando uma maior área superficial.
- O método de Hummers se mostrou eficaz para a obtenção do óxido de grafeno.
- As análises de caracterização mostraram a oxidação da grafite e provam também que o GO foi reduzido pelo método químico.
- A análise de Raman do GO e do rGO mostrou que o óxido de grafeno reduzido sintetizado neste trabalho apresenta um grande número de defeitos, o que pode diminuir a condutividade do material.
- A análise de DRX dos compósitos mostra um empilhamento de folhas nos compósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ (20:80 e 50:50), mostrando que na composição $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ (80:20) as folhas de grafeno estão distribuídas de maneira mais homogênea.
- As curvas de voltametria cíclica dos compósitos Fe_2O_3 400/rGO (80:20 e 50:50) apresentaram os picos referentes aos processos faradaicos do Fe_2O_3 , sinais estes que não foram vistos no Fe_2O_3 400/rGO (20:80).

- As curvas de carga e descarga mostram que os compósitos apresentam perfil de supercapacitores híbridos.
- O valor de capacitância específica do compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20), calculado pelas curvas de carga e descarga, se mostrou superior aos valores encontrados para os demais. Este resultado tem relação com a homogeneidade do material.
- Comparando os valores de capacitância obtidos para o Fe_2O_3 calcinado a 400 °C com o compósito Fe_2O_3 400/rGO (80:20), o óxido de ferro puro se mostrou superior. Este resultado possivelmente se deve aos defeitos do rGO sintetizado neste trabalho ou ao método de síntese dos compósitos.

6. PERSPECTIVAS

- Continuar o estudo eletroquímico do Fe_2O_3 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ com testes de ciclabilidade e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
- Testar outros métodos de síntese do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ para melhorar a resposta eletroquímica.

REFERÊNCIAS

- [1] WANG, G; ZHANG, L; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v 41, p. 797 – 828, 2012.
- [2] VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E.A.; GONZÁLEZ E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fonte Renovável. **Química Nova**, n 15, 2002.
- [3] LI, Y; KANG, L; BAI, G; LI, P; DENG, J; LIU, X; YANG, Y; GAO, F; LIANG, W. Solvothermal Synthesis of Fe₂O₃ Loaded Activated Carbon as Electrode Materials for High-performance Electrochemical Capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 134, p. 67–75, 2014.
- [4] POCRIFKA, L. A. **Síntese e Caracterização de Capacitores Eletroquímicos à base de RuO₂**. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2009.
- [5] <ultracapacitor.net>. Acesso em: 04/08/2015.
- [6] WANG, D.; LI, Y.; WANG, Q.; WANG, T. Nanostructured Fe₂O₃–graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors. **J Solid State Electrochem**, v. 16, p. 2095–2102, 2012.
- [7] BOCCHI, N.; FERRACIN, L.C.; BIAGGIO, S.R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na escola**, n 11, 2000.
- [8] BARD, A.J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2a Edição. Editora Copyright, 2001.
- [9] KOTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2483–2498, 2000.
- [10] LOKHANDE, C. D.; DUBAL, D. P.; JOO, O. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**, v. 11, p. 255 – 270, 2011.
- [11] LOKHANDE, B.J.; AMBARE, R. C.; MANE, R. S.; BAHRADWAJ, S. R. Concentration-dependent electrochemical supercapacitive performance of Fe₂O₃. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 985 – 989, 2013.
- [12] PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 11–27, 2006.
- [13] BENEDETTI, J.E. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos Visando Aplicação em Supercapacitores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade São Francisco. Itatiba, 2006.

- [14] LI, W.; CHEN, J.; ZHAO, J.; ZHANG, J.; ZHU, J. Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor. **Materials Letters**, v. 59, p. 800, 2005.
- [15] CHEN, S.; ZHU, J.W.; HAN, Q.F.; ZHENG, Y.; YANG, Y.; WANG, X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO₂ via a Facile Quick-Precipitation Procedure and its Electrochemical Properties. **Crystal Growth & Design**, v. 9, p. 4356, 2009.
- [16] MEHER, S. K.; RAO, G.R. Effect of Microwave on the Nanowire Morphology, Optical, Magnetic, and Pseudocapacitance Behavior of Co₃O₄. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 25543, 2011.
- [17] ABDI, A.; TRARI, M. Investigation on photoelectrochemical and pseudo-capacitance properties of the non-stoichiometric hematite α -Fe₂O₃ elaborated by sol-gel. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 869– 875, 2013.
- [18] NASIBI, M.; GOLOZAR, M. A.; RASHED, G. Nano iron oxide (Fe₂O₃)/carbono black electrodes for electrochemical capacitors. **Materials Letters**, v. 85, p. 40–43, 2012.
- [19] VERONEZE, T. **Desenvolvimento de Metodologia para Produção de Nanopartículas de Y₃Al₅O₁₂ (YAG) de Tamanhos Médios Diferenciados**. Dissertação (Ciências e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – SP. 2011.
- [20] LUO, P.; YU, J.; SHI, Z.; WANG, F.; LIU, L.; HUANG, H.; ZHAO, Y.; WANG, H.; LI, G.; ZOU, Y. Fabrication and supercapacitive properties of Fe₂O₃-C nanocomposites. **Materials Letters**, v. 80, p. 121–123, 2012.
- [21] PAILHÉ, N.; WATTIAUX, A.; GAUDON, M.; DEMOURGUES, A. Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ hematite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2697– 2704, 2008.
- [22] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Copyright , 2003.
- [23] ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (FeO) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Química. Universidade federal do Rio de Janeiro. 2008.
- [24] ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. **PHYSICAL REVIEW B**, v 69, n 165107, 2004.

- [25] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. LTC, 1999.
- [26] LIMA, B.H.R. **Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por spin – coating para geração de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.
- [27] BRETT, A. M.; BRETT, C. **Eletroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações**. Editora Almedina Brasil, 2000.
- [28] MARIA, A. C. **Determinação de capacitâncias e propriedades semicondutoras de óxidos sobre aços inoxidáveis em solução tampão de borato e em líquido iônico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- [29] JESUS, C. F. A. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maghemita associada à dextrana funcionalizada com rodamina B**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2014.
- [30] LEITE, E.S. Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes. Universidade de Brasília. Brasília, 2013.
- [31] GALVÃO, S. B. **Obtenção de Nanopartículas de Hexaferritas de Bário pelo Método de Pechini**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.
- [32] M.P. Pechini, US patent number 3330697, 1967.
- [33] BARATTO, C.; LOTTICI, P. P.; BERSANI, D.; ANTONIOLI, G. Sol-Gel Preparation of α - Fe₂O₃ Thin Films: Structural Characterization by XAFS and Raman. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** v. 13, p. 667–671, 1998.
- [34] MARINHO, J. Z.; MONTES, R. H. O.; MOURA, A. P.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; MUNOZ, R. A. A.; LIMA, R. C. Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 572–576, 2014.
- [35] WANG, S.; MIN, Y.; YU, S. Synthesis and Magnetic Properties of Uniform Hematite Nanocubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, No. 9, p. 3551 – 3554, 2007.
- [36] ZHU, J.; NG, S.; DENG, D. Hollow Cocoon-Like Hematite Mesoparticles of Nanoparticle Aggregates: Structural Evolution and Superior Performances in Lithium Ion Batteries. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, p. 2996 –3001, 2014.

- [37] LOKHANDE, B. J.; AMBARE, R. C.; BHARADWAJ, S. R. Thermal optimization and supercapacitive application of electrodeposited Fe₂O₃ thin films. **Measurement**, v. 47, p. 427–432, 2014.
- [38] YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 1837 – 1841, 2013.
- [39] WANG, Z.; MA, C.; WANG, H.; LIU, Z.; HAO, Z. Facilely synthesized Fe₂O₃–graphene nanocomposite as novel electrode materials for supercapacitors with high performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p. 486–491, 2013.
- [40] CHEN, S.; BAO, P.; WANG, G. Synthesis of Fe₂O₃–CNT–graphene hybrid materials with an open three-dimensional nanostructure for high capacity lithium storage. **Nano Energy**, v. 2, p. 425–434, 2013.
- [41] BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. An overview of graphene in energy production and storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4873–4885, 2011.
- [42] <sbfisica.org.br> Acesso em: 15/07/2015.
- [43] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation os graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**,v. 80, p. 1339, 1958.
- [44] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.
- [45] SANTOS, P.L. **Obtenção Fotoquímica do Nanocompósitos Baseados em Azul da Prússia e Óxido de Grafeno Reduzido**. Dissertação (Mestrado em Química). UNICAMP, CAMPINAS-SP, 2015.
- [46] CASTRO, M. O. **Síntese de grafeno pelo método CVD**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2011.
- [47] LI, L.; ZHOU, G.; WENG, Z.; SHAN, X.; LI, F.; CHENG, H. Monolithic Fe₂O₃/graphene hybrid for highly efficient lithium storage and arsenic removal. **CARBON**, v. 67, p. 500 – 507, 2014.
- [48] XUE, X.; MA, C.; CUI, C.; XING, L. High lithium storage performance of a-Fe₂O₃/graphene nanocomposites as lithium-ion battery anodes. **Solid State Sciences**, v. 13, 1526 – 1530, 2011.

- [49] WANG, G.; LIU, T.; LUO, Y.; ZHAO, Y.; REN, Z.; BAI, J.; WANG, H. Preparation of Fe₂O₃/graphene composite and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. L216–L220, 2011.
- [50] TIAN, L. ZHUANG, Q.; LI, J.; WU, C.; SHI, Y.; SUN, S. The production of self-assembled Fe₂O₃–graphene hybrid materials by a hydrothermal process for improved Li-cycling. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 153–158, 2012.
- [51] XIAO, W.; WANG, Z.; GUO, H.; LI, X.; WANG, J.; HUANG, S.; GAN, L. Fe₂O₃ particles enwrapped by graphene with excellent cyclability and rate capability as anode materials for lithium ion batteries. **Applied Surface Science**, v. 266, p. 148–154, 2013.
- [52] WEI, D.; LIANG, J.; ZHU, Y.; ZHANG, J.; LI, X.; ZHANG, K.; YUAN, Z.; QIAN, Y. Facile formation of graphene-encapsulated α -Fe₂O₃ nanorice as enhanced anode materials for lithium storage. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 779–784, 2013.
- [53] YE, J.; ZHANG, J.; WANG, F.; SU, Q.; DU, G. One-pot synthesis of Fe₂O₃/graphene and its lithium-storage performance. **Electrochimica Acta**, v.113, p. 212–217, 2013.
- [54] LIANG, S.; ZHU, J.; WANG, C.; YU, S.; BI, H.; LIU, X.; WANG, X. Fabrication of α -Fe₂O₃@graphene nanostructures for enhanced gas-sensing property to ethanol. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 278–284, 2014.
- [55] WANG, M.; SHEN, T.; WANH, M.; ZHANG, D.; TONG, Z.; CHEN, J. One-pot synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles-decorated reduced graphene oxide for efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor. **Sensors and Actuators B**, v. 190, p. 645–650, 2014.
- [56] WU, C.; CHENG, Q.; LI, L.; CHEN, J.; WU, K. Synergetic signal amplification of graphene-Fe₂O₃ hybrid and hexadecyltrimethylammonium bromide as an ultrasensitive detection platform for bisphenol A. **Electrochimica Acta**, v.115, p. 434–439, 2014.
- [57] YUAN, Y.; JIANG, W.; WANG, Y.; SHEN, P.; LI, F.; LI, P.; ZHAO, F.; GAO, H. Hydrothermal preparation of Fe₂O₃/graphene nanocomposite and its enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Applied Surface Science**, v. 303, p. 354–359, 2014.
- [58] WANG, H.; XU, Z.; YI, H.; WEI, H.; GUO, Z.; WANG, X. One - step preparation of single - crystalline Fe₂O₃ particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors. **Nano Energy**, v. 7, p. 86–96, 2014.
- [59] YANG, W.; GAO, Z.; WANG, J.; WANG, B. LIU, L. Hydrothermal synthesis of reduced graphene sheets/Fe₂O₃ nanorods composites and their enhanced electrochemical performance for supercapacitors. **Solid State Sciences**, v. 20, p. 46 – 53, 2013.

- [60] ZHAO, P.; LI, W.; WANG, G.; YU, B.; LI, X.; BAI, J.; REN, Z. Facile hydrothermal fabrication of nitrogen-doped graphene/Fe₂O₃ composites as high performance electrode materials for supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 87–93, 2014.
- [61] CHEN, Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 194–198, 2013.
- [62] DAREZERESHKI, E. One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. **Materials Letters**, v. 65, p. 642–645, 2011.
- [63] GRIMM, S. ; STELZNER, T.; LEUTHAUBER, J.; BARTH, S.; HEIDE, K. Particle size effects on the thermal behaviour of maghemite synthesised by flame pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 300, p. 141 – 148, 1997.
- [64] KAR, B., SAHOO, H.; RATH, S.S.; DAS, B. Investigations on different starches as depressants for iron flotation. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 1 – 6, 2013.
- [65] PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, São Paulo, 2010.
- [66] JARLBRING, M.; GUNNERIUSSON, L.; HUSSMANN, B; FORSLING, W. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 212–217, 2005.
- [67] DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, p. 1471 –1472, 2010.
- [68] AN, Z.; ZHANG, J.; PAN, S. Facile preparation and characterization of glass/ α -Fe₂O₃ core/shell composite hollow spheres with the shell layer assembled by disk-like petals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, p. 209–213, 2009.
- [69] TADIC, M.; PANJAN, M.; DAMNJANOVIC, V.; MILOSEVIC, I. Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 183–187, 2014.
- [70] DAREZERESHKI, E.; RANJBAR, M.; BAKHTIARI, F. One-step synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nano-particles by wet chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, p. 257–260, 2010.

- [71] FONDELL, M.; JOHANSSON, F.; GORGOI, M.; FIEANDT, L., BOMAN, M.; LINDBLAD, A. Phase control of iron oxides grown in nano-scale structures on FTO and Si(100): Hematite, maghemite and magnetite. **Vacuum**, v. 117, p. 85 – 90, 2015.
- [72] LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Copyright, 2004.
- [73] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray Diffraction**, 3 Edição, Hardcover, 2001.
- [74] DERAZ, N. M.; ALARIFI, A. Novel processing and magnetic properties of hematite/maghemite nano-particles. **Ceramics International**, v. 38, p. 4049–4055, 2012.
- [75] WANG, D.; WANG, Q.; WANG, T. Controlled synthesis of mesoporous hematite nanostructures and their application as electrochemical capacitor electrodes. **Nanotechnology**, v. 22, 2011.
- [76] BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ - Fe_2O_3 prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286–293, 2015.
- [77] < <http://rruff.info/>>. Acesso em 06/2015.
- [78] SOLER, M.A.G.; ALCANTARA, G.B.; SOARES, F.Q.; VIALI, W.R.; SARTORATTO, P.P.C.; FERNANDEZ, J.R.L.; DA SILVA, S.W.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; MORAIS, P.C. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surface Science**, v. 601, p. 3921–3925, 2007.
- [79] KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering material (Part D). **Journal of the Optical Society of America**, v. 38, n.5, p. 448-457, 1948.
- [80] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 8th Edition, Wiley, 2005.
- [81] AHN, W.; SONG, H.S.; PARK, S.H.; KIM, K.B.; SHIN, K.H.; LIM, S.N., YEON, S.H. Morphology-controlled graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 172–179, 2014.
- [82] LEE, D.C.; YANG, H.N.; PARK, S.H.; KIM, W.J. Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 20–28, 2014.

- [83] MEI, X.; MENG, X.; WU, F. Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. **Physica E**, v.68, p. 81–86, 2015.
- [84] CHANNU, V.S.; BOBBA, R.; HOLZE, R. Graphite and graphene oxide electrodes for lithium ion batteries. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 436, p. 245–251, 2013.
- [85] KARTERI, I.; KARATA, S.; AL – GHAMDI, A.A.; YAKUPHANOGLU, F. The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 241–245, 2015.
- [86] BOTAS, C.; ALVAREZ, P.; BLANCO, P.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; SANTAMARIA, R.; ROMASANTA, L.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO, M.A.; MENENDEZ, R. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **C A R B O N**, v. 65, p. 156–164, 2013.
- [87] VENUGOPAL, G.; KRISHNAMOORTHY, K.; MOHAN, R.; KIM, S.J. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 29–33, 2012.
- [88] CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **C A R B O N**, v. 64, p. 225–229, 2013.
- [89] KHAI, T. V.; KWAK, D.S.; KWON, Y.J.; CHO, H.Y.; HUAN, T.N.; CHUNG, H.; HAM, H.; LEE, C.; DAN, N.V.; TUNG, N.T.; KIM, H.W. Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 346–355, 2013.
- [90] CHEN, J.; LI, Y.; HUANG, L.; LI, C.; SHI, G. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **C A R B O N**, v. 81, p. 826–834, 2015.
- [91] WU, T.T.; TING, J.M. Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 231, p. 487–491, 2013.
- [92] MATSUMOTO, Y.; TATEISHI, H.; KOINUMA, M.; KAMEI, Y.; OGATA, C.; GEZUHARA, K.; HATAKEYAMA, K.; HAYAMI, S.; TANIGUCHI, T.; FUNATSU, A.

Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 704, p. 233–241, 2013.

[93] PAVOSKI, G. **Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

[94] THANGAPPAN, R.; KALAISELVAM, S.; ELAYAPERUMAL, A.; JAYAVEL, R. Synthesis of graphene oxide/vanadium pentoxide composite nanofibers by electrospinning for supercapacitor applications. **Solid State Ionics**, v. 268, p. 321–325, 2014.

[95] GENG, D.; YANG, S.; ZHANG, Y.; YANG, J.; LIU, J.; LI, R.; SHAM, T.K.; SUN, X.; YE, S.; KNIGHTS, S. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9193–9198, 2011.

[96] WU, X.; XU, H.; SHEN, Y.; XU, P.; LU, L.; FU, J.; ZHAO, H. Treatment of graphite felt by modified Hummers method for the positive electrode of vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, v. 138, p. 264–269, 2014.

[97] LEE, S.Y.; PARK, S.J. Isothermal exfoliation of graphene oxide by a new carbon dioxide pressure swing method. **CARBON**, v. 68, p. 112–117, 2014.

[98] CHEN, X.; LIU, G.; ZHANG, H.; FAN, Y. Fabrication of graphene oxide composite membranes and their application for pervaporation dehydration of butanol. **Separation Science and Engineering**, 2015.

[99] LI, J.; KUANG, D.; FENG, Y.; ZHANG, F.; XU, Z.; LIU, M. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201, p. 250–259, 2012.

[100] CHANG, C.I.; CHANG, K.H.; SHEN, H.H.; HU, C.C. A unique two-step Hummers method for fabricating low-defect graphene oxide nanoribbons through exfoliating multiwalled carbon nanotubes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2762–2769, 2014.

[101] GUPTA, R.K.; ALAHMED, Z.A.; YAKUPHANOGLU, F. Graphene oxide based low cost battery. **Materials Letters**, v. 112, p. 75–77, 2013.

[102] ZHANG, Z.; WANG, Y.; CHOU, S.; LI, H.; LIU, H.; WANG, J. Rapid synthesis of α -Fe₂O₃/rGO nanocomposites by microwave autoclave as superior anodes for sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 107 – 113, 2015.