



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**INVESTIGAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS  
CARBONÁCEOS APLICADOS À CÉLULA  
ELETROQUÍMICA DE CAVIDADE**

**Luciana Santos de Oliveira**

**Recife  
2017**

**Luciana Santos de Oliveira\***

**INVESTIGAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS  
CARBONÁCEOS APLICADOS À CÉLULA  
ELETROQUÍMICA DE CAVIDADE**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Área de concentração:** Físico-Química

**Orientador:** Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

**Co-orientador:** Dr. Marcelo Navarro

Dr. Rogério Tavares Ribeiro

**Recife**

**2017**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

O48i Oliveira, Luciana Santos de  
Investigações físico-química de materiais carbonáceos aplicados à célula eletroquímica de cavidade / Luciana Santos de Oliveira. – 2017.  
124 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2017.  
Inclui referências e apêndices.

1. Físico-química. 2. Eletrocatalise. 3. Célula eletroquímica de cavidade. 4. Grafite. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

541.3 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-39

**LUCIANA SANTOS DE OLIVEIRA**

***Investigações Físico-Químicas de Materiais Carbonáceos  
Aplicados à Célula Eletroquímica de Cavidade***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 02/02/2017

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof<sup>o</sup> Eduardo Henrique Lago Falcão**  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>o</sup> Flamarion Borges Diniz**  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>o</sup> André Galembeck**  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>a</sup> Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa**  
Departamento de Engenharia Química  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>a</sup> Fabiane Caxico de Abreu Galdino**  
Instituto de Química e Biotecnologia  
Universidade Federal de Alagoas

*Dedico este trabalho a toda minha família pelo exemplo de perseverança e união em todos os momentos, vocês são um tudo para mim. Por serem me apoio e me amado incondicionalmente.*

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo expressar os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

Agradeço aos meus orientadores Dr. Eduardo Falcão, Dr. Marcelo Navarro e Dr. Rogério Tavares por todos os ensinamentos, orientação, paciência e pela confiança. Em especial ao professor Dr. Eduardo Falcão pela amizade demonstrada, pelas conversas generosas e pelo tempo disposto para incentivar e ajudar no desenvolvimento e conclusão do trabalho. Os meus mais sinceros agradecimentos vão para você, pois, seu incentivo me estimulou a concretizar esse trabalho.

À Professora Dra. Valdinete Lins por disponibilizar seu laboratório para realização dos experimentos, bem como permitir que seu estudante Juan Felipe Gonzalez fornecesse assistência a pesquisa, auxiliando na realização dos experimentos e contribuindo nos resultados obtidos.

Ao Dr. Euzébio Skovroinski pela disponibilização de tempo para ajudar nos experimentos realizados no laboratório CHICO DQF-CCEN/UFPE.

À professora Dra. Rosa Amália por permitir a realização das análises de Infravermelho no LAPED-Engenharia biomédica, em particular a técnica Catarina.

Ao técnico Gian Duarte pelas análises realizadas no CETENE.

Aos técnicos Sr. Elias Silva e Sra. Elaine Silva pelas análises de MEV e EDS.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação Patrícia Rosa e Maurílio Souza pela atenção e ajuda com a burocracia da pós-graduação.

Aos professores da graduação e pós-graduação que fizeram parte da minha vida acadêmica e dedicaram seu tempo para engrandecer meus conhecimentos e dos colegas de sala de aula, vocês serão sempre lembrados como parte importante da minha vida acadêmica e profissional, obrigada pela dedicação e atenção.

Aos professores Dr. Lothar Bieber e à Dra. Márcia Nascimento que contribuíram na minha formação acadêmica e nas minhas conquistas como bacharel e mestre em química. Ainda que vocês não estivessem diretamente ligados ao meu desenvolvimento no doutorado, está conquista é de vocês, pois, meu aprendizado e perseverança se iniciaram com vocês, agradeço imensamente por tudo!

Agradeço aos meus amigos de estudo, de trabalho, de caminhada, de madrugadas, de empreitadas, de farras e de ensinamentos meus grandes parceiros! Destaco esse espaço à vocês e ressalto o prazer que foi a companhia e a cumplicidade em anos tão bons. À vocês: Juan Felipe, Fausthon, Diego, Jessica, Maria Ester, Dayvson, Eli, Marcela, Miguel, Fernando, Carol, Rogério, Davi, Francisco, Túlio, Arisson, Emanuel, Juliana, Janine e Ronaldo. Aos amigos do laboratório (Jadson, Denilson, Sérgio, Pedro, Elaine, Rony, Danilo e demais) pelo apoio, ajuda e tudo mais que foi me dado nesses últimos anos.

Aos amigos do grupo (Rodolfo, Natália, Renata, Arthur, Rodrigo, Rômulo, Gabriela, Saulo, Endrix, Crislaine e Gabriel) pela boa companhia nas horas de reunião de grupo, pela ajuda e apoio.

Aos amigos do Distrito Sanitário Especial Indígena-DSEI/PE que entenderam minha jornada e facilitaram a conclusão dessa tese, ao coordenador Antônio Fernando, à chefe do SESANI Valda Inês, aos engenheiros, geólogo, arquiteto, aos técnicos de laboratório e de saneamento da saúde indígena, aos amigos do polo administrativo de Caruaru, a todos que ajudaram direta e indiretamente na conclusão deste trabalho.

E um agradecimento especial aqueles que me apoiaram nos momentos bons e ruins, que estão comigo nessa jornada, vocês família são meu porto seguro, meu maior presente, sem vocês eu nada seria. Aos meus tios/tias (Roberto, Ricardo, Silvana, Suzana, Marisa), aos primos/primas (Nicolly, Marcela, Juliana, Bárbara, Daniel, Rodrigo, Heitor e Junior), a minha irmã Renata e há todos, obrigada. À meu esposo Juan Felipe, pela companhia nos momentos bons e ruins, pela paciência e ajuda obrigada e amo você! Por fim, aos meus pais Antônio Fernandes e Solange Rocha, essa conquista é de vocês, obrigada por tudo, meu mais profundo agradecimento, amo vocês!

*“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Brewster, 2004)*

## RESUMO

A redução eletroquímica do brometo de benzila, reação estabelecida como padrão, procede via mecanismos de 1 e 2 elétrons, produzindo 1,2-difeniletano (DFE) e tolueno (tol), respectivamente. A eficiência da seletividade da reação depende fortemente da natureza do eletrodo de trabalho. Por isso, foram investigados dois grafites comerciais (GF e GA), com diferentes tamanhos de partículas, submetidos a tratamentos ácidos e térmicos, para serem usados como eletrodos de trabalho em célula eletroquímica de cavidade. O objetivo foi: (i) diminuir o número de grupos funcionais de superfície do grafite (GFSs), (ii) determinar a natureza e o conteúdo dos GFSs, (iii) verificar e entender as propriedades (hidrofobicidade, acidez, carga de superfície, área de superfície, etc) associadas ao material como eletrodo na eletrorredução. Apesar das semelhanças, os eletrodos de grafite diferiram significativamente em termos de GFSs, hidrofobicidade e tamanho de partícula. As voltametrias cíclicas foram correlacionadas com a titulação de Boehm e demonstraram a presença de GFSs ácidos e básicos nos grafites. Após o tratamento com HCl/calor, observou-se a diminuição dos GFSs para as amostras comerciais. Um planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado para otimizar parâmetros do eletrodo e a cromatografia gasosa foi usada para quantificar as reações. Os resultados mostraram o favorecimento do processo via 1- elétron (DFE) com percentuais de 61% - GF e 52% - GA para os eletrodos compactados e tratados, enquanto que o processo via 2-elétrons (tolueno) apresentou 55%- GF e 43% - GA condicionados aos grafites na ausência de tratamento. Misturas de grafite comercial e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs) em diferentes proporções foram preparadas e avaliadas como meio de transferência de elétrons na reação do brometo de benzila. Em todas as proporções de CNT:grafite a reação de formação do DFE foi favorecida, exceto para as condições de grafite e MWCNTs puros que prevaleceu o tolueno como produto principal. O melhor resultado foi observado para a relação 3:7 CNT:grafite em massa (70% de DFE). A voltametria cíclica mostrou um deslocamento catódico para o potencial de redução do brometo de benzila favorecendo a formação do DFE, observado nas diferentes composições de CNT:grafite. Este comportamento corrobora com os resultados observados nas eletrólises.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrocatalise. Célula eletroquímica de cavidade. Grafite. Nanotubos de carbono. Grupos funcionais de superfície. Reação de homoacoplamento.

## ABSTRACT

The electrochemical reduction of benzyl bromide, reaction established as standard, proceeds via 1- and 2-electron mechanisms, producing 1,2-diphenylethane (DFE) and toluene (tol), respectively. The efficiency of the reaction selectivity depends strongly on the nature of the working electrode. Therefore, two commercial graphites (GF and GA) with different particle sizes, submitted to acid and thermal treatments, were investigated as working electrodes in a cavity electrochemical cell. The objective was to: (i) reduce the number of graphite surface functional groups (GFSs), (ii) determine the nature and content of GFSs, (iii) verify and understand the properties (hydrophobicity, acidity, surface charge, surface area, etc.) associated with the material as the electroreduction. Despite similarities, graphite powders electrode differed significantly in terms of surface functional groups (SFGs), hydrophobicity and particle size. Cyclic voltammeteries were carried out for the two different graphites in acid medium and absence of reagent, and the results were correlated to Boehm titration, showing evidences of the presence of acidic and basic SFGs. After HCl/heat treatment, the decrease of GFSs was observed for the commercial samples. A  $2^3$  factorial design was used to optimize some electrode parameters and gas chromatography was used to quantify the reactions. The results showed the favoring of the process by 1-electron, (DFE) with 61% - GF and 52% - GA for the compacted and treated electrodes, while the 2-electron process, (toluene) presented 55% - GF and 43% - GA conditioned to powder graphites in the absence of treatment. Mixing multilayer carbon nanotubes (MWCNTs) and commercial graphite in different ratios were prepared and evaluated as the electron transfer medium in the benzyl bromide reaction. In all proportions of CNT: graphite the formation reaction of the DFE was favored, except for the graphite and MWCNTs conditions pure that prevailed toluene as the main product. The best result was observed for the ratio 3: 7 CNT:graphite mass (70% of DFE). Cyclic voltammetry showed a cathodic shift for the benzyl bromide reduction potential of benzyl bromide favoring the formation of DFE, via 1-electron, observed in the different compositions of CNT: graphite. This behavior corroborates with the results observed in the electrolysis.

**KEYWORDS:** Electrocatalysis. Cavity electrochemical cell. Graphite. Carbon nanotubes. Surface functional groups. Homocoupling reaction.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1–</b>	Formas alotrópicas de materiais de carbono: (A) Diamante; (B) Grafeno; (C) Fulereo; (D) Grafite e (E) Nanotubo de carbono.....	<b>21</b>
<b>Figura 2–</b>	Formas alotrópicas do carbono: (A) Fulereo com 60 átomos de carbono nos vértices; (B) Fulereo com 20 átomos de carbono.....	<b>24</b>
<b>Figura 3–</b>	Ilustração dos diferentes nanotubos de carbono: (A) SWCNT e (B) MWCNT.....	<b>26</b>
<b>Figura 4–</b>	Nanotubos de carbono de simetria: (A) <i>Armchair</i> , (B) <i>Zig-zag</i> e (C) <i>Quiral</i> .....	<b>27</b>
<b>Figura 5–</b>	Estrutura do grafite .....	<b>31</b>
<b>Figura 6–</b>	Célula eletroquímica de cavidade: WE - eletrodo de trabalho e a cavidade para adição do pó de material carbonáceo. CE - eletrodo auxiliar e Ag/AgCl, KCl (Sat.) como eletrodo de referência .....	<b>39</b>
<b>Figura 7–</b>	Preparação da célula eletroquímica de cavidade: (A) Tarugo de grafite; (B) Conexão entre tampa de teflon e tarugo de grafite (catodo); (C) Orifício para deposição do pó do material carbonáceo; (D) Disco de papel de filtro sob o catodo; (E) Célula eletroquímica de cavidade.....	<b>48</b>
<b>Figura 8–</b>	Apresentação do sistema de aquecimento em atmosfera de N <sub>2</sub> : (A) Barco de porcelana; (B) Sistema de aquecimento em atmosfera inerte.....	<b>49</b>
<b>Figura 9–</b>	Imagem do sistema de extração.....	<b>50</b>
<b>Figura 10–</b>	Confecção de eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl (saturado), sistema de deposição do AgCl sobre um fio de prata .....	<b>51</b>
<b>Figura 11–</b>	Ilustração do eletrodo de referência.....	<b>51</b>
<b>Figura 12–</b>	Demonstração do comportamento gráfico para determinação do PCZ dos adsorventes.....	<b>55</b>
<b>Figura 13–</b>	Ilustração do titulador potenciométrico.....	<b>56</b>
<b>Figura 14–</b>	Interpretação geométrica dos efeitos do planejamento 2 <sup>3</sup> segundo a resposta de: (A) Consumo do Reagente; (B) Formação do DFE e (C) Formação do Tolueno.....	<b>64</b>
<b>Figura 15–</b>	Imagens de MEV com magnificação de 2000 vezes, das amostras:	<b>67</b>

	(A) GA, (B) GA*, (C) GF, (D) GF*.....	
<b>Figura 16</b> –	TGA das amostras de GA e GA*, GF e GF*.....	<b>68</b>
<b>Figura 17</b> –	DR-X dos grafites: GA*, GA, GF*, GF e CIF.....	<b>70</b>
<b>Figura 18</b> –	Raman dos grafites: GA*, GA, GF* e GF.....	<b>71</b>
<b>Figura 19</b> –	Espectros de infravermelho das amostras de grafite (GA, GA*, GF e GF*).....	<b>76</b>
<b>Figura 20</b> –	Voltamograma cíclico para os grafites (A) GA e GA* e (B) GF e GF* em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Condição experimental: v = 10 mV s <sup>-1</sup> a T = 25 °C.....	<b>79</b>
<b>Figura 21</b> –	Voltamograma cíclico em eletrólito de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Condição experimental: v = 10 mV s <sup>-1</sup> a T = 25 °C.....	<b>83</b>
<b>Figura 22</b> –	Perfil voltamétrico dos sistemas com o brometo de benzila em meio KBr. Condição experimental: v = 10 mV s <sup>-1</sup> a T = 25 °C.....	<b>84</b>
<b>Figura 23</b> –	Rendimentos em termo de grupos ácidos, básicos, PCZ e ângulo de contato para os diferentes sistemas estudados (A) GA e (B) GF (C) equivale a sistemas compactados e * representa material com tratamento.....	<b>86</b>
<b>Figura 24</b> –	Imagens de MEV de (A) CNT puro, com 1800x magnificação, (B) GA puro, com 2000x magnificação e (C) mistura mecânica CNT/GA, com 1200x magnificação.....	<b>88</b>
<b>Figura 25</b> –	Gráfico de barras representando: (A) o consumo de brometo de benzila e os rendimentos de formação de (B) tolueno e (C) DFE em função da composição do eletrodo de trabalho.....	<b>89</b>
<b>Figura 26</b> –	Voltametrias cíclicas das amostras de grafite, CNT e misturas 3:7 e 5:5 CNT/GA na presença do Brometo de benzila. Condição experimental: v = 10 mV s <sup>-1</sup> a T = 25 °C.....	<b>91</b>
<b>Figura 27</b> –	Espectro de cromatografia gasosa da eletro-redução do brometo de benzila utilizando eletrodo de GA e eletrólito de KBr 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>110</b>
<b>Figura 28</b> –	Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77K para os grafites: (A) GA*, (B) GA, (C) GF* e (D) GF.....	<b>112</b>
<b>Figura 29</b> –	Média das análises em triplicata do PCZ para os grafites: GA* (azul), GA (preto), GF* (vermelho) e GF (verde).....	<b>114</b>
<b>Figura 30</b> –	Espectro de XPS para os grafites: GA, GA*, GF, GF*.....	<b>115</b>

<b>Figura 31–</b>	Espectro de XPS para o grafite GF após limpeza com Ar+.....	<b>116</b>
<b>Figura 32–</b>	Espectro de XPS para C1s das amostras GA (A), GA* (B), GF (C) e GF* (D).....	<b>117</b>
<b>Figura 33–</b>	Espectro de XPS para O1s das amostras GA (A), GA* (B), GF (C) e GF* (D).....	<b>118</b>
<b>Figura 34–</b>	Gráficos do eletrodo de GA sem o reagente e velocidade de varredura 10 mV s <sup>-1</sup> com faixa de potencial na região anódica (0-2 V) e na região catódica (-2-0 V).....	<b>119</b>
<b>Figura 35–</b>	Gráficos do eletrodo de GF e GF* sem o reagente e velocidade de varredura 1 mV s <sup>-1</sup> com faixa de potencial na região catódica (-2-0 V).....	<b>120</b>
<b>Figura 36–</b>	Voltametrias cíclicas das amostras de grafite, CNT e misturas 3:7 e 5:5 CNT/GA na presença do Brometo de benzila. Condição experimental: v = 10 mV s <sup>-1</sup> a T = 25 °C.....	<b>121</b>

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> –	Reação do acoplamento entre o haleto de prenila (2-bromo-isobutirato de etila) e o benzaldeído.....	<b>39</b>
<b>Esquema 2</b> –	Reação do homoacoplamento entre haleto de benzila e benzaldeído.....	<b>40</b>
<b>Esquema 3</b> –	Reação de acoplamento entre 2-bromo-isobutirato de etila e o benzaldeído.....	<b>40</b>
<b>Esquema 4</b> –	Reação de acoplamento entre haletos de cetona e benzaldeído.....	<b>41</b>
<b>Esquema 5</b> –	Reação de acoplamento entre haletos de prenila e benzaldeído.....	<b>41</b>
<b>Esquema 6</b> –	Reação de acoplamento de 2-halopiridina com eletrodo de pó de grafite misturado com CNT em diferentes proporções.....	<b>42</b>
<b>Esquema 7</b> –	Mecanismo de redução da reação de homoacoplamento de haletos orgânicos.....	<b>43</b>
<b>Esquema 8</b> –	Mecanismo de redução da reação de homoacoplamento do brometo de benzila.....	<b>45</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1–</b>	Condutividade do grafite.....	<b>32</b>
<b>Tabela 2–</b>	Apresentação dos níveis e fatores estudados.....	<b>52</b>
<b>Tabela 3–</b>	Matriz de planejamento $2^3$ .....	<b>53</b>
<b>Tabela 4–</b>	Quantidade de amostras analisadas.....	<b>54</b>
<b>Tabela 5–</b>	Resultados do planejamento fatorial $2^3$ aplicado a eletrossíntese do DFE.....	<b>61</b>
<b>Tabela 6–</b>	Efeitos de interação e erro padrão para o planejamento $2^3$ do DFE.....	<b>62</b>
<b>Tabela 7–</b>	Efeitos de interação e erro padrão para o planejamento $2^3$ do Tolueno.....	<b>63</b>
<b>Tabela 8–</b>	Área superficial aparente BET, volume e diâmetro de poro dos grafites.....	<b>69</b>
<b>Tabela 9–</b>	Determinação do grau de desordem dos materiais .....	<b>72</b>
<b>Tabela 10–</b>	Resultados da titulação de Boehm e o ponto de carga zero (PCZ).....	<b>73</b>
<b>Tabela 11–</b>	Ângulo de contato dos grafites.....	<b>77</b>
<b>Tabela 12–</b>	Valores de $Q_a$ estimados a partir dos voltamogramas da Figura 18(A) e 18(B), juntamente a quantidade de grupos funcionais de determinados por uso da lei de Faraday .....	<b>82</b>
<b>Tabela 13–</b>	Percentual de conversão do 1,2-difeniletano em eletrodo de CNT/GF..	<b>122</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Método de Barret, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia gasosa
CNT	Carbon nanotube (nanotubo de carbono)
DFE	1,2-difeniletano
DRIFT	Transformada de fourier de reflectância difusa
DRX	Difração de raios-X
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
GA	Grafite Sigma-Aldrich
GA*	Grafite Sigma- Aldrich Ativado
GC	Carbono vítreo (glassy carbon)
GF	Grafite Fluka
GF*	Grafite Fluka Ativado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube (nanotubo de carbono de paredes múltiplas)
SWCNT	Single-walled carbon nanotube (nanotubo de carbono de parede simples)
VC	Voltametria cíclica
WE	Eletrodo de trabalho
XPS	Espectroscopia eletrônica de raios-X.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
2.1	Os materiais de carbono - Alotropia do carbono.....	21
2.1.1	<i>O nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT).....</i>	<i>29</i>
2.1.2	<i>Grafite: definição, principais propriedades e aplicação como eletrodo.....</i>	<i>31</i>
2.2	Fatores que contribuem para as limitações do eletrodo no sistema eletroquímico	34
2.3	Eletrossíntese orgânica.....	36
2.4	Célula de cavidade.....	38
2.5	Reação de homoacoplamento.....	43
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>46</b>
3.1	Objetivo geral.....	46
3.2	Objetivos específicos.....	46
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
4.1	Materiais e métodos.....	47
4.1.1	<i>Reagentes e soluções.....</i>	<i>47</i>
4.1.2	<i>Célula eletroquímica de cavidade.....</i>	<i>47</i>
4.2	Tratamento dos materiais carbonáceos com ácido clorídrico.....	48
4.3	Eletrólise: brometo de benzila.....	49
4.3.1	<i>Preparação do eletrodo de referência.....</i>	<i>50</i>
4.4	Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	52
4.5	Investigação de grupos funcionais na superfície dos materiais carbonáceos. Voltametria cíclica.....	53
4.5.1	<i>Voltametria cíclica.....</i>	<i>53</i>
4.5.2	<i>Ponto de carga zero.....</i>	<i>54</i>
4.5.3	<i>Titulação de Boehm - Grupos ácidos e básicos.....</i>	<i>55</i>
4.5.4	<i>Investigação por espectroscopia no infravermelho.....</i>	<i>57</i>
4.6	Estudo morfológico e estrutural dos materiais carbonáceos.....	57
4.6.1	<i>Difratometria de raios-X.....</i>	<i>57</i>
4.6.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>58</i>
4.6.3	<i>Isoterma de adsorção.....</i>	<i>58</i>
4.6.4	<i>Determinação da hidrofobicidade do material através da técnica ângulo de</i>	<i>58</i>

	<i>contato</i> .....	
4.6.5	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	59
4.6.6	<i>Análise termogravimétrica – TGA</i> .....	59
4.6.7	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS)</i> .....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>60</b>
5.1	Resultados da preparação do eletrodo de trabalho, composição, parâmetros de estudo e formas de investigação dos grafites.....	60
5.2	Caracterização morfológica e estrutural dos grafites.....	66
5.3	Investigação dos grupos de superficiais nos grafites.....	72
5.3.1	<i>Titulação de Boehm - Grupos ácidos e básicos</i> .....	72
5.3.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho – FT-IR</i> .....	75
5.3.3	<i>Molhabilidade e ângulo de contato</i> .....	76
5.3.4	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS)</i> .....	77
5.3.5	<i>Investigação por voltametria cíclica</i> .....	78
5.2	Estudo preliminar do comportamento de eletrodos de grafite preparados com nanotubos de carbono comercial.....	87
5.2.1	<i>Efeito eletrocatalítico de misturas de CNT/GA</i> .....	87
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>PESPECTIVAS</b> .....	<b>94</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE A – CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO DE ELETORREDUÇÃO A PARTIR DO PADRÃO BENZALDEIDO</b> .....	<b>109</b>
	<b>APÊNDICE B – CÁLCULO DOS EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÃO PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup></b> .....	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE C – GRÁFICOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS PARA OS GRAFITES</b> .....	<b>112</b>
	<b>APÊNDICE D – GRÁFICO DAS AMOSTRAS NA DETERMINAÇÃO DO PCZ</b> .....	<b>114</b>
	<b>APÊNDICE E – ESPECTROS DE XPS PARA AS AMOSTRAS DE GRAFITE</b> .....	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE F – VOLTAMETRIAS DOS GRAFITES COMERCIAIS EM ELETRÓLITO 0,1 MOL L<sup>-1</sup> DE KBr</b> .....	<b>119</b>

<b>APÊNDICE G – ESTUDO DO EFEITO CATALÍTICO EM MISTURAS DE CNT/GF EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXOS A – PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS .....</b>	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No século XIX, com o intuito de substituir eletrodos de metais (como mercúrio, cobre e platina) em células eletroquímicas, novos materiais foram utilizados para esses sistemas, e um destaque especial foi dado aos materiais carbonáceos. Atualmente, uma grande diversidade de trabalhos vem sendo desenvolvidos com alótropos do carbono e compostos de carbono como eletrodo para aplicações em sistemas eletroquímicos. Os materiais de carbono desempenham um importante papel na ciência de materiais com diversas aplicações na eletroquímica, eletrocatalise, adsorção, indústria de metalurgia, indústria de eletrônicos, entre outros. A eficiência dos resultados está relacionada principalmente às propriedades que estes materiais podem fornecer. Destacam-se como importantes características dos materiais carbonáceos: a grande diversidade estrutural e funcional, a capacidade de interagir com outros materiais, estabilidade química e alta condutividade elétrica e térmica são algumas dentre tantas propriedades relevantes desses materiais (Sengupta *et al.*, 2011; Yakovlev *et al.*, 2006; Merkoçi *et al.*, 2005, Bandoz, 2006).

Carvões ativados, grafites, nanotubos de carbono e outros materiais à base de carbono têm sido amplamente utilizados em catálise heterogênea (como suporte ou catalisador) e como eletrodos em processos eletroquímicos. No entanto, estes materiais de carbono apresentam frequentemente propriedades marcadamente diferentes, mesmo quando possuem área de superfície, estrutura de poros ou tamanho e forma de partícula semelhantes. A química da superfície, isto é, a natureza e o número de grupos funcionais de superfície (GFSs), explicam estas diferenças (Blurton, 1973). Em grafites e carbonos ativados, predominam (Soliman *et al.*, 2016; Burgess *et al.*, 2015; Goertzen *et al.*, 2010; Mattson; Mark, 1971) grupos contendo oxigênio (hidroxilas, epóxi, carboxilas entre outros). Estes grupos podem tornar o carbono mais ou menos ácido, proporcionando locais de ligação química, afetando a interação eletroquímica através de reações redox e alterando a hidrofobicidade da superfície. Outros fatores que contribuem com as propriedades dos materiais de carbono são o efeito do eletrólito e a presença de metais (Tsierkezos; Ritter, 2012; Souza *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2010).

Além disso, reações eletroquímicas apresentam grande potencial para o desenvolvimento de novas rotas de síntese e melhoramento de outras já existentes. A preocupação com a geração de subprodutos tóxicos a partir de processos químicos também vem se destacando. A colaboração entre o Laboratório de Eletrossíntese Orgânica do

## Introdução

---

Departamento de Química Fundamental da UFPE com o Institut des Chimie et Matériaux Paris Est (ICMPE) da Universidade Paris Est Créteil – Val de Marne levou à confecção de uma célula eletroquímica de cavidade. Com a utilização da célula de cavidade é possível melhorar a resposta eletroquímica através do aumento da área superficial do eletrodo, bem como ampliar as aplicações da técnica em sínteses orgânicas. Outro fator importante é a diminuição do uso de solventes tóxicos, tornando esse processo ambientalmente favorável.

No entanto, o principal desafio para a realização de uma reação eletroquímica com bons rendimentos está no aperfeiçoamento das condições experimentais que a reação de interesse exige. Isto por que, a configuração da célula eletroquímica e a reação de estudo exigem condições específicas. A célula eletroquímica, utilizada neste estudo, apresenta aspectos ainda desconhecidos para as reações de eletrorredução, como por exemplo, a natureza do eletrodo de trabalho, a influência de grupos de superfície e o meio químico reacional.

Assim, o presente trabalho destaca o uso de uma célula de cavidade para a reação modelo de homoacoplamento do brometo de benzila, no intuito de aperfeiçoar a técnica e aprimorar o conhecimento dos parâmetros que influenciam na resposta eletroquímica da reação. Buscou-se também entender o efeito catalítico das misturas de nanotubos de carbono com grafite na reação padrão de homoacoplamento.

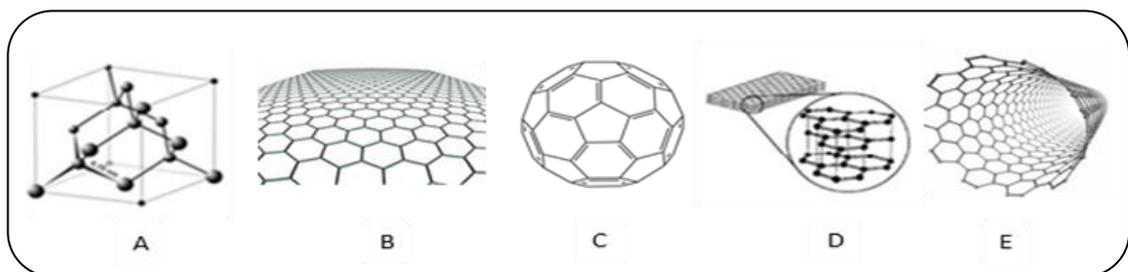
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais trabalhos que colaboraram para o desenvolvimento dos eletrodos a base de carbono em reações eletroquímicas. Em especial, os estudos direcionados aos grafites e nanotubos de carbono como eletrodo de trabalho. Serão destacadas as contribuições dos parâmetros (hidrofobicidade, grupos de superfície, área superficial, etc) como fatores decisivos nos processos eletroquímicos. E por fim, serão abordados os estudos voltados para a célula eletroquímica de cavidade e as condições desenvolvidas para os eletrodos trabalhados.

### 2.1 Os materiais de carbono - Alotropia do carbono

O carbono é um elemento químico de grande importância na natureza, pois está compreendido em mais de 90% das substâncias químicas conhecidas (Donnet; Erdemir, 2008). A grande variedade desses materiais pode ser explicada em termos da facilidade de catenação, isto é, o modo com que os átomos de carbono estão ligados entre si na estrutura, conferindo propriedades distintas aos compostos. O carbono apresenta configuração química que pode variar em diferentes estados de hibridização ( $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ ). Esses, por sua vez, implicam na formação de ligações químicas de forças distintas, com energias de ligação média em torno de:  $350 \text{ kJ mol}^{-1}$  (simples),  $610 \text{ kJ mol}^{-1}$  (dupla) e  $840 \text{ kJ mol}^{-1}$  (tripla) (Streitwieser; Heathcock; Kosower, 1992). As diferentes propriedades eletrônicas do carbono explicam sua alotropia, ou seja, quando um mesmo elemento químico apresenta a capacidade de originar substâncias simples diferentes. Os alótropos de carbono mais conhecidos são: grafite, diamante, grafeno, fulerenos, e os nanotubos de carbono, como mostram a Figura 1.

**Figura 1:** Formas alotrópicas de materiais de carbono: (A) Diamante; (B) Grafeno; (C) Fulerenos; (D) Grafite e (E) Nanotubo de carbono.



Fonte: A autora, 2017.

O diamante é um polimorfo do carbono, com estrutura cristalina cúbica (Figura 1(A)), elevada dureza, alta transparência, e se comporta como um isolante elétrico de band gap 5,5 eV. (Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Eklund, 1995; Falcão; Wudl, 2007). A alta dureza do diamante está diretamente ligada à forma com que os átomos de carbono se organizam no sólido, isto é, à distribuição dos átomos na rede cristalina. A presença de quatro elétrons desemparelhados com hibridização  $sp^3$  leva a ligações  $\sigma$  fortes com outros átomos de carbono. Essa configuração produz a estrutura cristalina tetraédrica do material (Falcão; Wudl, 2007).

As propriedades físicas e químicas do diamante proporcionam suas diferentes aplicações, podendo ser utilizado para riscar e cortar instrumentos, em perfurações geológicas e na fabricação de jóias.

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos na área de eletrocatalise e eletrossíntese, utilizando o diamante como eletrodo. Os primeiros estudos sobre a eletroquímica de diamante policristalino dopado com boro foram descritos por Pleskov e colaboradores, em 1987. A demonstração da possibilidade de realização de eletroquímica em diamante policristalino resultou em considerável interesse em eletrodos fabricados a partir deste material. Desde então, eletrodos de filmes de diamante microcristalinos dopados com boro, nitrogênio, metais ou grupos metálicos têm sido investigados e aplicados (Lee; Pickett, 2004).

A dopagem é necessária devido ao caráter isolante apresentado pelo diamante. O bom desempenho desses eletrodos está relacionado ao alto grau de estabilidade, maior faixa de potencial de trabalho e boa condutividade elétrica (Vinokur; Miller; Kalish, 1996).

O grafeno por sua vez, em razão de sua estrutura ser formada por uma monocamada plana, bidimensional, de átomos de carbono organizados em hexágonos cristalinos e o modo como se organizam (as folhas de grafeno), tem atraído grande atenção. A extraordinária propriedade de mobilidade eletrônica à temperatura ambiente ( $250.000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ ) (Novoselov *et al.*, 2004; Novoselov *et al.*, 2005), condutividade térmica excepcional ( $5.000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (Balandin *et al.*, 2008) e a alta razão entre área superficial e volume são algumas das propriedades que tornam o grafeno promissor para muitas aplicações. Destacam-se aplicações para células solares, sensores, baterias, supercapacitores e armazenamento de hidrogênio (Zhang *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2011). Devido à sua alta pureza, pois o processo de formação do grafeno a partir da redução do óxido de grafeno não necessita da presença de metais de transição como Fe, Ni, entre outros. Este fornece uma boa plataforma para estudar

## Revisão Bibliográfica

---

os efeitos eletrocatalíticos (Shao *et al.*, 2010). Além disso, o grafeno exibe uma ampla janela de potencial eletroquímico de corrente anódica. 2,5 V em 0,1 M de eletrólito de suporte com solução tampão de fosfato salino - PBS (pH 7,0), sendo comparável à janela de potencial de grafite, carbono vítreo (GC), e mesmo eletrodos de diamante dopados com boro (Zhou; Zhai; Dong, 2009; Shao *et al.*, 2010).

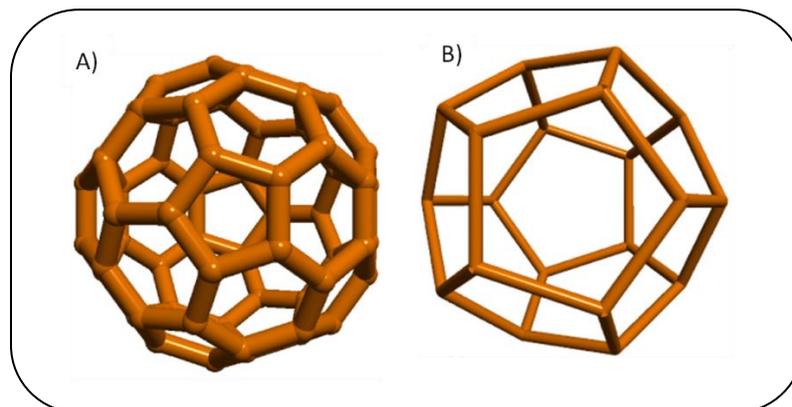
Nos últimos anos o grafeno vem sendo utilizado para aplicações como eletrodo ou parte dele (modificações das superfícies dos eletrodos são realizadas para tentar melhorar a cinética de transferência de elétrons e as interações de superfície). O estudo de Brownson, e colaboradores (2017), mostraram a importância do grafeno e suas variáveis bem como da utilização do óxido de grafeno (OG) como eletrodo para a detecção de moléculas bioativas. Os autores investigaram a eficácia eletroanalítica de óxidos de grafeno para a detecção de cloridrato de dopamina e epinefrina por via voltametria cíclica. A resposta eletroquímica do OG é comparada com grafeno puro e com alternativas de grafite pirolítico de plano/basal. Eles observaram que os óxidos de grafeno podem ser usados benéficamente para o sensoriamento de analitos biológicos eletroativos, com a resposta podendo ser superior à grafita tradicional e eletrodos modificados com grafeno. Esta resposta está atrelada a alguns fatores como a cobertura, que é uma contribuição dos locais/defeitos do plano da borda benéfica da superfície do grafeno, a alta proporção e diversidade de espécies oxigenadas presentes e claramente a importância das rotas de fabricação para produzir óxido de grafeno, pois cada rota pode proporcionar diferentes variedades de espécies oxigenadas nos óxidos de grafeno.

Além disso, são muitos os trabalhos que relatam a importância do grafeno e compostos de grafeno para a redução de oxigênio. Essa redução gera energia alternativa potencial nas células de combustíveis, o que têm ocasionado considerável atenção já que serve como uma fonte de energia elétrica de baixo custo, nova e ecológica (Ramachandran; Chen; kumar, 2015). Uma célula de combustível padrão consiste de um suporte de grafeno com catalisador de Pd e Pt usado como contra-eletrodo (Seo *et al.*, 2011). Yan e colaboradores (Yan *et al.*, 2014 apud Ramachandran; Chen; Kumar, 2015) usaram um eletrodo esférico mesoporoso de grafeno dopado com nitrogênio e eletrodo de metal livre para reações eletrocatalíticas podendo ser aplicado tanto no ânodo como no cátodo da célula de combustível. A redução das folhas de grafeno (RGSs) foi realizada pelo método de redução química para o estudo eletrocatalítico em reação de redução de oxigênio a 4 elétrons ocorre em baixo potencial e em meio neutro. Os autores conseguiram uma resposta 45% mais

eficiente em relação ao eletrodo padrão Pt/C. Da mesma forma, uma síntese fácil de filme de grafeno dopado com nitrogênio (N-grafeno) através do método deposição química de vapor (CVD) foi realizado por Wu e colaboradores, 2011. O filme mostrou super desempenho no estudo da redução de oxigênio em aplicação de célula de combustível em meio alcalino. O efeito da corrente catalítica do N-grafeno foi encontrado 3 vezes maior que a do eletrodo de Pt/C.

Ainda sobre os principais alótropos do carbono, os fulerenos também se destacam. Descobertos em 1985, por Kroto e colaboradores, são classificados como moléculas de alta estabilidade, do qual a mais estável e mais proeminente é  $C_{60}$ , também conhecidas pelo nome de *buckminsterfullerenes* ou simplesmente *buckyballs* por apresentar uma estrutura semelhante a uma bola de futebol. Os fulerenos são formados por estruturas esféricas, constituídas por hexágonos e pentágonos, sendo os pentágonos responsáveis por sua curvatura e, assim, por sua forma tridimensional. A molécula  $C_{60}$  (Figura. 2(A)) possui uma forma geométrica icosaédrica truncada não regular de 32 faces (20 hexágonos e 12 pentágonos), com os átomos de carbono situados nos vértices do icosaedro (Kroto *et al.*, 1985). Entre as moléculas menores de fulerenos, o  $C_{20}$ , por exemplo, apresenta geometria dodecaédrica regular ligadas por átomos de carbono no vértice das 12 faces pentagonais.

**Figura 2:** Formas alotrópicas do carbono: (A) Fulereo com 60 átomos de carbono nos vértices; (B) Fulereo com 20 átomos de carbono.



Fonte: Terrones, H; Terrones, M., 2003.

Os fulerenos são materiais bastante versáteis, apresentando excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas e óticas (Wang *et al.*, 2011; Yoshikawa *et al.*, 2010). A condutividade elétrica desses materiais é típica de semicondutores, mas pode variar desde supercondutor a isolante, quando os fulerenos são submetidos à funcionalização ou dopagem

(Itami, 2011; Gan *et al.*, 2013). Essa habilidade proporciona um grande número de aplicações, como célula solar, sensores, eletrocatalise, entre outros.

Na química eletroanalítica, esta classe de materiais tem se mostrado promissora. De fato, muitos sensores eletroquímicos baseados em fulerenos e seus compósitos têm sido propostos para a determinação eletroquímica de prednisona (Goya; Bishnoi, 2012), glicose (Wei *et al.*, 2010), peróxido de hidrogênio (Miao *et al.*, 2010), dopamina (DA) (Zhu *et al.*, 2009), entre outros.

Gan *et al.* 2013 testaram um eletrodo híbrido de C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> com uma variedade de pequenas biomoléculas, incluindo a dopamina, ácido ascórbico, ácido úrico, L-triptofano e tirosina. Este eletrodo exibiu melhor atividade em relação aos eletrodos usuais e ampliação da corrente de pico.

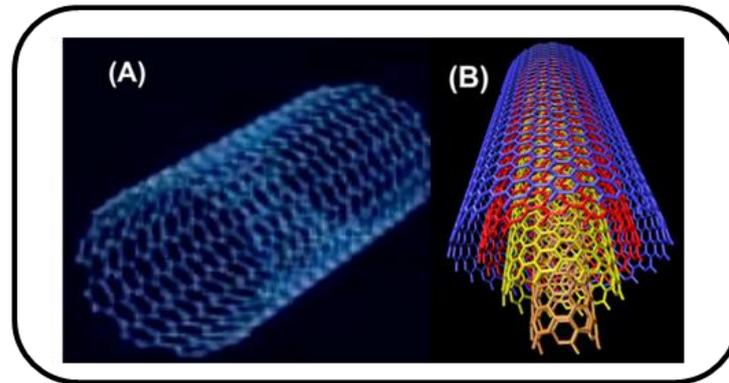
A dopagem dos fulerenos ocorre com a introdução de dopantes nos espaços intersticiais dos fulerenos. Seu efeito influencia diretamente nas propriedades específicas dos eletrodos e depende do tipo de dopante e do método de dopagem. Em 1995, Szucs e colaboradores publicaram a preparação e aplicação de filmes de fulereno em ouro e substratos de carbono vítreo. Os autores constataram que era possível a aplicação dos filmes de fulerenos modificados como eletrodo.

Derivado da família dos grafenos, os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* – CNT) são estruturas nanométricas constituídas de arranjos hexagonais de carbono, com hibridização sp<sup>2</sup>, enrolados em forma de tubos cilíndricos, podendo apresentar-se com extremidades abertas ou fechadas (Ajayan, 1999; Ribeiro, 2009). Essa morfologia tubular apresenta diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrometros. Na estrutura fechada, para que os sítios coincidam cristalograficamente, os “hemisférios” de fulereno sofrem deformações provocadas pela presença de pentágonos e heptágonos (Popov, 2004).

Os nanotubos de carbono foram inicialmente mencionados nos trabalhos de Iijima (1991), para nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT, *single walled carbon nanotubes*) e Iijima e Ichihashi (1993) nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT, *multi – walled carbon nanotubes*), Figura 3. Os nanotubos de carbono são classificados de acordo com a quantidade de tubos concêntricos enrolados. Portanto, os SWCNT (Figura 3(A)) representam os nanotubos com uma única folha de grafeno enrolada para formar um tubo cilíndrico de estrutura oca com diâmetro variando da ordem 0,2 a 2 nm e distância entre os átomos C – C mais próximos da ordem de 0,14 nm. O segundo (Figura 3(B)) é constituído de

no mínimo duas folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica, cuja distância de separação entre as camadas é da ordem de 0,34 nm (valor levemente superior à distância interplanar do grafite 0,335 nm) e cujo diâmetro coaxial varia entre 2 nm e 100 nm. Grande parte dos MWCNT são considerados sistemas unidimensionais, uma vez que a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 (Ajayan, 1999; Caridade, 2008).

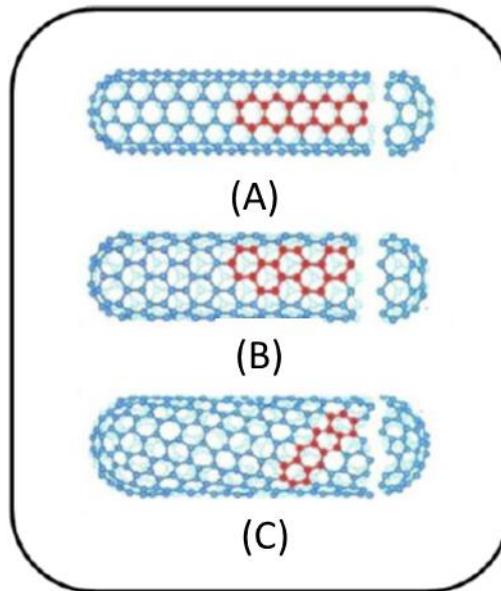
**Figura 3:** Ilustração dos diferentes nanotubos de carbono: (A) SWCNT e (B) MWCNT



Fonte: Merkoçi *et al.*, 2005.

Existem diferentes tipos de simetrias para os nanotubos de carbono (*armchair*, *chiral* e *zig-zag*). O modo como são obtidas depende da forma como são enroladas as folhas de grafeno (Figura 3(A) e 3(B)). As propriedades eletrônicas desses materiais podem variar de acordo com a forma como as extremidades das folhas de grafeno se organizam para gerar os nanotubos de distintas simetrias. Os SWCNT do tipo *armchair*, por exemplo, possuem comportamento metálico, enquanto que os nanotubos dos tipos *quirais* e *zig-zag* podem ser metálicos ou semicondutores (Ferreira, 2009). Para os MWCNT é mais difícil prever suas propriedades eletrônicas, pois o enrolamento das folhas de grafeno pode variar ao longo das diferentes camadas. Além disto, a alta complexidade da estrutura aumenta a possibilidade da presença de defeitos. Por outro lado, sabe-se que as propriedades elétricas dos MWCNT, quando relativamente livres de defeitos, assemelham-se às propriedades dos SWNT. Essa semelhança ocorre principalmente devido ao fraco acoplamento de Van der Waals entre os cilindros de carbono concêntricos (Herbst; Macêdo; Rocco, 2004).

**Figura 4:** Nanotubos de carbono de simetria: (A) *Armchair*, (B) *Zig-zag* e (C) *Quiral*.



Fonte: Adaptada de <http://phys.org/news/2012-04-carbon-nanotubes-weird-world-remote.html>.

As diferentes classes de nanotubos de carbono proporcionam uma variedade de aplicações nas diversas áreas da ciência e tecnologia. Características químicas, eletrônicas, óticas e grande resistência mecânica são algumas das propriedades importantes desses materiais para as mais distintas aplicações (Merkoçi *et al.*, 2005). De fato, os CNTs apresentam elevada força de tensão, podendo chegar a valores 100 vezes maior que o aço, área superficial entre 10-20 m<sup>2</sup> g semelhante aos materiais mesoporosos, condutividade térmica maior que a maioria dos compostos carbonáceos e uma condutividade elétrica (10<sup>6</sup> S m) maior que alguns metais (Zhang *et al.*, 2008; Fernandes, 2008 apud Santos, 2011). Ainda sobre esses materiais, eles são altamente flexíveis e quando dobrados dificilmente quebram ou sofrem danos estruturais.

Estudos como o de Qureshi e colaboradores (2009) destacam a habilidade que os nanotubos de carbono apresentam para promover reações de transferência de elétrons. A boa condução de corrente é devido aos elétrons  $\pi$  deslocalizados que facilitam o transporte eletrônico ao longo do tubo (Mashester *et al.*, 2007). Diante dessas características e do fato desses eletrodos apresentarem uma densidade de corrente superior a 10<sup>10</sup> A cm<sup>-2</sup> (enquanto que para eletrodos metálicos essa densidade é de 10<sup>6</sup> A cm<sup>-2</sup>) (Du; Pan, 2006), eletrodos a base de nanotubos de carbono tem sido bastante investigados para estudos em eletroquímica (Goyal; Bishnoi, 2011; Jariwala *et al.*, 2013).

Ulloa e colaboradores (2008) sugeriram a utilização de nanotubos de carbono em eletrodo de carbono vítreo para a redução de um derivado de 4-nitroimidazol. Os autores perceberam que o eletrodo modificado exibiu propriedades eletroquímicas importantes, que proporcionaram a redução significativa no sobrepotencial e boa relação sinal-ruído em comparação com o eletrodo de carbono vítreo não modificado.

Wang e colaboradores (2001) também modificaram um eletrodo de carbono vítreo para investigação do comportamento voltamétrico do ácido 3,4-dihidroxifenilacético (DOPAC) e da mistura DOPAC e serotonina ou 5-hidroxitriptamina (5-HT). Os autores realizaram a modificação do eletrodo de carbono vítreo com SWCNT e posterior aplicação em célula eletroquímica para detecção da DOPAC seguida da identificação da mistura DOPAC e 5-HT. Observou-se uma alta atividade eletrocatalítica da DOPAC nesse eletrodo. Também foi percebida uma melhor resposta desse eletrodo modificado em relação a outros eletrodos de carbono. Na solução mista de DOPAC e 5-HT, os dois picos de oxidação podem ser separados (distância de 62 mV) no eletrodo modificado com SWNT.

Pifferi e colaboradores (2013) realizaram a eletropolimerização do Verde Brilhante -PBG (família do trifenilmetano) para formar filmes de eletrodos de carbono modificado com nanotubo de carbono (CNT) e eletrodos de carbono modificado com poli (3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e CNT. Eles investigaram o comportamento eletroanalítico desses eletrodos e sua aplicação na detecção de  $H_2O_2$ . A melhor sensibilidade foi detectada no eletrodo modificado com filmes de verde de brilhante em comparação com eletrodos de PEDOT. Essa diferença indica que PBG melhora a detecção de  $H_2O_2$ .

Existem fatores que influenciam positivamente na velocidade de transporte de elétrons em nanotubos de carbono. A presença de grupos funcionais é uma delas. Esses grupos podem ser encontrados principalmente nos defeitos presentes na estrutura dos nanotubos. De origens diversas, esses grupos podem ser obtidos a partir do método de preparação dos nanotubos, ou por tratamento químico (funcionalização). A capacidade de potencializar o transporte de elétrons faz com que esses grupos funcionais sejam significativos em reações com espécies em solução (Hiura; Ebbesen; Tanigaki, 1995).

O trabalho de Goyal e Bishnoi (2010) discute a utilização de um eletrodo de grafite pirolítico (EPPGE) modificado com SWCNT funcionalizado com surfactante brometo de cetiltrimetil amônio (EPPGE com SWNTs-CTAB), em comparação com o eletrodo EPPGE não modificado. Os autores utilizaram os eletrodos para detecção de betametasona (BSP) em amostras de urina de mulheres grávidas quando submetidas a algum tratamento

com a droga. O método para a determinação voltamétrica de BSP demonstra que a modificação da superfície de EPPGE melhora a resposta eletroquímica em comparação ao eletrodo EPPGE puro. Essa melhora é evidenciada pela corrente de pico e pelo deslocamento do potencial de redução para o menor potencial negativo.

Geraldo *et al.*, (2008) descreveram a oxidação por via eletroquímica da hidrazina catalisada por SWCNT modificado com ftalocianina de cobalto. Os autores perceberam que esse sistema proporcionava um aumento na atividade catalítica da hidrazina, mas esse aumento não provocava qualquer mudança do mecanismo da reação. Também foi sugerida a presença de dois diferentes tipos de centros ativos na superfície do eletrodo, devido à observação de dois distintos processos de oxidação. O eletrodo híbrido demonstrou diminuir a resistência da transferência eletrônica, confirmando assim o efeito sinérgico do compósito.

Além dos nanotubos de paredes simples, muitos trabalhos destacam a versatilidade de nanotubos de múltiplas paredes como eletrodos em experimentos eletroquímicos. As próximas seções ressaltam a importância dos materiais de carbono usados como eletrodo neste trabalho (MWCNT e grafite), destacando suas propriedades e aplicações na eletroquímica.

### 2.1.1 O nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT)

As propriedades dos nanotubos de múltiplas paredes são definidas de acordo com: o diâmetro coaxial (quantidade de folhas concêntricas enroladas), o rearranjo estrutural (forma como as estruturas são enroladas *armchair*, *chiral* e *zig-zag*) e o método de preparação desses compostos (Bonard *et al.*, 2001; Ajayan, 1999).

Os MWCNT apresentam elevada condutividade térmica, tipicamente entre 600 a 3000 W K<sup>-1</sup>, diferente do grafite. Kim e colaboradores (2001) destacaram a maior condutividade térmica para o MWCNT isolado e aglomerado em relação ao grafite (3000 W K<sup>-1</sup>) na temperatura de 25°C. Foi observada uma relação da condutividade térmica com o diâmetro desses materiais, pois, quanto maior o diâmetro mais o comportamento dos MWCNT se assemelha ao grafeno e conseqüentemente maior a condutividade térmica. Yi e colaboradores (2008) mediram a condutividade térmica em MWCNT preparados por método pirolítico. Eles constataram que a condutividade térmica sofre variação linear com a temperatura, sendo esse valor similar ao do grafite, na faixa de 4 a 300 K.

As propriedades eletrônicas para os MWCNT são mais difíceis de prever que para os SWCNT. Isto decorre principalmente da forma como as camadas de grafeno são enroladas, uma vez que essas camadas podem variar ao longo das diferentes paredes de um MWCNT e a complexidade da estrutura possibilita a formação de defeitos no material (Serp; Corrias; Kalck, 2003).

Os nanotubos de múltiplas paredes geralmente são de natureza mesoporosa. De modo geral, esses apresentam propriedades de adsorção comparáveis ao grafite ou carvão ativado. A adsorção pode ser afetada pela presença de defeitos, a abertura/fechamento dos tubos, pureza do material (Serp; Corrias; Kalck, 2003). Para Jong e Geus (2001), os nanotubos de parede simples têm comportamento diferente dos MWCNT, uma vez que para este último a adsorção pode ocorrer tanto sobre, como dentro do tubo ou ainda entre os nanotubos agregados (Jong; Geus, 2001). Serp, Corrias e Kalck (2003) demonstraram que a área superficial do MWCNT podem variar entre 200 e 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Todas essas características influenciam na eficiência dos MWCNT. Shahrokhian e Fotouhi (2007) construíram um eletrodo de pasta de CNT modificado com complexo cobalto-Salofeno (MWCNT/CoSal) para a determinação eletroquímica de triptofano. A oxidação eletrocatalítica do triptofano foi investigada usando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Os resultados demonstraram a eficiência desse tipo de eletrodo para a completa diferenciação voltamétrica do triptofano de espécies potencialmente interferentes como o ácido ascórbico e a cisteína. Também foi evidenciado um bom limite de detecção (1,0x10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>) e uma reprodutibilidade alta.

Zhuang, Chen e Lin (2008) utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com MWNT para estudar o comportamento eletroquímico da bergenina. O eletrodo modificado mostrou excelente atividade eletrocatalítica na redução do pico de corrente anódica da bergenina em comparação com o eletrodo de pasta de carbono (CPE). Goyal e Bishnoi (2012) também aplicaram esse eletrodo modificado na determinação de catecolaminas, epinefrina, dopamina, noradrenalina e ácido ascórbico. Todos esses compostos sofrem oxidação facilmente a um potencial muito próximo. Com o eletrodo modificado foi possível observar picos bem definidos e sem interferentes, facilitando o monitoramento das substâncias.

Siswana, Ozoemena e Kyokong (2006) estudaram a eletrocatalise de um herbicida (Asulam) em eletrodo de grafite pirolítico (BPPGE) imobilizado por nanotubos de múltiplas paredes que foram modificados por cobalto tetra-aminofalocianina (CoTAPc). O eletrodo

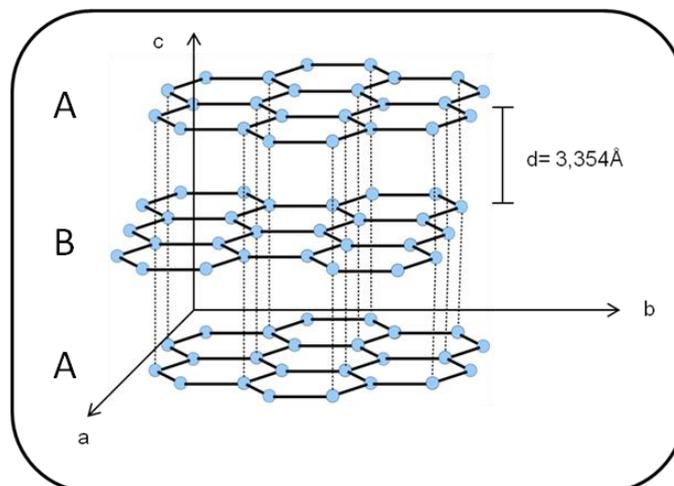
construído apresentou comportamento eletrocatalítico excelente para a oxidação do herbicida. Foi observado um aumento do pico de corrente de oxidação, sobretensão ( $\sim 6$  vezes) e mudança no potencial de oxidação para valores mais baixos (por  $\sim 120$  mV), em comparação com o BPPGE puro.

Fabre, Samorì e Bianco (2012) desenvolveram um eletrodo de MWCNT duplamente funcionalizado com biotina e ferroceno para utilização na detecção de avidina. A detecção eletroquímica da avidina foi realizada com o eletrodo funcionalizado e a contribuição dos nanotubos de carbono na eficiência do eletrodo foi evidenciada. A possibilidade de modificações desses materiais são alguns das principais razões para o destaque dos CNTs como materiais promissores para aplicações na eletroquímica.

### 2.1.2 Grafite: definição, principais propriedades e aplicação como eletrodo

O grafite é um composto cristalino formado pelo empilhamento paralelo das folhas de grafeno por interação de Van der Waals. Os átomos de carbono no grafite estão ligados, no plano basal (plano ab), por ligações covalentes com hibridização  $sp^2$  e distância entre átomos de  $1,42 \text{ \AA}$ . A distância interplanar (entre camadas consecutivas de grafeno) ao longo do eixo c é de  $3,354 \text{ \AA}$ . De estrutura bastante estável, em condições normais de temperatura e pressão (Chung, 2002), o grafite pode apresentar-se em duas formas: hexagonal e romboédrica. A forma mais comum é a hexagonal, organizada no modo ABAB como mostrado na Figura 5 (Dresselhaus, 1997; Falcão; Wudl, 2007).

**Figura 5:** Estrutura do grafite



Fonte: Adaptado de Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Eklund, 1995.

## Revisão Bibliográfica

A fraca interação de Van der Waals e o arranjo dos átomos facilita a mobilidade das camadas de grafite umas sobre as outras, o que explica a característica de lubrificante (Ducheyne *et al.*, 2011). A mobilidade dos elétrons  $\pi$  deslocalizados confere ao grafite uma boa condutividade no plano ab (Tabela 1), porém a condutividade é muito menor na direção perpendicular ao plano (Dicks, 2006). Assim, a condutividade elétrica e térmica no grafite é muito maior no plano ab do que no eixo c.

**Tabela 1:** Condutividade do grafite

<b>Grafite</b>		
<b>Condutividade</b>	Direção – a (plano)	Direção – c (prisma)
<b>Elétrica (<math>\sigma</math> (RT))</b>	$2 - 3 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$	$6 \text{ S cm}^{-1}$
<b>Térmica (K (RT))</b>	$15 - 20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$0,05 - 0,1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Fonte: Falcão; Wudl, 2007

Por ser um material anisotrópico, e apresentar elevada estabilidade estrutural, térmica e química, o grafite é um material proveitoso para diversas aplicações que variam desde a utilização como material refratário, em revestimentos, produção de lápis e baterias, como sensores, lubrificantes e eletrodos em eletroquímica (Sengupta *et al.*, 2011). Além das propriedades destacadas, o grafite tem um caráter altamente hidrofóbico, característica mesoporosa, área superficial que varia de 0,6 a 15  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$  e densidade de 2,26  $\text{g cm}^{-3}$  (Sengupta *et al.*, 2011; Yakovlev *et al.*, 2006), atraindo o interesse de muitos pesquisadores para eletrocatalise e sensores.

Alguns trabalhos ressaltam a importância da condutividade em sistemas de grafite. Tanto Marinkovic, Suznjevic e Djordjevic (1971) como Scarisbrick (1973) descrevem a resistividade do pó de grafite usando vários modelos fenomenológicos. Deprez e McLachlan (1988) também fazem referência à condutividade elétrica do pó de grafite quando compactado. Marinho e colaboradores (2012) fizeram um estudo da condutividade a partir do pó compactado de diferentes materiais carbonáceos (MWCNT, grafite, grafeno e fuligem ou negro de carbono) e de um filme preparado com nanotubos de carbono de múltiplas paredes com surfactante. As condutividades tanto dos pó's compactos como do filme preparado foram estudadas em função da densidade aparente, definida por  $\rho = m / Al$ , onde m é a massa do material, A é a área e l é a espessura das espécimes. Para os materiais puros em pó, os autores

observaram que a condutividade estava relacionada com a densidade de empacotamento e o número de contatos entre partículas, enquanto que, para a preparação do filme com MWCNT com surfactante, foi observado que o surfactante não interfere nas propriedades condutoras intrínsecas, proporcionando um filme com condutividades máxima de cerca de  $5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ , atribuído ao método de compactação. O comportamento condutor é regido por dois mecanismos: o rearranjo e fragmentação dos aglomerados e a deformação elástica e plástica. Esse comportamento foi observado para o grafite, MWCNTs e grafeno. Para a fuligem a relação não é direta e em baixa densidade já há condutividade. Os autores constataram que condutividades (relativamente) altas podem ser alcançadas com materiais de estruturas aleatórias com condutividade intrínseca (relativamente) baixas, através do método de compactação que é reprodutivo e de baixo custo.

Trabalhos destacam a importância do uso de grafites como eletrodos nas aplicações biológicas, como no caso de Vural e colaboradores (2010) que descreveram a preparação e comparação do comportamento eletroquímico dos eletrodos de grafite (de lápis) modificado com: SWCNT/quitosana, apenas com quitosana e grafite puro. Os autores investigaram o comportamento eletroquímico dos diferentes eletrodos modificados usando voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e espectroscopia de impedância de corrente alternada (AC), como também o realizaram o estudo do efeito electrocatalítico para a evolução do hidrogênio por voltametria cíclica em solução de 0,1 M de KCl e 5 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  com eletrodo de referência de Ag/AgCl, sat.. Esse efeito é importante para aplicações biológicas, como a preparação de biossensores de peróxido de hidrogênio. Os autores constataram a alta sensibilidade do eletrodo de SWCNT/quitosana comparado aos demais eletrodos, na formação electrocatalítica de hidrogênio.

Silva e colaboradores (2010) realizaram um estudo da produção de um compósito à base de adesivo epóxi e grafite na presença do solvente ciclo-hexanona (tinta condutora e adesiva) e compósitos de grafite modificado com azul de Prússia. Os autores também investigaram a resposta eletroquímica do compósito comparada a outros materiais (carbono vítreo e pasta de carbono), avaliando o efeito electrocatalítico como sensor para peróxido de hidrogênio, no compósito modificados e após a incorporação do modificador químico Azul da Prússia ao eletrodo. O compósito produzido apresentou-se como material alternativo e de baixo custo para a construção do eletrodo de trabalho com potencial em diversas aplicações. A inclusão do solvente gerou um material com boa fluidez, proporcionando eletrodos com

excelente homogeneidade. A incorporação do Azul da Prússia no eletrodo apresentou bom desempenho eletrocatalítico na análise de peróxido de hidrogênio.

### 2.2 Fatores que contribuem para as limitações do eletrodo no sistema eletroquímico

O advento de materiais carbonáceos e nanoestruturados contribuiu no aumento do desenvolvimento de novos sensores e eletrodos (Quintero, 2012 apud Schnorr e Swager, 2011), conseqüência do interesse em encontrar materiais que possam ser aplicados nas mais distintas utilizações. A grande variedade de propriedades já mencionadas nesse texto são alguns dos motivos para estes materiais serem promissores, além disso, outras características que contribuem para a escolha desses materiais são o relativo baixo custo, a baixa geração de resíduos tóxicos e a variedade de estruturas físicas como pós, fibras, nanopartículas entre outros (Bandosz, 2006).

No entanto, em sistemas eletroquímicos a definição do tipo de material utilizado não é suficiente para fornecer resultados definitivos. Existem ainda outros fatores como: a quantidades de eletrólito de suporte, limitações na massa, problemas de transporte de carga e solubilidade que constituem em muitos casos obstáculos nas rotinas sintéticas desejadas para o sistema (Souza *et al.*, 2013b). A escolha do eletrólito, por exemplo, depende da aplicação. Em geral, soluções aquosas conferem ao sistema eletroquímico menor resistência e permitem uma faixa de potencial de funcionamento mais ampla (Radovic, 2001).

Zhang e colaboradores (2015) investigaram o comportamento de diferentes eletrodos de nanotubos de carbono (MWCNT puros, CNT modificados por um grupo amino – funcional MWCNTs – NH<sub>2</sub> e CNT grafitização, MWCNTs – G) através das técnicas de eletrodo de disco de anel rotativo (RRDE) e voltametrias cíclicas para a reação de redução de oxigênio de grupos de superfície (ORR). Este estudo focou na atividade eletrocatalítica e a seletividade em água dos eletrodos em soluções ácidas e alcalinas. Os autores constataram que o desempenho do eletrodo depende do meio reacional, se o eletrólito é ácido ou alcalino e que estes resultados estão atrelados ao mecanismo eletroquímico – químico, os reagentes determinantes da velocidade de reação e o grau de defeito dos CNTs. Assim, a ordem de seletividade da ORR para a água em solução alcalina é MWCNTs > MWCNTs – G > MWCNTs – NH<sub>2</sub>, enquanto que para a solução ácida é MWCNTs – NH<sub>2</sub> > MWCNTs > MWCNTs – G.

Ainda sobre a importância do eletrólito, Buan e colaboradores (2016). Os autores prepararam fibras de carbono dopadas com nitrogênio para serem crescidas em grafite expandido por Deposição química de vapor-CVD, utilizando partículas metálicas como catalisadores. Os autores desenvolveram nanofibras de carbono dopados com nitrogênio a partir de partículas de Fe e Ni na superfície do grafite expandido, produzindo N-CNF-EG e eletrodo de nanofibra de carbono dopado com nitrogênio e ferro sem grafite expandido N-CNF. O eletrodo N-CNF apresentou melhor atividade eletrocatalítica para a redução do oxigênio, tanto em meios de eletrólitos ácidos quanto alcalinos. Além disso, o eletrodo manteve sua eficiência com durabilidade de 1600 ciclos de reação.

O material do eletrodo é o fator de maior influência em processos eletroquímicos, pois contribui na transferência de elétron e conseqüentemente na resposta eletroquímica. As propriedades físico-químicas do eletrodo são relevantes para o entendimento do comportamento eletroquímico. Por isso, alguns trabalhos (Radovic, 2001; Bleda-Martínez, *et al.*, 2006) vem destacando a forte influência de espécies químicas na superfície dos materiais carbonáceos. A composição da superfície dos materiais de carbono pode variar muito. Um aumento na área superficial, por exemplo, pode estar relacionado à presença de grupos funcionais como: hidroxila, carboxila, epoxi e quinonas. Esses grupos podem alterar substancialmente o comportamento do eletrodo. A cinética de transferência de elétrons no carbono é mais lenta que em metais, porém, dependendo da estrutura e preparação do eletrodo, esse efeito pode ser maximizado (Nossol, 2009). Grupos funcionais contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e outros heteroátomos foram identificados em carvões ativados (Bandosz, 2006). Em grafites, predominam grupos contendo oxigênio, como hidroxilas, cetonas, carboxilas e epoxi (Blurton, 1973; Panzer; Elving, 1975).

O oxigênio é a espécie química mais comum em eletrodos de carbono de modo geral. A rápida absorção durante a formação ou no armazenamento, a facilidade de ser encontrado na atmosfera ou o tipo de tratamento com agentes oxidantes, tais como soluções de HNO<sub>3</sub>, NaClO ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são algumas das formas de incorporação do oxigênio nos materiais (Radovic, 2001). Esses grupos de superfície afetam a molhabilidade (hidrofilicidade), estabilidade, reatividade e mesmo a especificidade nos processos adsorptivos e catalíticos nos materiais carbonáceos.

O comportamento dos eletrodos à base de carbono pode ser influenciado também pela presença de metais. A eletrocatalise de compostos de carbono com catalisadores metálicos destaca-se em vários trabalhos na literatura (Isse, *et al.*, 2006a; Isse, *et al.*, 2006b;

Souza, *et al.*, 2010). No entanto, existem alguns pesquisadores que preferem a modificação utilizando grupos funcionais para favorecer o comportamento do eletrodo (Seredych *et al.*, 2008; Souza, 1997; Jiang *et al.*, 2015). Morita e colaboradores (1997) investigaram em seu trabalho a atividade eletrocatalítica de um eletrodo de carbono vitreo modificado com Ce (III) e imobilizado em um filme de nafion, para a oxidação anódica de álcoois benzílicos substituídos. O álcool p-nitrobenzílico forneceu p-nitrobenzaldeído com alto rendimento e seletividade quando na presença de eletrodo de cério imobilizado. Fei e colaboradores (2005) realizaram um estudo da eletrorredução da glicose para sorbitol usando diferentes eletrodos de grafite modificados com nanotubos com deposição de Zn e ligas de Zn (Zn – Ni e Zn – Fe), com o intuito de explorar o potencial aplicado em diferentes eletrodos na eletrossíntese. Os rendimentos e a seletividade dos eletrodos mostraram que a eficiência de corrente para a redução de glicose em eletrodos de grafite modificados com nanotubos de carbono com deposição de zinco é melhor do que com as ligas de Zn.

### 2.3 Eletrossíntese orgânica

Em trabalho publicado em 2011, Schafer apresenta as contribuições das reações de eletrossíntese orgânica, destacando que: Uma síntese orgânica eficiente é caracterizada por um pequeno número de etapas para atingir a molécula alvo, uma alta seletividade e boa economia de átomos, materiais de partida prontamente disponíveis e baixos custos tanto para aquisição dos reagentes quanto para a realização das etapas de reação. A eletrólise oferece todas essas características e complementa com a contribuição para a química verde com a minimização do uso de resíduos, reagentes e solventes não-tóxicos, altos padrões de segurança e uso eficiente de recursos e energia.

Por isso, a eletrossíntese orgânica vem se consolidando como uma importante técnica para a síntese de compostos orgânicos (Oliveira *et al.*, 2015). O uso da eletroquímica é favorável quando é possível minimizar problemas práticos em síntese orgânica ou até mesmo evitá-los. Em geral, as sínteses tradicionais apresentam problemas como a geração de resíduos tóxicos e/ou inflamáveis, a preparação de meios especiais (por exemplo, meio anidro) e a realização da síntese em muitas etapas influenciando no rendimento reacional e aumentando a formação de subprodutos (Lund; Baizer, 2001). Comparando com as sínteses orgânicas convencionais, as vantagens da eletrossíntese orgânica estão na utilização do elétron como reagente redox reduzindo problemas ambientais, condições suaves de reação as quais

freqüentemente garantem uma alta seletividade, elevada pureza, maior eficiência no processo de transformação de matéria-prima e facilidade no processo de separação e isolamento dos produtos (Fei *et al.*, 2005).

Um estudo preliminar da utilização de compósitos para eletrossíntese orgânica foi realizado por Szikra, Varadi e Nagy (2008). Usando monômeros de acrilamida (AA) e dimetacrilato de trietilenoglicol (TGDMA) foram desenvolvidos eletrodos de materiais compósitos condutores com diferentes teores de grafite em % em peso (10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40) para eletrorredução da acetofenona, escolhida como reação teste. Nesta reação, os dois principais produtos formados a partir da redução de um e de dois elétrons são 2,3-difenil-2,3-butanodiol e 1-feniletanol, respectivamente. Foram investigadas as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de compósitos variando e controlando a sua composição. Os autores observaram que teores mais altos de grafites (40% em peso) forneceram eletrólises mais rápidas, porém, com menor pureza. Isto decorre do aumento da relação entre o feniletanol com o butanodiol. O eletrodo com 15% de grafite apresentou os melhores rendimentos, todavia esse eletrodo apresentou também maior resistência e tempo de reação. Como resultado os autores observaram ainda que a técnica é reproduzível e eficiente quanto aos rendimentos dos principais produtos fornecendo percentuais maiores que a reação tradicional. Além disso, o método utilizado contribuiu para a química verde.

Trabalhos anteriores foram desenvolvidos no grupo de pesquisa do professor Dr. Marcelo Navarro da UFPE utilizando a eletrossíntese orgânica. Areias e colaboradores (2003) estudaram reações de Reformatsky (bromo-isobutirato de etila e benzaldeído) realizadas em meio aquoso e com diferentes eletrodos catódicos, como carbono vítreo, fibras de carbono, zinco e bastão de grafite. Com o objetivo de demonstrar a possibilidade de substituição do eletrodo metálico pelo eletrodo inerte, os autores perceberam que essas reações eram possíveis nos eletrodos carbonáceos e que forneciam bons rendimentos, além de possibilitar um mecanismo alternativo para as reações de Reformatsky. Em 2008 esses mesmos autores desenvolveram uma célula eletroquímica de cavidade que está configurada para separar a fase orgânica da fase aquosa, e investigaram um material de catodo alternativo (pó de grafite) que oferece uma maior superfície ativa do que a fibra de carbono. Usando reações de Reformatsky, foi observada uma melhor eficiência da célula eletroquímica nas reações de acoplamento de haletos orgânicos em meio aquoso, livre de solventes e de metais

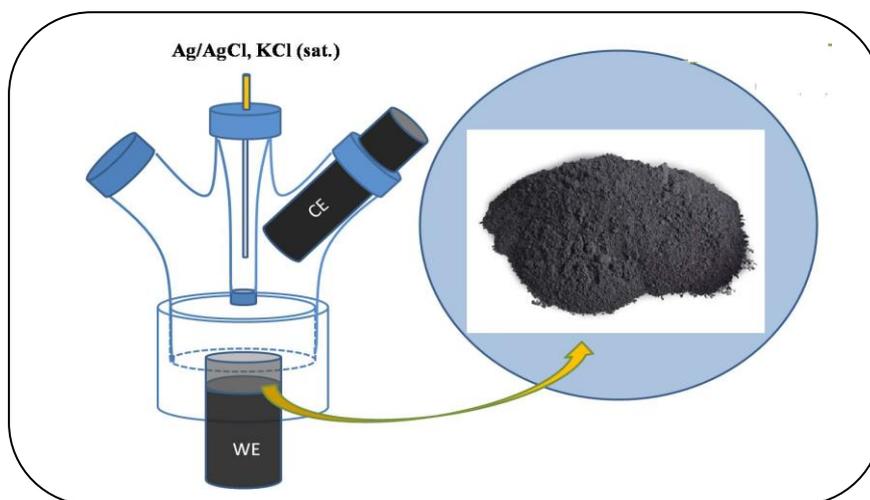
## 2.4 Célula de cavidade

Mesmo na eletrossíntese orgânica o processo de transferência de elétrons consiste no deslocamento direto dos elétrons entre o eletrodo e os reagentes orgânicos através da adição de elétrons ao LUMO, ou sua retirada do HOMO, de acordo com as energias dos orbitais moleculares (Bard; Faulkner, 2001; Little; Moeller, 2002). A seletividade da redução (ou oxidação) baseia-se, na maioria dos casos, em características energéticas de orbitais moleculares, especialmente de acordo com a natureza dos grupos substituintes presentes nas moléculas (Shäfer, 2001; Lund, 2001) levando a uma transferência direta de elétrons que pode ocasionar na formação de intermediários instáveis ou reagir rapidamente com muitas espécies presentes no meio reacional, incluindo o próprio solvente (Shäfer, 2001).

Assim, a busca por minimizar tais problemas o desejo de desenvolver processos mais eficientes e com impacto ambiental significativamente, levou o grupo do professor Dr. Marcelo Navarro (grupo de Eletrossíntese orgânica) a desenvolver um sistema eletroquímico envolvendo uma cavidade celular preenchida com um material condutor ou semicondutor, que atua como eletrodo durante a troca de elétrons ao mesmo tempo em que operam como meio de reação (Areias *et al.*, 2008). A célula eletroquímica de cavidade (Figura 6) apresenta o eletrodo de trabalho em uma cavidade isolada. Além disso, a célula não necessita de solvente orgânico, diminuindo a geração de resíduos. De modo geral, a célula de cavidade com eletrodo de pó de grafite é um sistema heterogêneo constituído pelo eletrólito aquoso, fase orgânica líquida (reagentes) e o pó de grafita (eletrodo de trabalho) em contato direto com o bastão de grafite que complementa o eletrodo de trabalho. Esse sistema tem sido aplicado com sucesso em heteroacoplamento de halo-ésteres (Areias *et al.*, 2008), halo-cetonas (Souza *et al.*, 2013a) e haletos benzílicos a aldeídos, e no homoacoplamento de haletos benzílicos (Souza *et al.*, 2010).

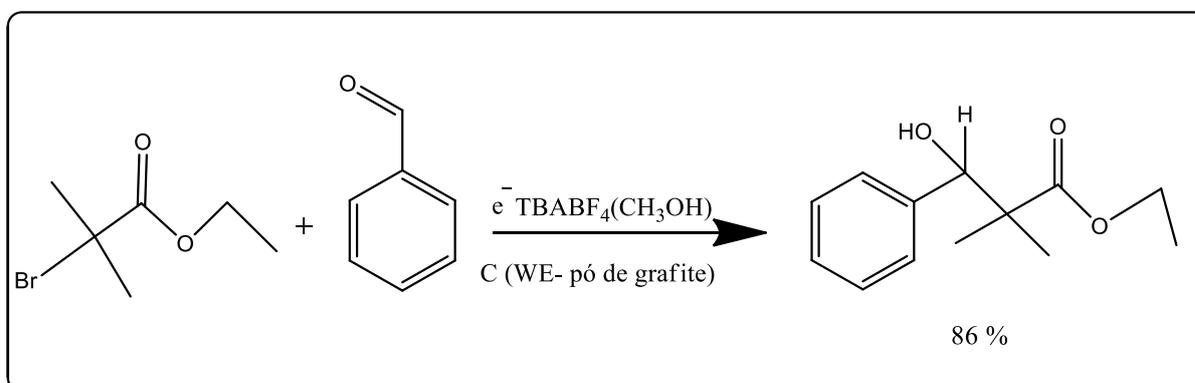
## Revisão Bibliográfica

**Figura 6:** Célula eletroquímica de cavidade: WE — eletrodo de trabalho e a cavidade para adição do pó de material carbonáceo. CE — eletrodo auxiliar e Ag/AgCl, KCl (Sat.) como eletrodo de referência.



Fonte: Adaptada Areias *et al.*, 2008.

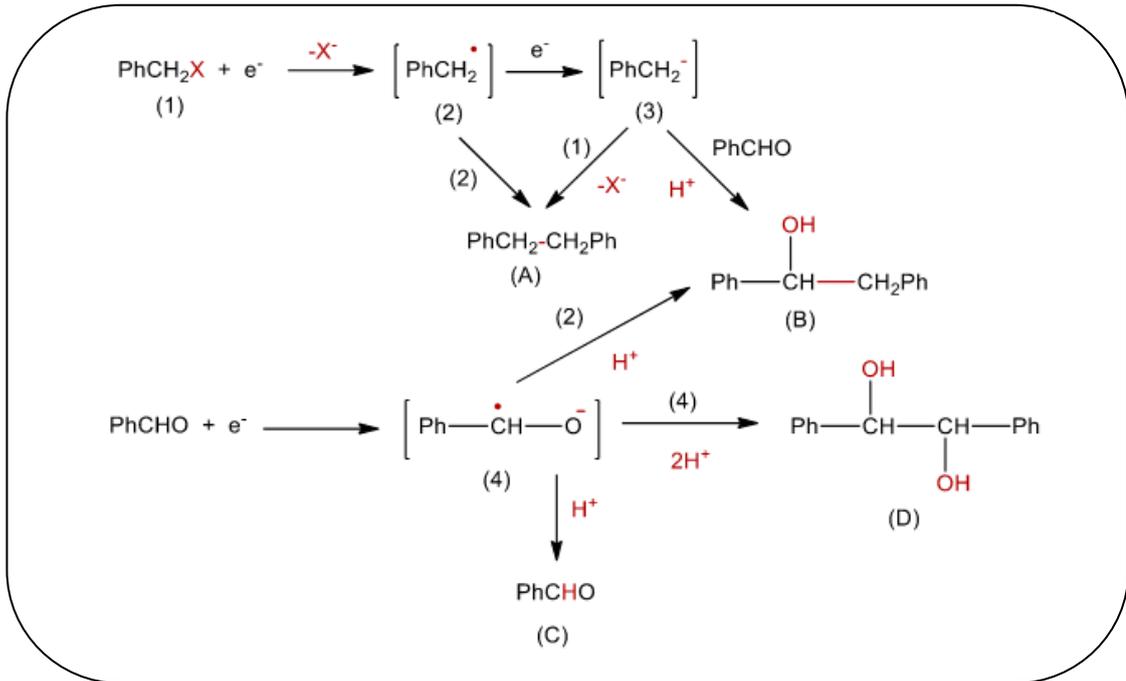
Dentre as diversas aplicações um destaque está para as reações de Reformatzky (Areias *et al.*, 2008), com resultados significativos em rendimento para o produto principal com 86%. A reação consiste no acoplamento de bromo-ésteres e benzaldeídos, havendo ainda a formação do isobutirato de etila como subproduto (redução do bromo-isobutirato).



**Esquema 1:** Reação do acoplamento entre o haleto de penila (2-bromo-isobutirato de etila) e o benzaldeído

Fonte: Areias *et al.*, 2008.

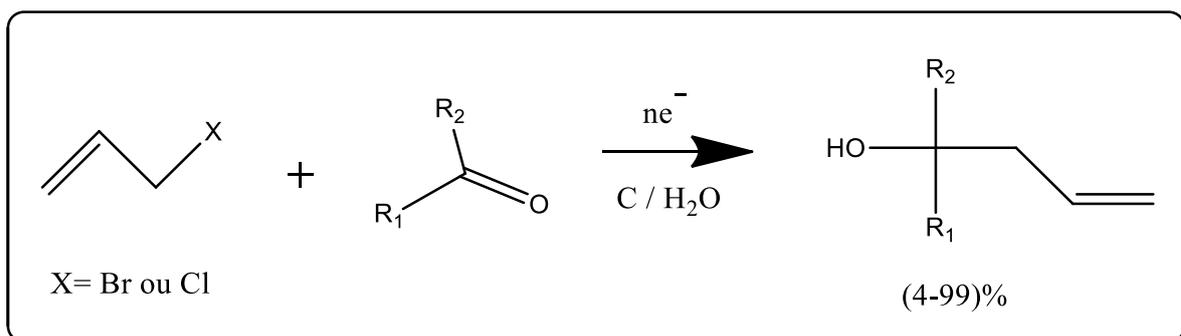
A técnica foi utilizada também no estudo de dopagem da matriz com prata sobre reações entre haletos benzílicos e benzaldeído (Souza *et al.*, 2010). O estudo propôs a competição entre processos radicalares e aniônicos e a investigação da seletividade entre os produtos em decorrência do potencial aplicado, tipo de halogênio e, especialmente, a presença de prata em quantidades catalíticas (Esquema 2).



**Esquema 2:** Reação do homoacoplamento entre haleto de benzila e benzaldeído.

Fonte: Souza *et al.*, 2010.

Souza e colaboradores 2011 demonstraram também a versatilidade e eficiência foi demonstrada nos trabalhos com acoplamentos entre compostos alílicos, livres de solventes e aldeídos aromáticos ( $\text{R}_1$ ) substituídos com flúor. O estudo que apresentou resultados significativos com rendimentos de até 99% e alta eficiência faradáica estão mostrados no Esquema 3.



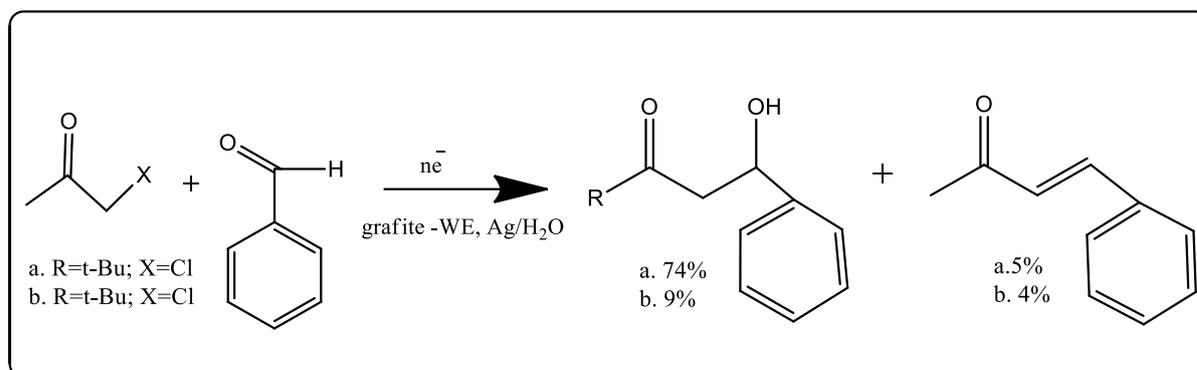
**Esquema 3:** Reação de acoplamento entre 2-bromo-isobutirato de etila e o benzaldeído.

Fonte: Souza *et al.*, 2011

Em 2013 um estudo inicial realizado por Souza e colaboradores 2013a, mostrou a reações envolvendo  $\alpha$ -cetonas e benzaldeído com matriz de pó de grafite prensado como eletrodo de trabalho. Objetivando a melhoria nos rendimentos dos produtos de interesse os

## Revisão Bibliográfica

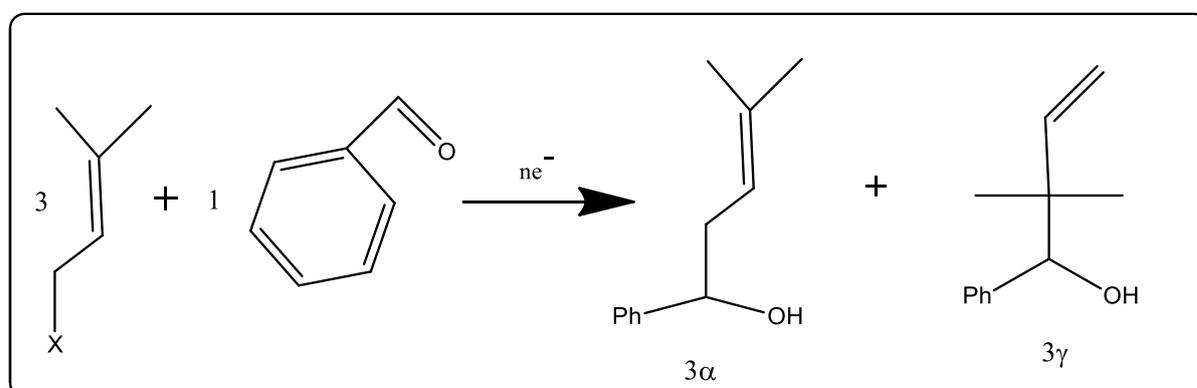
autores realizaram a mistura de metal de transição (prata) na matriz de grafite, obtendo rendimento de 74% como resultados mais significativos para cloro cetonas primários (Esquema 4).



**Esquema 4:** Reação de acoplamento entre haletos de cetona e benzaldeído.

Fonte: Souza *et al.*, 2013a.

Ainda em 2013, Souza e colaboradores 2013b, buscando a eficiência no controle da regioseletividade em reações entre haletos de prenila e benzaldeído, realizaram o estudo do hetero-acoplamento de halogenetos de prenila e benzaldeído para formação de misturas isoméricas de alcoóis prenilados utilizando célula de cavidade. Os reagentes foram adsorvidos no eletrodo de grafite em pó dopado com 3% de tetrabutilamoníaco tetrafluoroborato (TBABF<sub>4</sub>) e grafite dopado com prata. Observou-se que o eletrodo de grafite quando dopado com TBABF<sub>4</sub> fornecia uma maior proporção de isômeros do brometo de prenila na proporção ( $\alpha=74$  /  $\gamma=26$ ), enquanto que, no eletrodo de grafite dopado com prata observa-se a maior regioseletividade para o isômero cloreto de prenila ( $\alpha=6$  /  $\gamma=94$ ), ambos no mesmo potencial de redução (Esquema 5).



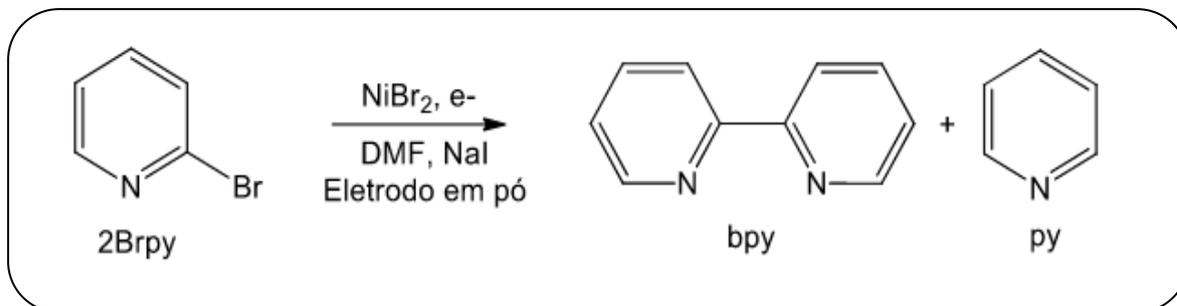
**Esquema 5:** Reação de acoplamento entre haletos de prenila e benzaldeído.

Fonte: Souza *et al.*, 2013b.

## Revisão Bibliográfica

A célula de cavidade se destaca também em dois outros trabalhos recentemente publicados. Souza e colaboradores 2015, utilizando o cátodo de grafite, prata e grafite com prata, com o objetivo de verificar a concorrência entre as reações de hidrogenação e dimerização do substrato que favorece a formação do 2-fenil-etil-benzeno com altos rendimentos (até 89%) com destaque para o eletrodo com 100% de prata. Este resultado os autores atribuíram ao deslocamento do potencial de redução do substrato pela prata para potenciais menos negativos.

A investigação realizada por Oliveira e colaboradores (2015) estudou um novo método eletrossintético para o homoacoplamento catalisado por níquel de compostos de 2-halopiridina e 2,2'-bipiridinas (Esquema 6), compostos estes que são importantes precursores quelantes utilizados na obtenção de complexos metálicos com diferentes propriedades como: luminescente, catalítica, eletroquímica, elétrica condutora, armazenamento de energia solar, reconhecimento molecular quiral entre outros. A preparação de eletrodos de pó de grafite/CNT variando as proporções foi realizada e os autores observaram que a mistura 1/9 apresentou as melhores condição para obtenção dos compostos. Também foi evidenciado um material catódico reciclável, pois possibilitou a reutilização sem perda notável de atividade.



**Esquema 6:** Reação de acoplamento de 2-halopiridina com eletrodo de pó de grafite misturado com CNT em diferentes proporções.

Fonte: Oliveira *et al.*, 2015

Assim, o desenvolvimento da célula de cavidade proporcionou benefícios como bons rendimentos, economia de solvente orgânico e a versatilidade na composição do material que constitui o eletrodo de trabalho, além de minimizar os impactos ambientais com a redução do uso de reagentes tóxicos. A eficiência da célula de cavidade em reações de haletos de orgânicos levou o grupo de Eletrossíntese orgânica a investigar o comportamento de reações de homo acoplamento utilizando a célula eletroquímica de cavidade.

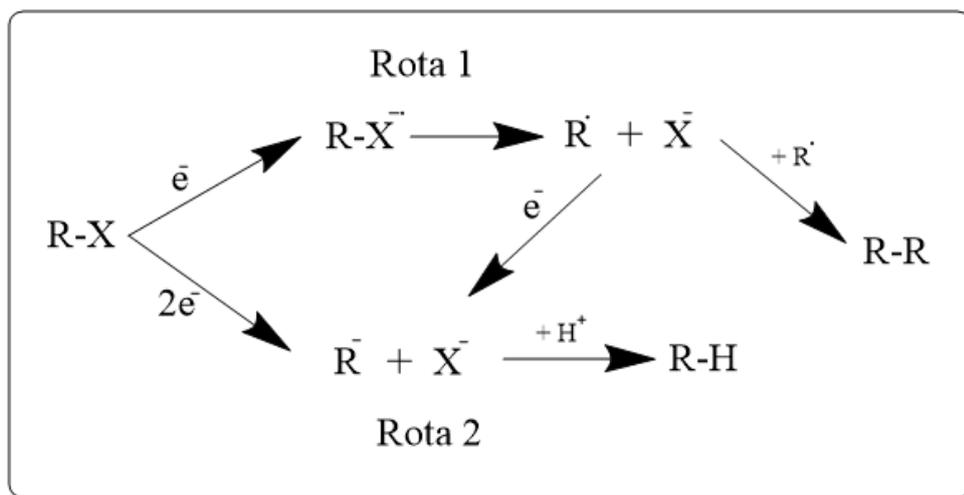
## 2.5 Reação de homoacoplamento

Reações de acoplamento são aquelas em que ligações C – C são formadas. Mais especificamente quando a união ocorre entre duas unidades de uma mesma molécula, originando um dímero, o tipo de reação é denominado de homoacoplamento.

Na eletroquímica a redução de haletos orgânicos tem atraído a atenção dos pesquisadores principalmente do ponto de vista sintético e mecanístico (Isse *et al.*, 2006b; Ji; Peters, 2001).

O mecanismo de redução dos haletos orgânicos esta bem estabelecido e envolve a quebra da ligação C-X (X= halogênio), seguida da transferências de um elétron formando um radical ( $R^*$  – Rota 1) e formação de intermediario ou a transferência de um segundo elétrons para a formação de um ânion radicalar (carbânion - Rota 2) em uma única etapa como mostrado no Esquema 7.

De acordo com Isse e colaboradores 2006, quando a energia relativa ( $E_1$ ) da rota 1 é maior que a energia relativa ( $E_2$ ) da rota 2, ou seja, a energia relativa de formação do radical é maior que do carbânion é possível observar duas ondas sucessivas de redução de 1é na resposta voltametrica. Portanto, a eletroquímica do processo pode ser facilmente direcionado para a química radical ou aniônica, aplicando potenciais correspondentes a  $E_1$  ou  $E_2$ , respectivamente. No entanto, a energia relativa correpondente a o processo de  $2e^-$  exibe uma unica onda de redução e favorece a resultados baseados na quimica de formação de carbanion, o que é muito comum de se observar nos processos de redução de halogenetos orgânicos, especialmente cloretos e brometos.



**Esquema 7:** Mecanismo de redução da reação de homoacoplamento de haletos orgânicos

Fonte: A autora, 2017.

## Revisão Bibliográfica

---

A facilidade de redução de haletos orgânicos depende principalmente da natureza do halogênio. Quanto maior for a eletronegatividade maior será a facilidade de redução, assim a ordem de redução é:  $\text{RCI} < \text{RBr} < \text{RI}$ , fluoretos dificilmente serão reduzidos em condições padrão (Souza *et al.*, 2010).

As primeiras investigações eletroquímicas da reação de redução do brometo de benzila foi realizada por Baizer e Chruma em 1972. Eles investigaram a eletrólise em potencial constante do cloreto e do brometo de benzila em dimetilformamida por polarografia. Os produtos de redução com foram o organometálico dibenzil mercúrio, tolueno e traços do 1,2-difeniletano.

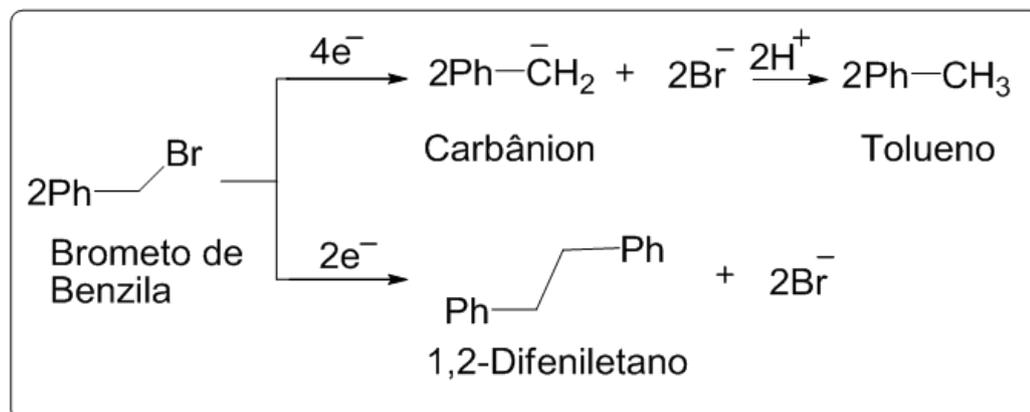
O estudo de Isses e colaboradores 2006, realizaram a redução eletrocatalítica do brometo de benzila em um cátodo de prata com acetonitrila na presença e ausência de ácidos, utilizando voltametria cíclica (CV) e eletrólise de potencial controlado (CPE). A voltametria mostrou duas ondas de redução, indicando a formação do radical  $\text{PhCH}_2$  e formação do ânion  $\text{PhCH}_2^-$  e  $\text{Br}^-$  em potenciais mais negativos. A estequiometria de carga ( $1\text{e}^-$  vs  $2\text{e}^-$  / molécula) dependem do potencial aplicado e meio de reação. Na ausência de ácidos adicionados, a redução de  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  nos potenciais da primeira onda é um processo  $1\text{e}^-$ , produzindo principalmente bibenzil, enquanto o tolueno se torna o principal produto em potenciais além da segunda onda. Assim, a adição de ácidos modifica fortemente a dependência da seletividade do potencial aplicado alterando o mecanismo do processo, que na presença favorece a redução de  $2\text{e}^-$  e formação do tolueno.

Essas características atribuídas aos halogenetos de benzila, levaram ao grupo do professor Dr. Marcelo Navarro a desenvolver estudos de homoacoplamento utilizando o método da célula de cavidade para investigar o comportamento dos haletos orgânicos neste sistema. Os trabalhos já destacados de Souza e colaboradores 2010 e 2013a e 2013b retratam isto. Além disso,

Buscando entender a influência dos aspectos preparativos do eletrodo frente ao sistema eletroquímico de cavidade foram realizados estudos como o de Areias e colaboradores 2008, que observaram o efeito da compactação e a influência do material catódico utilizado, na resposta das reações de Reformatsky. Isto é, a configuração da célula eletroquímica apresenta aspectos desconhecidos e que interferem significativamente no rendimento reacional, bem como no mecanismo da reação.

Desta forma, o comportamento ainda impreciso da reação de homoacoplamento do brometo de benzila fornecendo o 1,2 - difeniletano e tolueno como produtos (Esquema 8),

diante da falta de conhecimento do efeito relativo aos aspectos preparativos da célula eletroquímica de cavidade, levaram ao desenvolvimento desta tese para a investigação físico química e analítica dos parâmetros que possam influenciar no mecanismo reacional.



**Esquema 8:** Mecanismo de redução da reação de homoacoplamento do brometo de benzila.

Fonte: A autora, 2017

Com o intuito de melhorar a resposta eletroquímica através da unificação e aperfeiçoamento do método, bem como da elevação da seletividade em reações de eletrossíntese orgânica decidiu-se por estudar a forma de preparação das reações eletroquímicas (eletrodo de trabalho), mais especificamente determinar as condições experimentais ideais para atingir as melhores respostas eletroquímicas (rendimento) como condição ideal. Além do parâmetro material catódico e compactação a presença de grupos funcionais e metais também foram investigados.

Em paralelo foi realizado ainda a investigação do comportamento da reação de brometo de benzila com eletrodo catódico em diferentes proporções de nanotubo de carbono misturadas ao pó de grafite.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo principal estudar eletrodos a base de grafite em célula de cavidade, com ênfase no entendimento de como essas propriedades afetam o desempenho desses eletrodos na eletrorredução de brometo de benzila.

### 3.2 Objetivos específicos

- ❖ Verificar a existência de correlação entre os parâmetros natureza dos grafites comerciais e efeito de molhabilidade envolvidos na reação eletroquímica de homoacoplamento do brometo de benzila;

- ❖ Investigar o perfil voltamétrico de diferentes materiais carbonáceos relacionando o efeito de grupos funcionais existentes na superfície do material com a resposta eletroquímica das eletrólises;

- ❖ Investigar e Identificar a presença de grupos funcionais de superfície que influenciam na resposta eletroquímica da reação;

- ❖ Verificar o efeito do tratamento nos eletrodos de trabalho;

- ❖ Determinar os grupos funcionais no material usando titulação de Boehm;

- ❖ Realizar a investigação dos materiais de carbono das espécies de superfície usando MEV/EDS, Espectroscopia Raman, DR-X, porosimetria, Análise termogravimétrica-TGA e Espectroscopia no infravermelho- IV;

- ❖ Investigar o comportamento da reação de homoacoplamento do brometo de benzila para o cátodo de grafite misturado com diferentes proporções de nanotubo de carbono de múltiplas paredes.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais e métodos

Nesta etapa foram descritas as metodologias adotadas, juntamente com os reagentes e solventes utilizados no estudo do comportamento de diferentes materiais de carbono na reação de homoacoplamento do brometo de benzila em célula de cavidade. Também são mostradas as técnicas aplicadas para caracterização do material catódico e dos produtos formados.

#### 4.1.1 Reagentes e soluções

Os reagentes e solventes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico com 99% de pureza. Soluções de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KBr, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>, 0,05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl foram preparadas com água destiladas e/ou deionizada em sistema EasyPure.

O reagente padrão Brometo de benzila, usado nos experimentos, foi adquirido da marca Alfa Aesar e o padrão interno benzaldeído, utilizado para quantificação das amostras por cromatografia gasosa, é da marca vetec.

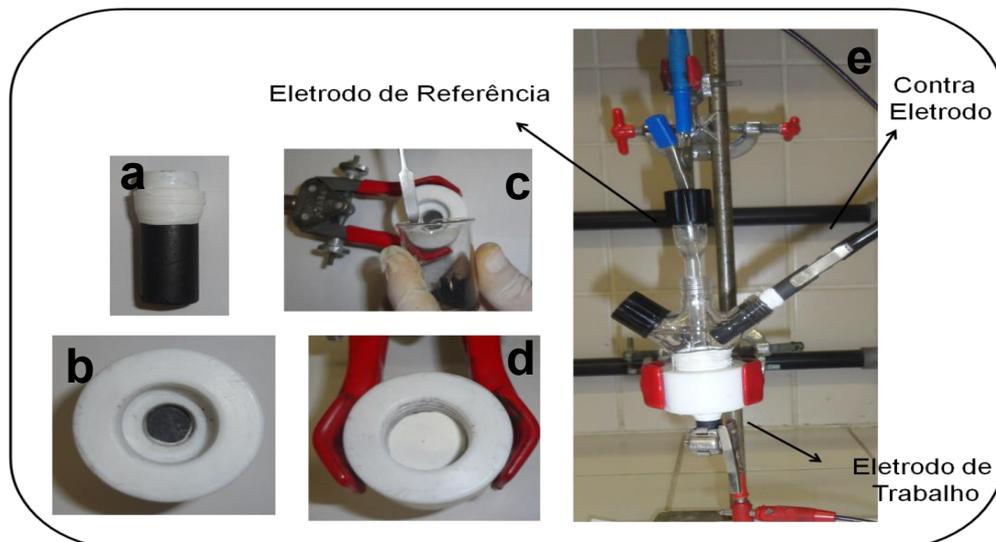
#### 4.1.2 Célula eletroquímica de cavidade

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em célula de compartimento único (capacidade para 13 mL) contendo três eletrodos: i) bastão de grafite com diâmetro 10 mm e comprimento de 50 mm, como eletrodo auxiliar (CE), ii) Ag/AgCl, em KCl saturado, como eletrodo de referência (ER) e iii) pó de material carbonáceo como eletrodo de trabalho (WE), como observado na Figura 7. Na composição do eletrodo de trabalho foram utilizados 150 mg de material ativo: a) grafite em pó sintético fornecido pela Sigma-Aldrich (GA), com tamanho de partícula < 20 µm; b) grafite em pó sintético da marca Fluka (GF) com tamanho de poro ≤ 100 µm; c) nanotubo de carbono de múltiplas camadas – MWCNT ou CNT, com diâmetro de 110-170 nm, comprimento 5-9 µm e 90% pureza, da marca Sigma-Aldrich e d) as misturas dos CNT/grafites foram referidas como X/Y (proporções em massa que varia de 10 a 100% da razão CNT/grafite), onde X representa a quantidade relativa de CNT e o símbolo Y representa a quantidade relativa de grafite (GA ou GF) em que X + Y = 10 (Areias, *et al.*, 2008).

## Procedimento Experimental

Para a aquisição de dados usou-se Potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 (Autolab) interfaciado ao computador pessoal contendo o software eletroquímico versão 4.9, EcoChemie.

**Figura 7:** Preparação da célula eletroquímica de cavidade: (A) Tarugo de grafite; (B) Conexão entre tampa de teflon e tarugo de grafite (catodo); (C) Orifício para deposição do pó do material carbonáceo; (D) Disco de papel de filtro sob o catodo; (E) Célula eletroquímica de cavidade.



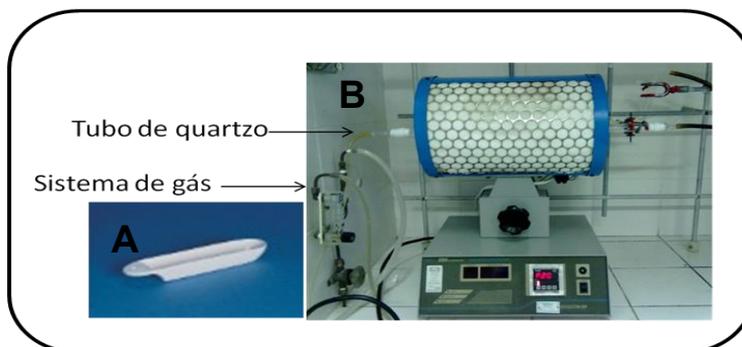
Fonte: Adaptado de Areias *et al.*, 2008.

### 4.2 Tratamento dos materiais carbonáceos com ácido clorídrico

Cerca de 4 g de cada amostra (GA e GF) foi pesado, quantidade suficiente para preencher todo o barco de porcelana (Figura 8(A)), essa massa foi colocada em um béquer de 50 mL e mergulhada em HCl concentrado. Após o material decantar (repouso por cerca de 30 minutos), o ácido foi removido através de várias lavagens com água destilada (até atingir pH 5-6). O controle do pH foi realizado com fita de pH aparente (Macherey – Nagel). Após atingir o pH 5-6, nova lavagem foi realizada, substituindo água destilada por água deionizada (pH 7) até a faixa de pH entre 6 e 7. Em seguida o material foi centrifugado (Sigma 3-18, modelo D-37520 GmbH) a uma velocidade de rotação de 3500 rpm por 10 minutos. O grafite centrifugado foi posto em um barco de porcelana (Figura 8(A)) e introduzido ao forno tubular (EDG, modelo EDGCON 5P – Figura 8(B)) através do tubo de quartzo. O sistema foi aquecido a 200°C a uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup> e em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (White Martins, pureza 99,99%) por 16 horas. Os produtos dessa purificação foram identificados como GA\* e GF\*.

## Procedimento Experimental

**Figura 8:** Apresentação do sistema de aquecimento em atmosfera de N<sub>2</sub>: (A) Barco de porcelana; (B) Sistema de aquecimento em atmosfera inerte.



Fonte: A autora, 2017.

### 4.3 Eletrólise: brometo de benzila

Cada experimento de eletrólise foi realizado à potencial constante de  $-1,2\text{ V}$  e com duração estabelecida  $5.750\text{ s}$ , de acordo com estudos prévios (Souza *et. al.*, 2010). O material catódico foi pesado ( $150\text{ mg}$ ) e foi adicionado a cavidade da célula (Figura 7(B) e 7(C)). O material pesado foi compactado por 10 minutos com um peso de  $2,5\text{ kg}$  ou pressão de  $7,6\text{ kgf cm}^{-2}$ . O orifício formado entre o tarugo de grafite e a tampa de teflon® corresponde à região onde foi adicionado o pó do material carbonáceo (Figura 7(C)) e após a compactação e construção do contato elétrico do WE, adicionou-se  $0,2\text{ mmol}$  ( $24\text{ }\mu\text{L}$ ) do reagente brometo de benzila. Em seguida, foi vedada a superfície do material com um disco de papel de filtro (diâmetro  $13\text{ mm}$ ) para reter o material dentro da cavidade (Figura 7(D)). O sistema do eletrodo de trabalho foi conectado a célula e preenchido com  $10\text{ mL}$  de solução  $0,1\text{ M}$  de KBr. O eletrodo de referência Ag/AgCl em solução saturada de KCl e o contra eletrodo foram conectados à célula (Figura 7(E)) (Areias, *et al.*, 2008). As eletrólises foram realizadas em Potenciostato/Galvanostato, as medidas obtidas em triplicatas e os resultados analisados em software GPES.

Após a eletrólise a tampa de teflon foi desconectada da célula e conectada a um compartimento de vidro chamado de extrator (Figura 9). Neste compartimento foi adicionado  $5\text{ mL}$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $1\text{ mL}$  de solução  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de HCl. O tubo extrator foi fechado e agitado vigorosamente para extrair a fase orgânica do pó de grafite do eletrodo de trabalho. A cada intervalo de agitação, abriu-se o recipiente para liberação do gás formado dentro do extrator. A solução do extrator foi removida com o auxílio de uma pipeta de Pasteur usando algodão para evitar a passagem do pó de grafite.

**Figura 9:** Imagem do sistema de extração.



Fonte: Adaptado de Areias *et al.*, 2008.

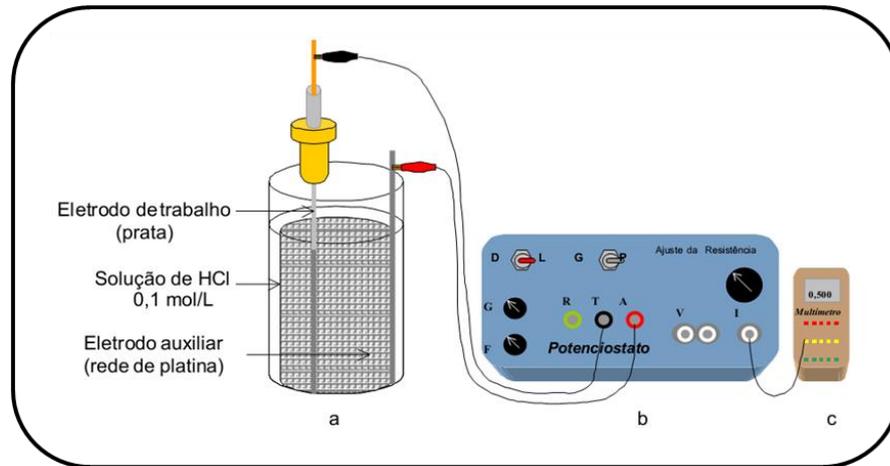
A identificação/confirmação dos compostos foi realizada usando o cromatógrafo gasoso modelo VARIAN 3380, com coluna capilar de 30 m chrompack CP-SPL5CB (varian), taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sendo a temperatura inicial de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e máxima de  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os rendimentos foram determinados com base na análise do extrato e adição do padrão interno benzaldeído, em quantidade semelhante a concentração do reagente ( $0,013\text{ mol L}^{-1}$ ). A quantificação foi realizada em triplicata e a relação área cromatográfica/número de carbonos da amostra, isto é a relação da proporção de carbonos entre benzaldeído/tolueno (1:1) e benzaldeído/DFE (1:2) forneceu um fator para a quantificação das espécies por CG. Os resultados foram normalizados e apresentados como percentuais de conversão cromatográfica em relação ao reagente (Resultados no Apêndice A).

#### 4.3.1 Preparação do eletrodo de referência

O eletrodo de referência foi preparando a partir da lavagem do fio de prata com uma solução de ácido nítrico 3 M, seguida da lavagem abundante com água destilada e deionizada, respectivamente. Em seguida ajustou-se o fio de prata para  $\frac{3}{4}$  da altura do fio, posição para a deposição do filme de cloreto de prata, AgCl, no fio de prata. A cela é composta por dois eletrodos, o eletrodo de trabalho (fio de prata) e o eletrodo auxiliar (rede de platina) imersos em uma solução  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de HCl conforme a Figura 10. Essa deposição foi realizada em Potenciostato/Galvanostato com potencial  $0,5\text{ V}$  e densidade de corrente de  $0,4\text{ mA cm}^{-2}$ . A deposição durou 2 horas (Silva, *et.al.*, 2010).

## Procedimento Experimental

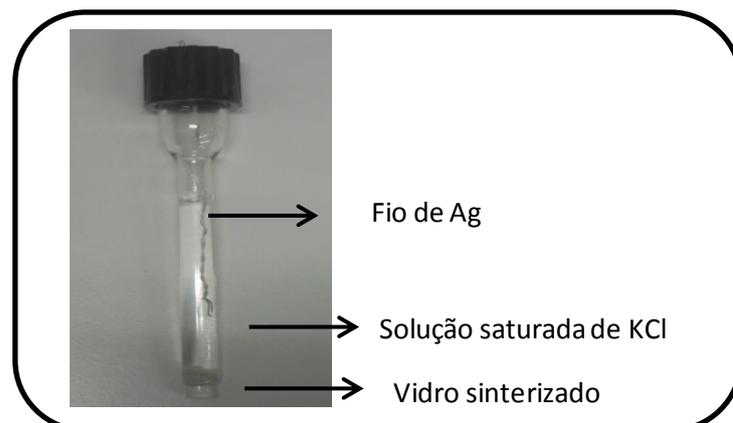
**Figura 10:** Confeção de eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl (saturado), sistema de deposição do AgCl sobre um fio de prata.



Fonte: Adaptado de Silva Jr., Araujo Filho e Silva, 2000.

Após a deposição o fio de prata é lavado com bastante água e usando-se um tubo de vidro de aproximadamente 6 mm de diâmetro e uma extremidade de 3 mm de diâmetro com uma membrana porosa de Vycor®. O fio de Ag/AgCl foi colocado no compartimento como mostra a figura 11. Preencheu-se o tubo com uma solução saturada de KCl, acrescida de alguns cristais de KCl e fechou-se a outra extremidade com um septo contendo um orifício que permite a saída de uma pequena parte do fio de prata (parte sem deposição de AgCl), que servirá como contato elétrico entre o equipamento e o eletrodo.

**Figura 11:** Ilustração do eletrodo de referência.



Fonte: A autora, 2017.

## Procedimento Experimental

### 4.4 Planejamento fatorial $2^3$

A matriz do planejamento proposto para o estudo das influências dos parâmetros no WE foi o planejamento fatorial  $2^3$  (Informações no Apêndice B), composto naturalmente por 8 ensaios. Cada ensaio foi repetido em triplicata totalizando 24 respostas. Com esse número de réplicas foi possível uma estimativa mais efetiva do erro padrão de um efeito, tanto para um fator isolado quanto para uma interação de fatores. Podendo ser definido com mais certeza se um fator ou interação será ou não significativo e digno de interpretação para certo nível de confiança. Todos os ensaios e repetições foram realizados de forma aleatória, visando evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos.

A matriz do planejamento proposto foi definida conforme algoritmo adotado em planejamentos  $2^k$  nos quais se substituem os níveis dos fatores por sinais algébricos de nível superior (+) e inferior (-). Os fatores analíticos estudados foram qualitativos e estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Apresentação dos níveis e fatores estudados.

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
<b>1- Material (<math>\mathcal{M}</math>)</b>	G. Sigma-Aldrich	G. Fluka
<b>2 - Compactação (C)</b>	Sem	Com (7,62 kgf cm <sup>-2</sup> )
<b>3 - Tratamento (T)</b>	Sem tratamento	Com tratamento (HCl)

Fonte: Adaptado de Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010.

Os níveis foram definidos de acordo com a presença ou ausência dos parâmetros analíticos. Esses ensaios estão apresentados na matriz de planejamento (combinações de todos os possíveis níveis) descrita na Tabela 3. A resposta obtida para os cálculos de efeito, interação e erro padrão (ver Apêndice A) foi o percentual de conversão cromatográfico em comparação com um padrão analítico (benzaldeído). As medidas de eletrólise foram realizadas com tempo fixo e os resultados foram estudados em software comercial STATISTICA 6.

## Procedimento Experimental

**Tabela 3:** Matriz de planejamento 2<sup>3</sup>.

Ensaio	1	2	3	M
1	-	-	-	+
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	+
5	-	-	+	+
6	+	-	+	+
7	-	+	+	+
8	+	+	+	+

Fonte: Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010.

Assim, os ensaios para o estudo quimiométrico (planejamento fatorial 2<sup>3</sup>) foram realizados para determinação das três variáveis qualitativas e independentes escolhidas foram: material (*M*), compactação (C) e tratamento (T). Estas variáveis foram definidas baseadas nas diferentes observações fornecidas por estudos anteriores com célula de cavidade (Areais *et. al.*, 2003; Souza *et. al.*, 2010). O planejamento fatorial 2<sup>3</sup> realizado de forma aleatória e em triplicata apresentou como resposta o percentual de conversão (%) do brometo de benzila determinado na cromatografia gasosa (CG). Estes valores foram correlacionados com padrão interno utilizado (benzaldeído). Os níveis (-; +) foram relacionados aos tipos de grafites grafite Aldrich-GA e grafite Fluka – GF (para a variável material), a presença da prensagem como sem e com compactação e a realização ou não de tratamento com HCl concentrado.

### 4.5 Investigação de grupos funcionais na superfície dos materiais carbonáceos

#### 4.5.1 Voltametria cíclica

As análises por voltametria cíclica (VC) foram realizadas em Potenciostato/Galvanostato, a uma janela de potencial de 0,0 a 1,0 V e velocidade de varredura

## Procedimento Experimental

de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em temperatura ambiente e utilizando a célula eletroquímica de cavidade apresentada na Figura 7. Os experimentos eletroquímicos foram realizados variando o material do eletrodo de trabalho (GA, GF, GA\* e GF\*) e os eletrólitos ácido e básico (10 mL de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  e 10 mL de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ). As análises foram realizadas também em triplicata para minimização dos erros operacionais e os resultados foram obtidos do programa General Purpose Electrochemical System (GPES).

### 4.5.2 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero - PCZ foi realizado utilizando o método proposto por Noh e Schwarz (1990). Também chamado de titulação por massas é uma técnica que consiste na pesagem de diferentes quantidades de material adsorvente na faixa de 0,1 a 1,0 grama da amostra, conforme Tabela 4. O adsorvente é deixado em contato com 50 mL de solução de Cloreto de Sódio (NaCl) de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os frascos de erlemeyer foram vedados e deixados à temperatura ambiente durante 48 horas, sob agitação constante, utilizando mesa agitadora Quimis modelo 9225M, rotação de 220 rpm e temperatura ambiente. Após esse tempo, aferiu-se o pH final da solução para as diferentes amostras. usando pHmetro Digimed DM20. Estas medidas foram repetidas 3 vezes e aleatoriamente, sendo o pH reportado como a média dos dados no mesmo nível de massa (Noh; Schwarz, 1990).

**Tabela 4:** Quantidade de amostras analisadas.

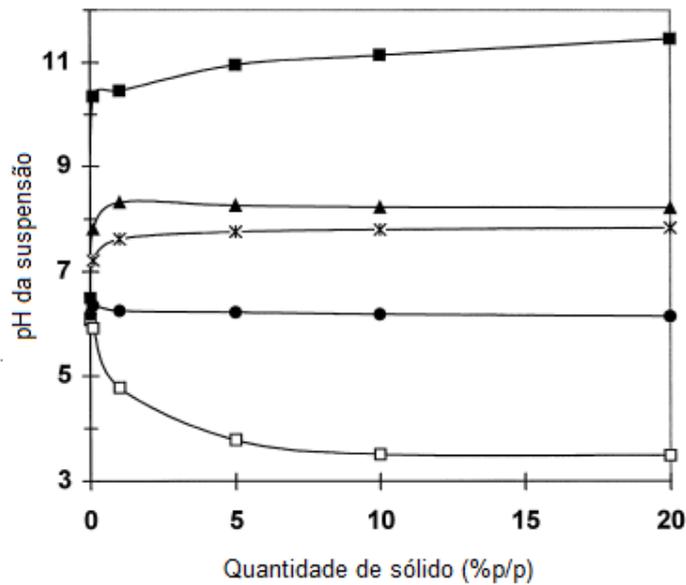
Número da Amostra	Média das massas (g)
1	0,104
2	0,302
3	0,506
4	0,706
5	1,002

Fonte: Adaptado de Noh; Schwarz, 1990.

O PCZ é determinado ao plotar o pH da suspensão em função da massa de adsorvente utilizada. O valor do pH limite (assintótico) enquanto a massa do adsorvente aumenta, pode ser considerado como uma estimativa do ponto de carga zero (Noh; Schwarz, 1988), conforme apresentado no gráfico mencionado na Figura 12.

## Procedimento Experimental

**Figura 12.** Demonstração do comportamento gráfico para determinação experimental do PCZ dos adsorventes.



Fonte: Reymond; Kolenda, 1999.

### 4.5.3 Titulação de Boehm - Grupos ácidos e básicos

Em um erlenmeyer de 125 mL foi adicionado 25 mL de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub> e 0,1 g do material carbonáceo (GA; GA\*; GF e GF\*). O recipiente foi vedado e deixado sob agitação 220 rpm em mesa agitadora Quimis modelo 9225M, a temperatura ambiente, por 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado para as demais soluções: 0,05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl.

A solução contendo o material foi filtrada com papel de filtro. Retirou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado para ser titulado. As soluções de NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaOH foram tituladas com 0,1 M de HCl padronizado. Utilizando como indicador azul de bromotimol e verde de bromocresol para NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectivamente, enquanto que a fenolftaleína foi usada para o NaOH. Para a solução de HCl, usou-se 0,1 M de NaOH padronizado como agente titulante e como indicador a fenolftaleína. As medidas foram realizadas em duplicata para a titulação manual e repetições foram realizadas no laboratório de adsorção da Universidade de Los Andes, Bogotá utilizando titulador potenciométrico TitroLineAlpha plus (Schott) – Modelo TA-20 plus como mostrado na Figura 13. Para comparação dos resultados e minimização dos erros, todavia, os resultados foram dados como média das titulações (Papirer; Lacroix, 1996).

## Procedimento Experimental

**Figura 13:** Ilustração do titulador potenciométrico



Fonte: A autora, 2017.

Após as titulações é possível determinar as concentrações dos grupos ácidos e básicos usando as equações descritas a seguir.

A concentração dos grupos básicos (GBas) dos materiais foi calculada através da Equação 1. Para obter a concentração por grama do grafite divide-se o valor pela massa do material carbonáceo  $m_G$ .

$$\mu_{\text{g}}^{\text{eq}}(\text{GBas}) = \frac{V_t N_b (V_b - V_{\text{am}})}{V_{\text{al}}} \quad (1)$$

$V_b$  e  $V_{\text{am}}$  = volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra respectivamente em mL;

$V_t$  = Volume da solução de HCl usado na adsorção em mL;

$V_{\text{al}}$  = Volume da alíquota do filtrado usado para a titulação;

$N_b$  = Concentração da solução de NaOH em Eq.L<sup>-1</sup>

A determinação dos grupos ácidos (GAc) foi utilizada para identificação de grupos funcionais ácidos presentes na superfície dos materiais carbonáceos. Grupos carboxílicos (–COOH), fenólicos (–OH), e lactonas (–COOR) são os grupos determinados por esta técnica.

## Procedimento Experimental

---

Sabe-se que o hidróxido de sódio neutraliza estes grupos. O carbonato de sódio, por outro lado, neutraliza apenas os grupos carboxilas e lactonas, enquanto que o bicarbono de sódio neutraliza exclusivamente os grupos carboxílicos.

A concentração dos grupos ácidos (GAc) dos materiais foi calculada através da Equação 2.

$$\mu_{g(GAc)}^{eq} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (2)$$

$V_b$  e  $V_{am}$  = volumes da solução padrão de HCl gastos nas titulações do branco e da amostra respectivamente em mL;

$V_t$  = Volume da solução de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH usado na adsorção em mL;

$V_{al}$  = Volume da alíquota do filtrado usado para a titulação;

$N_b$  = Concentração da solução de HCl em Eq  $\text{L}^{-1}$

### 4.5.4 Investigação por espectroscopia no infravermelho

A medida de infravermelho foi realizada em espectrômetro FT-IR modelo ALPHA 1007 6081 da Bruker, com módulo DRIFT - Transformada de Fourier de Reflectância Difusa, na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . O compartimento, cadinho de porcelana, comporta cerca de 180 mg da mistura mecânica entre a amostra carbonácea (GA, GF, GA\* e GF\*) e o KBr. A proporção de massa/massa usada foi de 0,3% grafite, valor definido através de estudo prévio variando as proporções do grafite/KBr até encontrar a condição de medida ideal para esse sistema. Em seguida adicionou-se a mistura ao cadinho de platina do equipamento (preenchendo apenas 1/4 do seu volume total). Antes da leitura foi realizado background com o cadinho de platina vazio para em seguida realizar a leitura das amostras.

### 4.6 Estudo morfológico e estrutural dos materiais carbonáceos

#### 4.6.1 Difractometria de raios-X

As medidas de difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratometro D8 Advance, da Bruker, com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As amostras

## Procedimento Experimental

---

foram cuidadosamente maceradas e colocadas em porta-amostras do equipamento. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, com os seguintes parâmetros:  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $90^\circ$ , incremento de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 1 s por incremento.

### *4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura*

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, foi realizada em um microscópio da Shimadzu, modelo SS-550, com filamento de tungstênio, e acoplado à unidade de espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) acoplada. As condições de análise foram: tensão de aceleração entre 15-20 kV, distância de trabalho de 10 mm e magnificação entre 100-40.000 vezes, além disso as amostras foram colocadas em fita de carbono e cilindro de alumínio para sofrerem metalização com Au (20 nm). A técnica de EDS foi utilizada para a detecção e quantificação aproximada de possíveis elementos metálicos nas amostras.

### *4.6.3 Isoterma de adsorção*

As amostras foram preparadas e analisadas para determinação das áreas superficiais BET, volume de poro e o tamanho de poro obtidos a partir de isotermas de nitrogênio a 77 K, usando porosímetro ASAP 2600 da Micromeritics. As amostras foram degaseificadas a  $150^\circ\text{C}$  por 2 horas antes das análises.

### *4.6.4 Determinação da hidrofobicidade do material através da técnica ângulo de contato*

O estudo da hidrofobicidade dos materiais foi realizado através da aquisição de imagens através de filmes realizados do efeito da molhabilidade em função do tempo, adquiridas após tempo de 1 s. A medida de ângulo de contato – molhabilidade, utilizou o método da gota sésil. Uma gota de  $4\ \mu\text{L}$  de água deionizada foi depositada sobre a superfície do material pesado (150 mg) e compactado com 5 t por 10 min em prensa. A imagem foi registrada utilizando webcam comercial e programa Image J para obtenção dos valores do ângulo de contato.

### *4.6.5 Espectroscopia Raman*

As amostras foram pesadas (20 mg) e separadas para serem realizados os espectros Raman. A espectroscopia Raman foi realizada por meio de um espectrômetro confocal Raman modelo alpha 300 da marca WITec, do laboratório da polícia Civil/PE. A fonte de radiação usada foi um laser Nd:YAG, que fornece uma radiação com comprimento de onda 532 nm, resolução lateral de 200 nm e resolução vertical de 500 nm. Foram realizadas medições de espectros pontuais em 4 pontos diferentes, com duas acumulações de 7 segundos em cada. Estas condições permitiram observar e analisar uma distribuição com diferentes fases na amostra, sem uma previa preparação específica.

### *4.6.6 Análise termogravimétrica-TGA*

Foi determinada a estabilidade térmica dos grafites (5 e 10 mg) por análise termogravimétrica – TGA usando equipamento TA DTG60 da Shimadzu, com fluxo de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup> a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 900°C.

### *4.6.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – XPS*

Medições XPS foram realizadas em um sistema Kratos XPS, em amostras desgaseificadas. As amostras foram submetidas à pulverização padrão por Ar<sup>+</sup> para limpeza da superfície.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Resultados da preparação do eletrodo de trabalho, composição, parâmetros de estudo e formas de investigação dos grafites

Nesta seção estão descritos os resultados da preparação do eletrodo, o comportamento dos eletrodos frente ao tratamento com ácido clorídrico e aquecimento e o comportamento dos eletrodos diante da reação de eletrorredução do brometo de benzila.

Um estudo quimimométrico foi realizado para determinar os parâmetros dos eletrodos que mais influenciaram na reação de homoacoplamento do brometo de benzila, reação bastante difundida na eletroquímica e em especial no nosso grupo. Os eletrodos trabalhados foram escolhidos baseados em observações fornecidas por estudos prévios frente a célula eletroquímica de cavidade, conforme descrito em trabalhos publicados por Areias e colaboradores (2008) e Souza e colaboradores (2010).

O planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado utilizando três variáveis qualitativas e independentes:

- i) Material trabalho (grafite);
- ii) Compactação do material na célula;
- iii) Tratamento com ácido e aquecimento.

Os níveis (-1; +1) foram relacionados aos tipos de grafite GA ou GF (para a variável material), à prensagem do material (0 ou 7,62 Kgf cm<sup>-2</sup> de compactação por 10 minutos) e à realização ou não de tratamento térmico (G \* ou G). O planejamento teve um total de 8 ensaios ( $2^3$ ) realizados aleatoriamente e em triplicado e a resposta foi dada como rendimentos do produto (%) de 1,2-difeniletano (DPE) e tolueno, determinado por cromatografia gasosa (GC) usando benzaldeído como padrão interno, conforme apresentado em Apêndice A.

A Tabela 5 fornece os resultados em triplicatas do planejamento fatorial  $2^3$  para os percentuais de conversão médios do 1,2-difeniletano (DFE) gerados na reação de homoacoplamento do brometo de benzila.

## Resultados e Discussão

**Tabela 5:** Resultados do planejamento fatorial<sup>23</sup> aplicado a eletrossíntese do DFE.

Ensaio	Percentual de conversão das triplicatas (%)			Média (%)
	1	2	3	
<b>1</b>	68,87	51,84	50,84	<b>57,18</b>
<b>2</b>	31,09	21,68	23,19	<b>25,32</b>
<b>3</b>	23,41	23,45	21,71	<b>22,86</b>
<b>4</b>	11,04	23,89	19,59	<b>18,17</b>
<b>5</b>	36,76	41,24	54,23	<b>44,08</b>
<b>6</b>	32,23	34,28	27,48	<b>31,33</b>
<b>7</b>	58,59	49,29	48,30	<b>52,06</b>
<b>8</b>	53,55	64,69	65,26	<b>61,17</b>

Fonte: A autora, 2017.

A análise dos efeitos principais e de interação está apresentada na Tabela 6, cujos efeitos considerados significativos devem possuir valores em módulo acima de 6,16 para um nível de 95% de confiabilidade, conforme cálculo do planejamento fatorial apresentado no Apêndice B. Na análise dos efeitos principais, observa-se que o tratamento (T) e material (M) são considerados significativos, enquanto que a compactação (C) não. Quando se analisa as interações de segunda ordem, todas são significativas, diferentemente do efeito de terceira ordem. Em resumo, o fator principal sobre a formação do DFE é o tratamento do material, assim como a combinação de dois parâmetros significativos (C x T) que elevam a relação de formação do DFE e função do tolueno.

## Resultados e Discussão

**Tabela 6:** Efeitos de interação e erro padrão para o planejamento  $2^3$  do DFE.

Efeitos <sup>a</sup>	Estimativa $\pm$ Erro Padrão
Média Global	39,02 $\pm$ 1,33
<b>Efeitos Principais</b>	
Material ( $\mathcal{M}$ )	- 10,05 $\pm$ 2,67
Compactação (C)	-0,91 $\pm$ 2,67
Tratamento (T)	16,27 $\pm$ 2,67
<b>Efeitos de Interação de Dois Fatores</b>	
$\mathcal{M}$ x C	12,27 $\pm$ 2,67
$\mathcal{M}$ x T	8,23 $\pm$ 2,67
C x T	19,82 $\pm$ 2,67
<b>Efeito de Interação de Três Fatores</b>	
$\mathcal{M}$ x C x T	- 1,33 $\pm$ 2,67

Fonte: A autora, 2017.

<sup>a</sup> cálculos estatísticos utilizando o programa Statistica® 6.  
Efeito padrão estimado a 95% de confiança.

Uma análise quimiométrica equivalente foi realizada para o produto secundário-tolueno. Os resultados da eletrossíntese do tolueno estão apresentados na Tabela 7 e fornece uma confirmação do comportamento da reação no desfavorecimento do DFE para as condições estudadas. Os efeitos esperados como contribuições significativas para o tolueno são confirmados no estudo do tratamento estatístico dos experimentos a 95% de confiança. Contrariamente ao favorecimento do DFE, a compactação do material (C) e o material ( $\mathcal{M}$ ) apresentaram-se como efeitos principais significativos para a resposta do tolueno a 95% de confiança. As interações de dois ou mais fatores não foram significativas para o tolueno.

## Resultados e Discussão

**Tabela 7:** Efeitos de interação e erro padrão para o planejamento  $2^3$  do Tolueno.

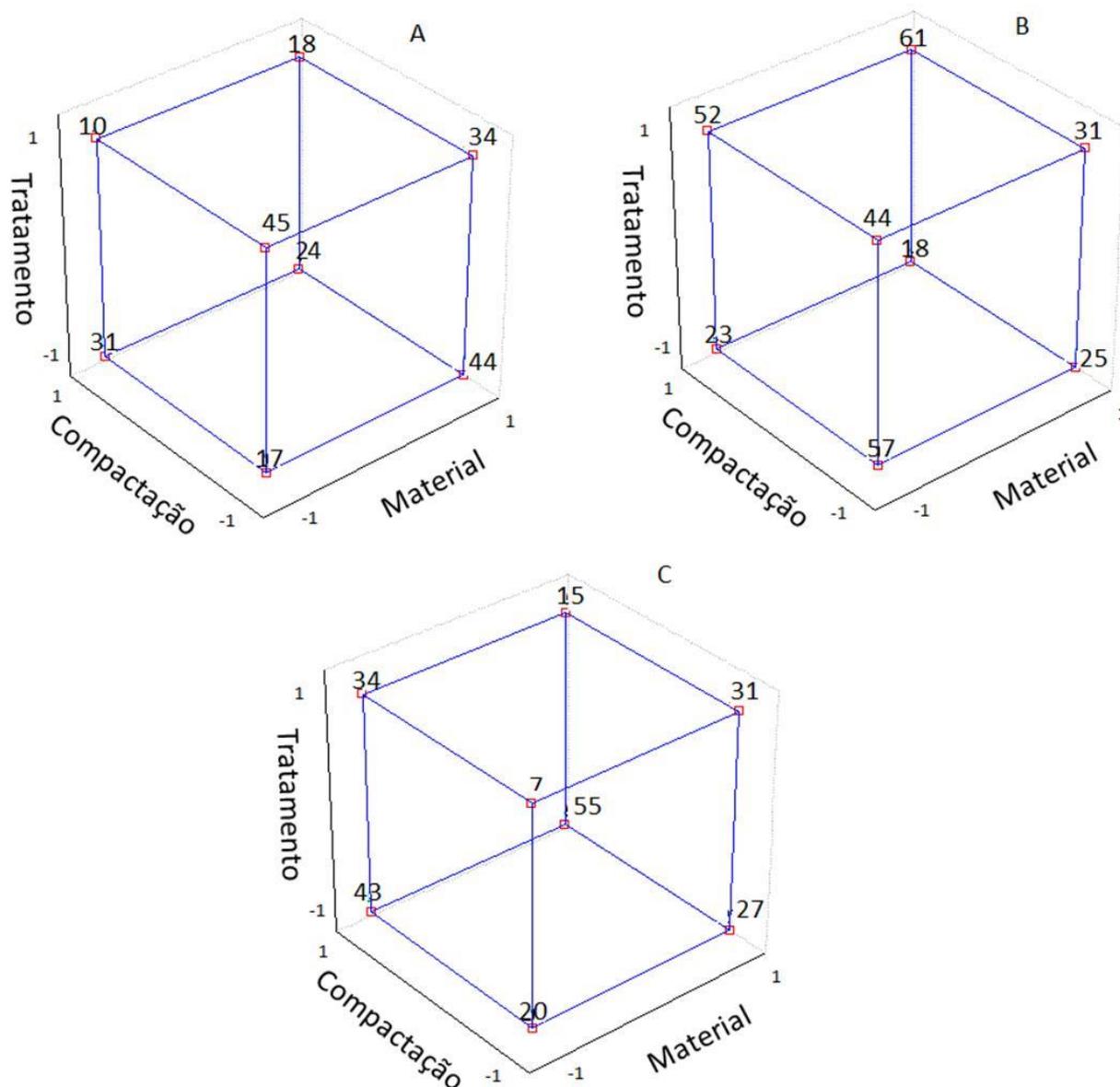
<b>Efeito</b>	<b>Estimativa <math>\pm</math> Erro padrão</b>
Média Global	29,17 $\pm$ 2,84
<b>Efeitos Principais</b>	
Material ( $\mu$ )	6,23 $\pm$ 5,67
Compactação (C)	15,98 $\pm$ 5,67
Tratamento (T)	-14,45 $\pm$ 5,67
<b>Efeitos de Interação de Dois Fatores</b>	
$\mu \times C$	-9,66 $\pm$ 5,67
$\mu \times T$	-3,39 $\pm$ 5,67
C $\times$ T	-10,24 $\pm$ 5,67
<b>Efeitos de Interação de Três Fatores</b>	
$\mu \times C \times T$	-12,06 $\pm$ 5,67

Fonte: A autora, 2017.

A Figura 14 apresenta uma outra visão sobre os resultados mostrados nas Tabelas 6 e 7. A interpretação geométrica, através do cubo de dados, para o reagente, produto principal e produto secundário é apresentada em termos dos parâmetros material, compactação e tratamento térmico, diante das Figuras 14A, que representa o reagente, Figura 14B, que representa a formação do DFE e Figura 14C, que representa a formação do tolueno. Estas informações ajudam a entender o comportamento da reação em função dos parâmetros estabelecidos e propor hipóteses que fundamentem o estudo dos eletrodos na célula de cavidade usando a eletrorredução do brometo de benzila.

## Resultados e Discussão

**Figura 14:** Interpretação geométrica dos efeitos do planejamento  $2^3$  segundo a resposta de: (A) Consumo do Reagente; (B) Formação do DFE e (C) Formação do Tolueno.



Fonte: A autora, 2017.

Observa-se na Figura 14(B) que a simples troca do material provoca uma redução de até 32% na média do rendimento do produto principal, sem mexer nos parâmetros C e T. O parâmetro compactação resulta na diminuição da conversão para o DFE em ambos os materiais observados [GA(57-23)% e GF(25-18)%]. Entretanto ocorre de modo menos acentuado no GF. O tratamento, no entanto, contribui com o efeito contrário entre os grafites. Enquanto o GA diminui um pouco (cerca de 13%) seu rendimento médio, o GF aumenta em cerca de 6%. Apesar do tratamento diminuir a resposta do eletrodo GA, a combinação dos

## Resultados e Discussão

---

fatores (CxT) altera esse comportamento significativamente. Isto é, o efeito da compactação juntamente com o tratamento, torna o material GA\* (52%) com resposta semelhante ao GA (57%) bruto. No sistema contendo GF, essa combinação (CxT) favorece ainda mais a resposta do eletrodo. O favorecimento do produto de interesse é maior que o dobrado, quando o GF (25%) é tratado GF\*(61%) e sofre compactação. Assim, é possível observar que a combinação (CxT) favorece a formação do DFE, apesar do tolueno. Em outras palavras, a reação 1-elétrons é favorecida, em vez da reação de 2-elétrons. Outro ponto importante a ser citado é que o eletrodo GA tem a forte tendência a formar o DFE como produto da reação (57%, 44% e 52%), enquanto que o GF apenas a condição tratamento térmico e compactação favorecem ao DFE com 61%. Como exceção do sistema tem-se o eletrodo GA na condição compactado, pois produz apenas 23% do DFE.

Na Figura 14(C), observa-se a interpretação geométrica do cubo para a formação do subproduto o tolueno. A mudança do material aumenta o rendimento do tolueno (GA20% - GF27%). O efeito do tratamento também é evidenciado no sistema do tolueno e confirma a tendência oposta entre os grafites. A compactação, no entanto, favorece o sistema independente do material usado e esse aumento é superior a 20% em rendimento médio, comportamento observado em trabalhos desenvolvidos pelo grupo, como descritos por Souza e colaboradores 2010. As combinações de dois fatores não são significativas em nenhuma das condições de formação do tolueno. Assim, os maiores rendimentos foram observados na condição de compactado independente do material analisado (GA43% e GF 55%). Além disso, o efeito exclusivo do tratamento no eletrodo GF mantém a cinética da reação, isto é, a formação dos produtos DFE e tolueno são proporcionalmente semelhantes nesta condição (Figuras 14(B) e (C)). Outra característica interessante é que a combinação dos efeitos de CxT no GA aumenta a velocidade de consumo do reagente.

A hipótese mais aceita para tais comportamentos podem ser justificadas pelas modificações de superfície causada pelo tratamento com HCl + aquecimento, já que na literatura são muitos os trabalhos que utilizam o tratamento térmico com ácido para aumentar a quantidade de grupos funcionais de superfície, tais como fenóis, éteres e lactonas (Leon *et al.*, 1992; Biniak *et al.*, 2013; Shen *et al.*, 2003; Chen; Wu, 2004).

Outro fator é a presença de metais em proporções relevantes, já que os grafites possuem pureza  $\leq 99\%$ . Pouco menos de 1,0 % correspondem a traços de metais de acordo com fabricante. Alguns metais, mesmo em pequenas concentrações, são bastante utilizados em eletrocatalise. Na reação teste (brometo de benzila) a influência dos metais é significativa, como destacado em muitos trabalhos (Souza *et al.*, 2010; Isse *et al.*, 2006b).

## Resultados e Discussão

---

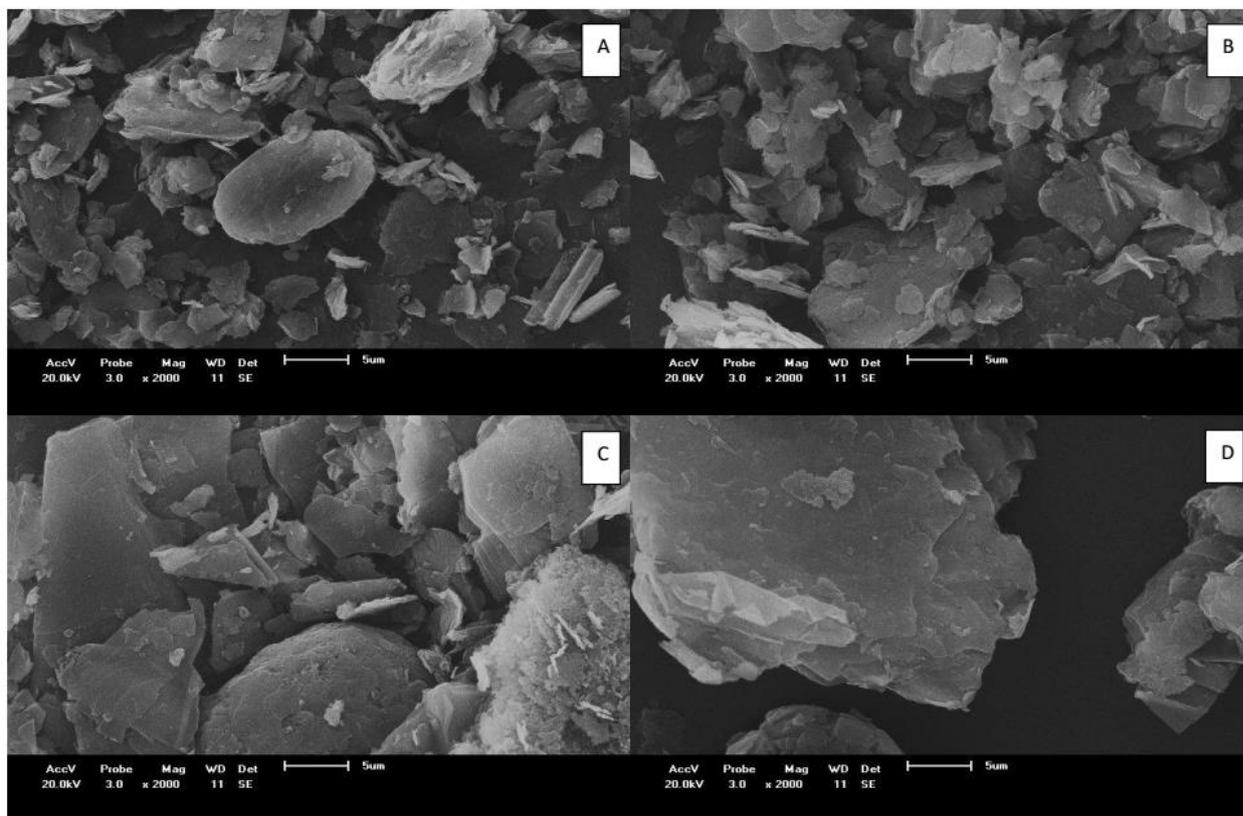
Logo, o comportamento do eletrodo frente a reação de eletrorredução do brometo de benzila direcionou a algumas hipóteses que foram investigadas conforme surgiam os resultados. Desse modo, foi realizado o estudo da caracterização dos grupos de superfície (GFS) através de técnicas que ajudam na verificação da presença, quantificação e identificação de tais grupos nos materiais. Este estudo foi primordial para entender o comportamento do eletrodo em relação a seletividade dos produtos DFE/tolueno formados diante dos eletrodos utilizados, já que a resposta reacional estava ligada diretamente ao tratamento realizado, na priorização do produto de interesse o DFE. A molhabilidade da superfície dos materiais; o efeito do eletrodo nas regiões de potencial anódico e catódico, em meios distintos (ácido e básico), e a natureza dos processos de eletrodos também foram consideradas para ajudar na elucidação dos eletrodos na reação.

### 5.2 Caracterização morfológica e estrutural dos grafites

A microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) foi realizada para evidenciar a eficiência dos processos de purificação, bem como para fornecer informações quanto as diferenças na superfície dos materiais. Como mostrado na Figura 15 (a-d), não foram observadas mudanças morfológicas aparentes na superfície das amostras após sofrerem tratamento. Flocos grafíticos com considerável variação de tamanho foram de longe a morfologia mais comum encontrada em todas as amostras. Partículas com outras formas também podem ser observadas. Em magnitudes abaixo de 1000 pode-se verificar que as partículas do grafite GA são, em média, menores que as partículas de GF, confirmando as informações de tamanho de partícula fornecida pelo fabricante ( $GA < 20 \mu\text{m}$  e  $GF \leq 100 \mu\text{m}$ ). Além disso, a ativação (tratamento) deixa as amostras essencialmente inalteradas. O EDS obtido foi semelhante para todos os grafites investigados. Os resultados de EDS não mostraram, nessas condições indício da presença de impurezas metálicas nos materiais investigados. De fato, o EDS mostrou essencialmente picos de carbono em todas as amostras e pequenos picos de oxigênio e ouro, este último utilizado no processo de metalização.

## Resultados e Discussão

**Figura 15:** Imagens de MEV com magnificação de 2000 vezes, das amostras: (A) GA; (B) GA\*; (C) GF; (D) GF\*

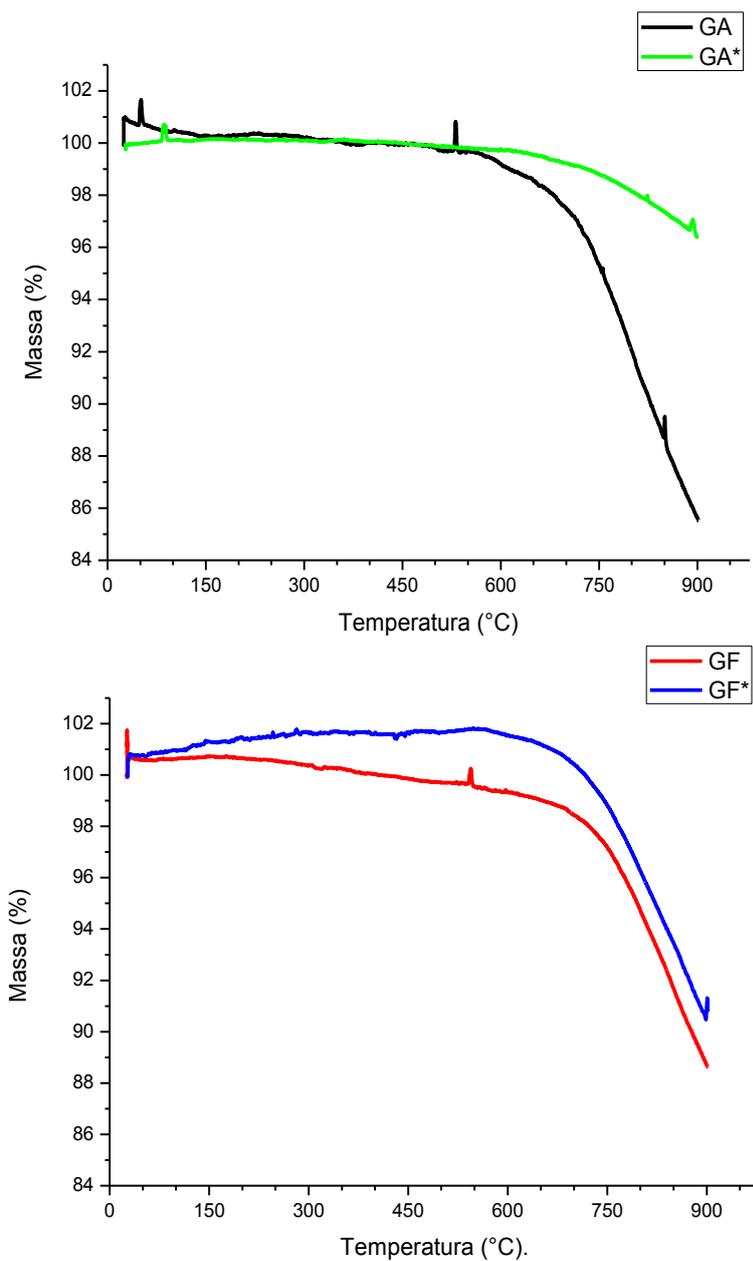


Fonte: A autora, 2017.

Usada para acompanhar a perda de massa no decorrer do aumento da temperatura, a técnica de TGA é usualmente apresentada em percentual de massa (wt%), para facilitar na comparação dos resultados. Os dados de termogravimetria para os grafites estão apresentados na Figura 16(A-B). Os eventos de perda de massa na TGA fornecem informações quanto ao refinamento da superfície dos grafites ao tratamento. Isto é, o tratamento térmico sugere perdas relativamente pequenas de espécies nos grafites. O primeiro degrau, etapa que vai até 150 °C (com massa relativamente baixa), comum nos grafites sem tratamento prévio, pode estar relacionada à perda de água e óxidos (Acik *et al.*, 2010). Sabe-se que, por volta de 60 °C, já se inicia o processo de degradação de óxidos de grafite. Com o aumento da temperatura (150 °C), outros grupos contendo oxigênio são degradados (Acik *et al.*, 2010). Os TGAs dos grafites tratados mostraram uma menor taxa de desintegração dos grupos voláteis no material ativado em relação ao material puro.

## Resultados e Discussão

**Figura 16:** TGA das amostras de GA e GA\*; GF e GF\* e CNT.



Fonte: A autora, 2017.

As áreas superficiais aparentes ( $S_{BET}$ ), os diâmetros médios de poro ( $D$ ) e os volumes de poro ( $V_{tot}$ ) são mostrados na Tabela 8.

## Resultados e Discussão

**Tabela 8:** Área superficial aparente BET, volume e diâmetro de poro dos grafites

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{tot}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	D (nm) BJH
GA*	11	0,054	16,70
GA	12	0,062	16,35
GF*	6	0,039	14,95
GF	5	0,035	18,06

Fonte: A autora, 2017.

Correlação -  $R^2$  para todos os grafites maior que 0,9999.

Em termos de tamanho de poros a IUPAC classifica os materiais como: (i) microporosos, diâmetros inferiores a 2 nm, (ii) mesoporosos, diâmetros entre 2 e 50 nm e (iii) macroporosos, diâmetros acima de 50 nm (Sing *et al.*, 1985). Assim, com base nas formas das isotermas Apêndice C e diâmetros dos poros (DBJH) todos os materiais foram classificados como mesoporos. A classificação das isotermas é do tipo IV (Apêndice C), com presença de histerese, isto é, ocorrência de condensação por capilaridade em mesoporos (Lowell; Shields, 1991; Webb; Orr, 1997). Observando os resultados das áreas superficiais BET para os grafites GA e GF verifica-se que a área BET do grafite GA ( $5 m^2 g^{-1}$ ) é quase o dobro do GF ( $12 m^2 g^{-1}$ ). Esta relação vale para os materiais após ativação com HCl e aquecimento, embora tendências opostas também são evidenciadas para esses materiais quando tratados GA\* ( $11 m^2 g^{-1}$ ) e GF\* ( $m^2 g^{-1}$ ). O tratamento provocou apenas pequenas alterações na textura dos materiais de grafite, não alterando significativamente as áreas superficiais. Embora muito pequena, a redução na  $S_{(BET)}$  e no  $V_{total}$  quando realizado a ativação do GA para GA \*, é possivelmente que este efeito esteja ligado à remoção relativamente pequena de grupos funcionais de superfície e à organização/ordenamento provocada pelo tratamento. Enquanto que, a ativação e conseqüente remoção/desordem de grupos ácidos, tornam-se muito mais significativa para a GF. O que explicaria o aumento esperado da área de superficial e do volume de poros nas amostras de GF\*, como mostrado na Tabela 8. De fato, os valores relativamente pequenos da área superficial concordam com as áreas tipicamente encontradas para os pós de grafite.

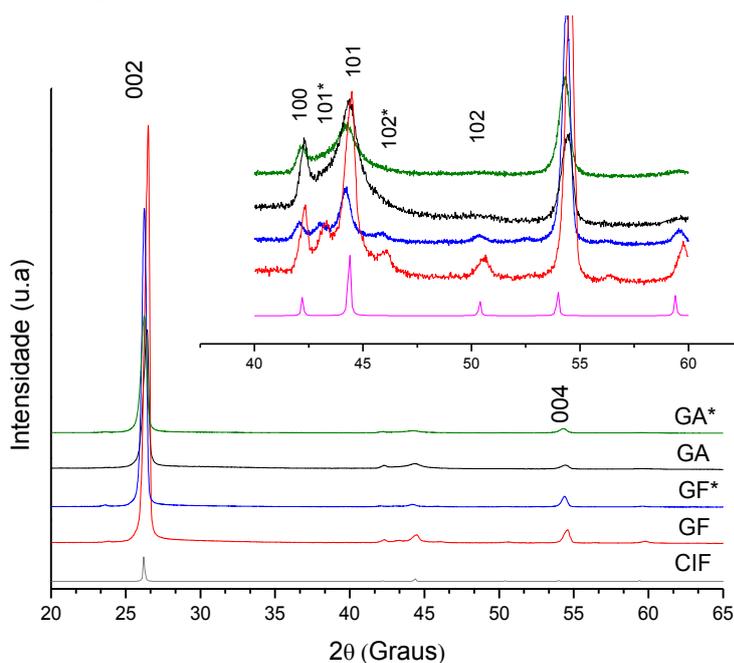
Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras antes e após o tratamento com HCl e aquecimento estão apresentados na Figura 17. Os perfis são similares entre si o que indica que o tratamento com ácido e calor pouco afetou as estruturas das amostras. Todas as amostras apresentaram alta cristalinidade com um pico muito forte em  $2\theta = 26,5^\circ$  e um menos intenso em  $54,8^\circ$ , referentes às reflexões dos planos (002) e (004), respectivamente.

## Resultados e Discussão

De acordo com a literatura, todos os sinais correspondem aos padrões de difração do grafite conforme mostrados no padrão gerado a partir da sua ficha cristalográfica CIF, apresentada na Figura 17. Os sinais são relacionados às reflexões dos grafites hexagonal e romboédrico como apresentados nos trabalhos de (Kamali *et al.*, 2011; Iwashita; Inagaki, 1993; Milev *et al.*, 2008). Picos mais fracos também aparecem em  $41,7^\circ$  e  $44,6^\circ$  correspondendo às reflexões (010) e (011), respectivamente. Entre os grafites há distinção quanto ao número de picos presentes, ou seja, é observada uma maior quantidade de sinais para o GF em relação ao GA e esse comportamento também é evidenciado na variação do GF\*. Os picos nas regiões  $2\theta$  em  $43,8^\circ$  e  $46,4^\circ$ , presentes apenas nas amostras do GF e GF\*, de acordo com Milev e colaboradores (2008) foram atribuídos à presença da forma romboédrica do grafite, (além da forma hexagonal existente), referentes às reflexões (010\*) e (011\*).

Segundo a literatura (Wakayama *et al.*, 1999) a fase romboédrica, é considerada menos estável, e sua estrutura é originária dos defeitos de empilhamento do grafite hexagonal. Além disso, o tratamento térmico em altas temperaturas transforma a fase romboédrica em hexagonal. Assim, é possível que o tratamento térmico tenha melhorado as condições estruturais (confirma a resposta do planejamento), diminuindo os defeitos e facilitando o processo de transferência de 1-elétron (formação do DFE) no GF\*, uma vez que os sinais correspondentes à fase romboédrica do GF\* aparecem menos intenso no difratograma, em relação ao GF.

**Figura 17:** DR-X dos grafites: GA\*, GA, GF\*, GF e CIF.

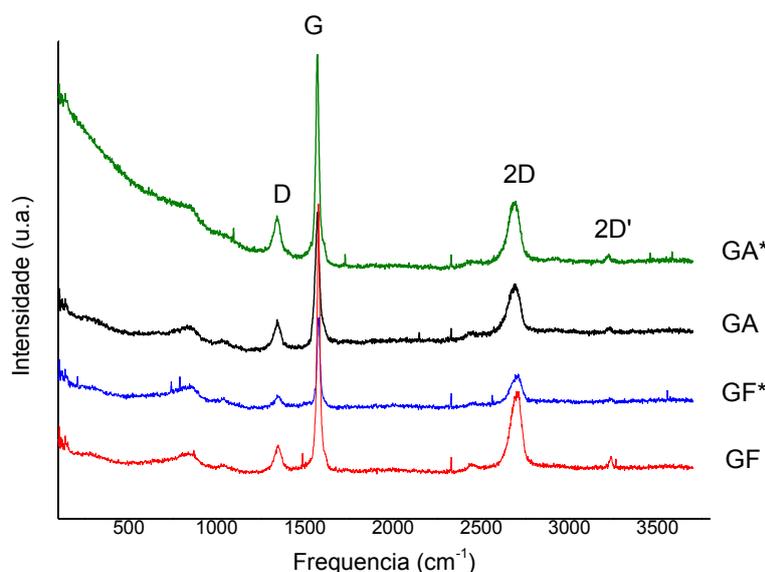


Fonte: A autora, 2017.

## Resultados e Discussão

A investigação da morfologia e estrutura dos grafites por espectroscopia de espalhamento Raman também foi realizada (Figura 18). A espectroscopia Raman pode fornecer informações sobre as características estruturais e eletrônicas, tais como: defeitos e desordem induzida (banda D); vibração no plano de átomos de carbonos  $sp^2$  (banda G) e a ordem de empilhamento das folhas de grafeno (banda 2D ou  $G'$ ). Os grafites mostraram uma alta ordem estrutural pouco afetada pelo tratamento e com comportamento semelhantes entre si. O sinal intenso em  $1583\text{ cm}^{-1}$ , provem do modo  $E_{2g}$  (banda G) de primeira ordem representada pelos carbonos  $sp^2$  da estrutura hexagonal dos grafites. A banda em  $1346\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de primeira ordem D, sendo atribuídas as estruturas gráficas desordenadas (com defeitos) de carbonos com hibridização  $sp^2$ , possivelmente relacionadas as estruturas romboédricas. A banda em  $2700\text{ cm}^{-1}$  é chamada de 2D (na literatura antiga era conhecida por  $G'$ ) e está relacionada com o grau de pureza e ordenação da amostra de acordo com Ferrari e Robertson (1999). Portanto, quanto menor a intensidade do sinal 2D, maior será a pureza e ordem das folhas de grafeno. Assim, o grafite com significativa relação de impureza/pureza pode ser observado no GF/GF\*. O grau de desordem estrutural pode ser estimado a partir das razões de intensidades entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), isto é, a menor proporção da banda D em relação a banda G configura um arranjo estrutural com poucos defeitos cristalinos e conseqüentemente maior ordem das amostras (Tuinstra; Koenig, 1970 Jorio, *et al.*, 2011; Ferrari; Robertson, 2001; Wilhelm; Lelaurain; McRae, 1998). Esses defeitos são mais evidenciados para os grafites GF\* e GA.

**Figura 18:** Ramam dos grafites: GA\*, GA, GF\* e GF.



Fonte: A Autora, 2017.

## Resultados e Discussão

A Tabela 9 apresenta a relação entre as razões das intensidades dos picos ( $I_D/I_G$ ) para cada material estudado. Observando-se na Tabela 9, há uma queda da relação  $I_D/I_G$  para a GA, enquanto que há um aumento da razão  $I_D/I_G$  para a GF. Todavia parece haver uma contradição no efeito que o tratamento em ácido e térmico causam nos grafites GA e GF. Isto é devido ao número diferente de grupos ácidos e básicos em cada amostra. Em geral, foi demonstrado que amostras com maiores proporções  $I_D/I_G$  apresentam resposta eletroquímica (Ferrari; Robertson, 1999; Wilhelm; Lelaurain; McRae, 1998).

**Tabela 9:** Determinação do grau de desordem dos materiais

Amostras	$I_D/I_G$
GA*	0,65
GA	0,71
GF*	0,67
GF	0,53

Fonte: A autora, 2017.

### 5.3 Investigação dos grupos de superficiais nos grafites

#### 5.3.1 Titulação de Boehm - Grupos ácidos e básicos

A identificação e quantificação de grupos funcionais oxigenados foram realizadas usando titulação Boehm (Boehm, 1994; Boehm, 2001). A técnica se baseia no princípio de que os grupos contendo oxigênio apresentam diferentes valores de  $pK_a$  e sofrem neutralização seletiva por equilíbrio com ácidos ou bases de forças crescentes (Bandosz, 2006). Assim, o uso do hidróxido de sódio (NaOH,  $pK_a = 15,74$ ) base mais forte utilizada, pode neutralizar os ácidos de Bronsted (grupos fenóis, hidroquinonas e ácidos carboxílicos) ou mesmo reagir com outros grupos lactonas e anidridos. Por outro lado, o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ,  $pK_a = 10,25$ ) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e anidridos (por exemplo, anéis de lactona e lactol); Por fim, o bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ,  $pK_a = 6,37$ ) neutraliza apenas os ácidos carboxílicos (Boehm, 2001; Goertzen *et al.*, 2010; Cerovic *et al.*, 2007). A titulação é correlacionada com o ponto de carga zero para confirmação dos resultados. O ponto de carga zero (PCZ) é a medida do pH que define a equivalência entre os grupos ácidos ( $H^+$ ) e básicos ( $OH^-$ ). Isto é, a neutralização anfotérica dos materiais de

## Resultados e Discussão

carbono fornece indícios da natureza da superfície do material através da indicação da acidez ou basicidade relativas. Variando-se a massa do material, é possível obter um pH referente às suas propriedades interfaciais. Quando o PCZ apresenta um  $\text{pH} < 7$  tem-se uma maior quantidade de grupos ácidos (carga +) na superfície do material o que implica dizer que a adsorção de ânions será mais favorecida, por outro lado para um PCZ com  $\text{pH} > 7$  tem-se uma quantidade maior de grupos básicos (carga -) neste caso a adsorção de cátions será favorecida (Cerovic *et al.*, 2007).

A quantificação de grupos carboxílicos, lactônicos, anidrílicos e fenólicos não foram alcançados para as análises realizadas por bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). As titulações foram realizadas por métodos volumétricos e potenciométricos e em ambos os casos não foi possível detectar esses grupos funcionais, mesmo nas repetições (triplicata para cada método) não fornecendo resultados confiáveis. É sabido que vários fatores podem impedir a determinação precisa desses grupos, Goertzen e colaboradores (2010) destacaram que fatores como a forma de determinação do ponto final da titulação, o método de liberação de  $\text{CO}_2$  das soluções, a proporção de carbono e a duração do tempo que as amostras são agitadas e principalmente a quantidade relativamente baixa dos grupos de superfície podem influenciar na resposta da técnica utilizada. Neste estudo, acredita-se que a não quantificação dos grupos se deu devido a quantidade relativamente baixa dos grupos funcionais de superfície nas amostras.

Assim, a quantificação dos grupos foi realizada usando apenas as soluções padrão de NaOH e HCl e os resultados foram normalizados a partir dos valores obtidos da área superficial BET (Tabela 9, seção 5.2) como mostrados na Tabela 10 (gráficos do PCZ em Apêndice D).

**Tabela 10:** Resultados da titulação de Boehm e o ponto de carga zero (PCZ).

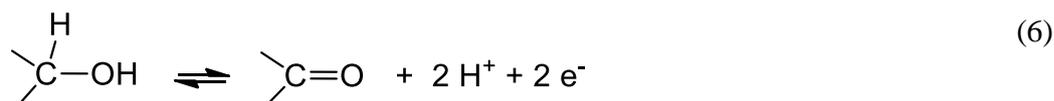
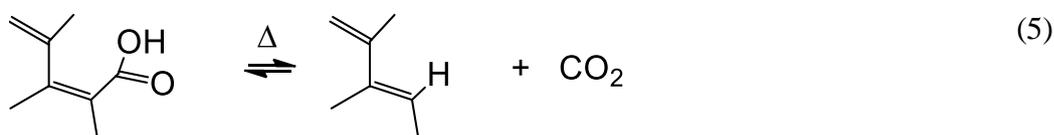
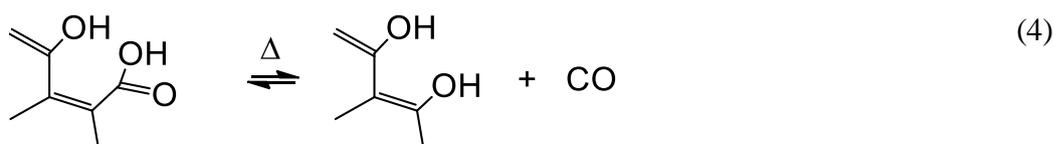
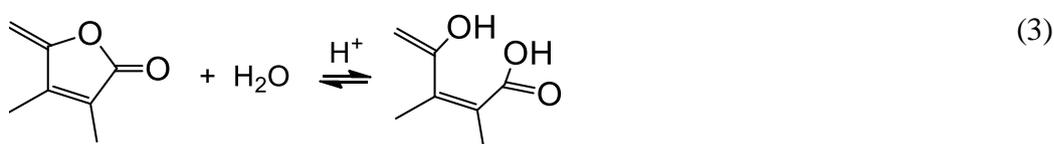
Material	Grupos Ácidos ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ )*	Grupos Básicos ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ )*	PCZ
<b>GA*</b>	$76 \pm 9$	$3 \pm 2$	3,5
<b>GA</b>	$76 \pm 5$	$16,7 \pm 0,1$	5
<b>GF*</b>	$60 \pm 20$	$8,7 \pm 0,1$	5,5
<b>GF</b>	$210 \pm 20$	$6 \pm 4$	3

Fonte: A autora, 2017.

\*valores estimados a partir dos valores das áreas superficiais.

## Resultados e Discussão

Grupos ácidos e básicos foram encontrados em todas as amostras analisadas, com maior concentração de sítios ativos por área para os grupos ácidos. O caráter ácido predominante nestes grupos está em concordância com seus pontos de carga zero. O PCZ estimado, mostra que GA (5,0) é menos ácido que o GF (3,0). Contudo, o tratamento com ácido e aquecimento conduz a uma inversão da tendência anterior observada, isto é, GA\* (3,5) e o GF\* (5,5). Uma característica que também chama a atenção é o fato de que, no tratamento as amostras GA/GA\* sofrem alteração dos grupos básicos presentes no material, enquanto que GF/GF\* a alteração ocorre nos grupos ácidos. O caso é que, devido à distinta natureza dos grupos funcionais ácidos na superfície grafítica, o número de grupos não se altera no sistema GA/GA\*, como pode ser observado nos Equações (3) e (4). No entanto, o número de grupos básicos diminui cerca de 5x, o que pode ser considerado normal (reação de neutralização) após um tratamento com ácido. Para o sistema GF/GF\*, Equação (5) e (6), o tratamento ácido e aquecimento provoca a diminuição dos grupos ácidos em cerca de 3x, não alterando os grupos básicos do material. É possível verificar um comportamento reverso entre os materiais associados principalmente relacionado ao efeito de ativação (HCl mais calor) aplicado aos sistemas GA/GA\* e GF/GF\*.



Estudos de Figueiredo e colaboradores (1999) e de Szabó, Berkesi e Dékány (2005) mostraram que grupos lactonas (Equação (3)) sofrem descarboxilação a temperaturas entre 137-157 °C enquanto que, a descarboxilação de grupos ácidos ocorre em temperatura

## Resultados e Discussão

---

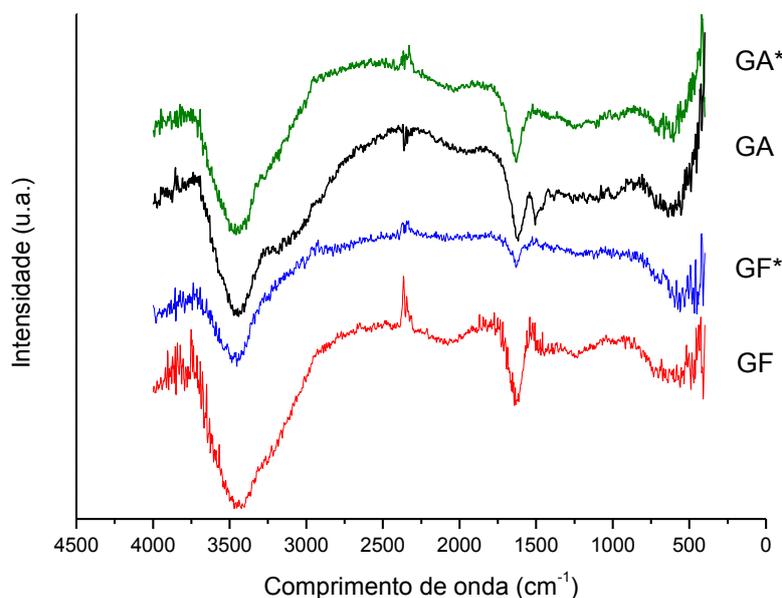
que variam de 180 a 200 °C. Portanto, alguns grupos de superfície da amostra GF podem ser sensíveis ao tratamento ácido (Equação (3)) e aquecimento (Equação (4) e (5)), levando a reações de descarbonilação/descarboxilação o que explicaria a diminuição nos grupos ácidos após o tratamento do material GF (Tabela 10; Equação (5) e (6)). Uma explicação semelhante pode ser usada para o comportamento observado no sistema GA/GA\* (Tabela 10; Equação (3) e (4)).

### 5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho-FT-IR

Os espectros de Infravermelho obtidos para os diferentes grafites estão apresentados na Figura 19. FT-IR foi usado para avaliar qualitativamente a estrutura química da superfície dos materiais e mostrou características comuns em todas as amostras de grafites. Uma ampla gama de possibilidades de grupos de superfície pode ser levantada (Soliman *et al.*, 2016). Szabó, Berkesi e Dékány, (2005) destacam que a banda larga em torno de 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H de águas adsorvidas nos grafites como também de grupos funcionais de superfície que contém OH. Além disso, a região 1750-1550  $\text{cm}^{-1}$  mostra bandas sobrepostas que podem ser atribuídas a estiramentos carbonila (C=O) de grupos - ácido carboxílico, cetonas e aldeídos e carbono aromático tipo (C-C) conforme descrito por Chen e Wu, (2004). Embora os grupos funcionais não tenham sido quantificados por FT-IR, esses resultados confirmam a presença de tais grupos na superfície dos grafites. O tratamento com HCl e aquecimento (GA\* e GF\*), mostrou ainda uma queda na intensidade dos sinais e o desaparecimento dos picos entre 1500 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à eliminação de grupos fenólicos na superfície.

## Resultados e Discussão

**Figura 19:** Espectros de infravermelho das amostras de grafite (GA, GA\*, GF e GF\*).



Fonte: A autora, 2017.

### 5.3.3 Molhabilidade e ângulo de contato

Outro ponto é a molhabilidade dos grafites com e sem tratamento, determinada pelo ângulo de contato de uma gota de água com a superfície do pó de grafite, conforme apresentado na Tabela 11. Os grafites GA( $\theta=54^\circ$ )/GA\*( $\theta=47^\circ$ ) apresentam um caráter mais hidrofóbico que o sistema GF( $\theta=35^\circ$ )/GF\*( $\theta=43^\circ$ ) considerado mais hidrofílico (Bleda-Martinez *et al.*, 2006). Outro ponto é que o tratamento para a superfície GA tende a diminuir o caráter hidrofóbico, enquanto que no GF a tendência é inversa (diminui o caráter hidrofílico), mesmo comportamento observado em grande parte das análises realizada (titulação Boehm, Raman, entre outros).

O aumento no ângulo de contato observado para GF\* significa que a superfície de do grafite se torna mais hidrofóbica, um resultado direto da superfície carboxílica, grupos ácidos sendo removidos. Isso também é consistente com o aumento no valor de PCZ, como discutido anteriormente. O comportamento oposto observado para GA, pode ser justificada devido a remoção dos grupos básicos, pois a proporção de grupos ácidos em relação aos grupos básicos presente na superfície do material aumenta, causando, portanto, uma diminuição no valor de PCZ e diminuição do ângulo de contato hidrofobicidade. Além disso, a hidrofobicidade pode estar relacionada a desordem estrutural dos materiais. Como já mencionado, a razão de intensidade entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) em o espectro Raman

## Resultados e Discussão

reflete a desordem em materiais gráfiticos (Jorio *et al.*, 2011; Tuinstra; Koenig, 1970; Ferrari; Robertson, 2001; Wilhelm; Lelaurain; McRae, 1998). É possível verificar que maiores desordem  $I_D/I_G$  aparecem em amostras com maior hidrofobicidade e implica dizer que a menor ordem pode, portanto, estar aumentando a área relativa dos planos basais (hidrofóbicos) expostos ao meio e minimizando assim, a interação com grupos polares (hidrofílicos) que estão geralmente presente nas bordas dos domínios gráfiticos.

**Tabela 11: Ângulo de contato dos grafites**

Amostras	Ângulo de contato ( $\theta$ )
<b>GA*</b>	47 $\pm$ 1
<b>GA</b>	54 $\pm$ 2
<b>GF*</b>	43 $\pm$ 2
<b>GF</b>	35 $\pm$ 1

Fonte: A autora, 2017.

\*valores calculados a partir da repetição das medidas.

### 5.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS)

O XPS é uma importante técnica de análise para se obter informações sobre a ocorrência ou não de grupos superficiais, no entanto o que torna difícil a identificação dos grupos em materiais carbonáceos é o fato de que a maioria dos contaminantes possuem carbono em sua composição. Quando átomos são ligados a uma estrutura química ocorre uma mudança na energia dos elétrons menos ligados (valência) e dessa forma há uma pequena mudança nas energias dos níveis mais internos. Esta variação é chamada de desvio químico e é característica de cada ligação. Para amostras que sofrem funcionalização o que ocorre é a adição de grupos funcionais ao material e as informações dos desvios químicos do  $C_{1s}$  e do  $O_{1s}$  podem ajudar na identificação da natureza dos grupos funcionais agregados à estrutura. Assim, medições de XPS (Apêndice E) não detectaram qualquer contaminação de metal, independente do tratamento realizado. O limite de detecção para a maioria dos metais é de cerca de 0,1%. Os espectros de pesquisa para todas as amostras são muito semelhantes, com os picos esperados de  $C_{1s}$  e  $O_{1s}$  284,4 eV e 532,1 eV, respectivamente (Swiatowska *et al.*, 2011; Yamada *et al.*, 2013). O pico de carbono é significativamente mais forte que o pico de oxigênio. A posição encontrada para o pico de  $C_{1s}$  nas amostras são

## Resultados e Discussão

---

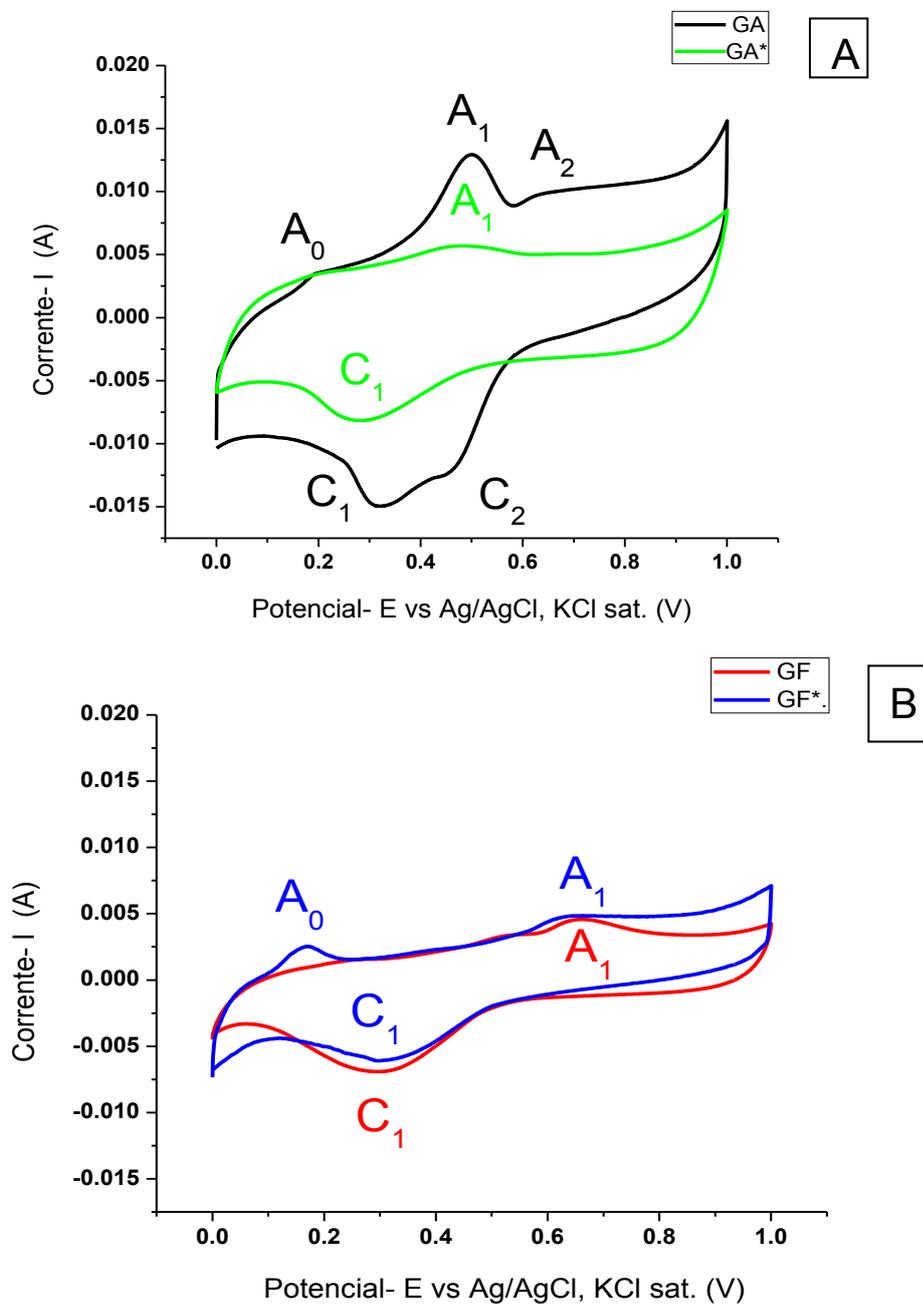
características do carbono  $sp^2$ , e não há picos adicionais sobrepostos. No entanto, o pico do carbono  $sp^2$  é uma convolução de picos sobrepostos que correspondem a diferentes estados de oxidação, já que a linha de base e as regiões dos grupos são muito próximas C-O ( $\sim 286$  eV) e C=O ( $\sim 288$  eV) (Swiatowska *et al.*, 2011; Yamada *et al.*, 2013). Assim, não foi possível determinar grupos funcionais de superfície ou estimar a fração de carbono  $sp^3$ , embora outros dados suportem a presença de ambos. O sinal muito fraco e largo em torno de 291 eV (geralmente atribuído ao pico satélite  $\pi-\pi^*$ ) é na região da cauda. A posição do pico do  $O_{1s}$  é típica de C = O, e pode ser devido a pequenas quantidades de contaminação da superfície ou referente a grupos funcionais de superfície reais, não sendo possível determinar. Não houve indicação de grupos alcoólicos ou epóxi ( $\sim 532,8$  eV), ou de grupos éster ( $\sim 533,6$  eV). Após a pulverização catódica, ou seja, limpeza com argônio por alguns minutos foi realizada uma nova análise por XPS. O pico relacionado ao oxigênio desaparece (Apêndice E, Figura 31), enquanto que o pico de carbono permanece praticamente inalterado, confirmando a natureza grafítica da maior parte das amostras.

### 5.3.5 Investigação por voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica da superfície dos eletrodos de grafite foi realizada através de voltametria cíclica (VC), em meio ácido ( $H_2SO_4$   $0,1$  mol  $L^{-1}$ ) para os sistemas nas regiões anódica (0,0-1,0 V), conforme apresentado na Figura 20, e catódica (-2,0-0,0 V). No entanto, em meio ácido não foi possível obter os VC na região catódica devido à evolução do gás hidrogênio e destruição do eletrodo de trabalho.

## Resultados e Discussão

**Figura 20:** Voltamograma cíclico para os grafites (A) GA e GA\* e (B) GF e GF\* em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Condição experimental:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: A autora, 2017.

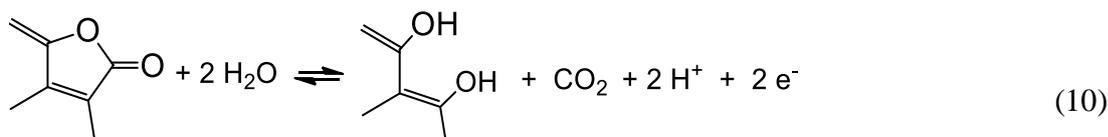
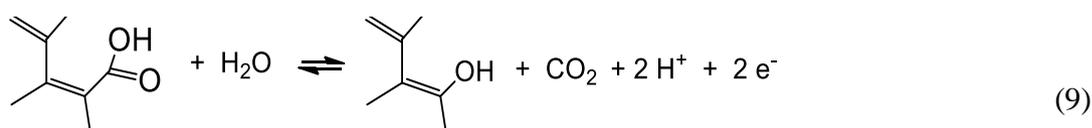
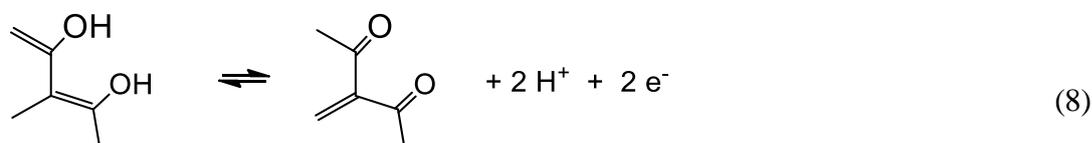
O conjunto de experimentos voltamétricos realizados teve por objetivo relacionar possíveis grupos funcionais de superfície (GFSs), com ondas de oxidação e/ou redução observada nas respostas eletroquímicas, conforme realizado por Dekanski e colaboradores (2001). As voltametrias analisadas foram consideradas a partir do segundo ciclo. Isto por que muitos autores destacam que o primeiro ciclo voltamétrico para a análise

## Resultados e Discussão

de grupos funcionais na superfície, pode ser influenciado devido a impurezas adsorvidas no momento da preparação, em solução e/ou oxigênio presente na interface, juntamente com o efeito da corrente capacitiva decorrente de carga eletrostática formada sobre o eletrodo carbonáceo, durante processo de tratamento (Noel; Anantharaman, 1986).

A Figura 20A mostra o ciclo das VC para os grafites GA e GA\* em meio ácido e sem reagente. Para o eletrodo GA pode-se observar três ondas anódicas (A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>) ocorrendo em 0,20V, 0,50V e 0,62V, respectivamente, e duas ondas catódicas (C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>), ocorrendo em 0,32V e 0,45V, respectivamente. De acordo com Bleda-Martinez e colaboradores (2006) a corrente Faradaica é aumentada com a presença de oxigênio em grupos de superfície. Portanto, é possível que a redução da corrente observada, GA/GA\*, seja devida à diminuição de GFSs contendo oxigênio. Essa consideração é razoável, uma vez que, o tratamento térmico aplicado em GA (levando a GA\*) pode gerar a decomposição dos grupos superficiais em CO<sub>2</sub> e CO, como relatado por Bleda-Martinez e colaboradores, (2006).

No entanto, estudos realizados por Biniak, Pakula e Swiatkowski, (1999) relatam a presença de pares redox A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> para o GA, que podem ser atribuídos às transferências de elétrons associadas aos grupos fenólicos, carbonílicos ou aldeídicos presentes na superfície do grafite (Equação (6) e (7)). Já a oxidação dos grupos hidroquinóides pode estar associada ao pequeno pico de oxidação observado em A<sub>0</sub> (Equação (8)) (Pakula; Swiatkowski; Biniak, 1995; Dekanski *et al.*, 2001).



## Resultados e Discussão

---

As lactonas, normalmente são hidrolisadas em ácidos carboxílicos, que posteriormente são oxidadas em potenciais positivos e superiores a 1,0 V, (Equação (3), (9) e (10)) e Figura 20A). Além disso, o meio ácido leva à protonação de oxigênio aumentando o potencial de oxidação destes GFS, de acordo com a equação de Nernst ( $E = E^\circ + 0,059/n \text{ pH}$ ), tornando ainda mais difícil o processo de transferência de elétrons (Pakula; Swiatkowski; Biniak, 1995).

Na investigação do comportamento da VC de GA\*, verifica-se que apenas um par redox A<sub>1</sub>\* (0,50 V) e C<sub>1</sub>\* (0,27 V) é observado (Fig. 20(A)). Logo, quando o GA sofre tratamento térmico com ácido (ativação), tornando-se GA\*, as semelhanças dos resultados para o par redox A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub> com A<sub>1</sub>\*/C<sub>1</sub>\* indicam que um conjunto de GFS foi removido ou muito diminuído. Isto pode ser corroborado com os resultados da titulação Boehm. O número de grupos básicos diminui de GA para GA\*, enquanto que o número de grupos ácidos permanece inalterado. Assim, o par redox A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> observado na superfície GA poderia estar associado aos grupos funcionais de superfície básicos (Pereira; Kubota, 2004).

A Figura 20(B) apresenta um ciclo da VC para o par do sistema GF e GF\*. No GF são observadas ondas anódicas e catódicas, A<sub>1</sub> e C<sub>1</sub>, referente aos picos 0,65 V e 0,30 V, respectivamente, enquanto que o GF\* apresenta um par redox A<sub>1</sub>\*/C<sub>1</sub>\* com os mesmos potenciais de oxidação e redução observados para GF (A<sub>1</sub>\* = 0,65 V e C<sub>1</sub>\* = 0,30 V), indicando ausência de modificação de superfície, após o tratamento térmico com HCl. No entanto, o tratamento com HCl e calor provoca a aparição de um pico anódico adicional A<sub>0</sub>\* em 0,17 V. Provavelmente esse pico corresponde à oxidação dos grupos hidroquinonas (Equação (3)), devido à decomposição térmica da lactona e dos grupos de superfície ácidos (Equação (4) e (5)). Essa tendência é contrária à observada para os eletrodos GA, uma vez que o tratamento ácido e térmico promove o desaparecimento do pico de oxidação correspondente. Quando os resultados da titulação Boehm são comparados com a VC para o número de grupos básicos de GF e GF\*, verifica-se que os picos A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub> do par redox observados para a superfície dos eletrodos GF podem ser associados aos grupos básicos.

E possível estimar a quantidade das espécies ( $nN$ ) através da lei de Faraday em conjunto com os valores das respectivas cargas anódicas Q<sub>a</sub> (obtidas a partir das Figuras 20A e 20B) ver Tabela 12. Da análise dos valores de  $nN$  para o sistema GA e GA\*, observa-se uma mesma tendência dos grupos superficiais serem superiores para o caso do material não tratado. No entanto, no GF o tratamento parece favorecer a formação de grupos básicos de natureza química distinta, uma vez que são observadas ondas em regiões de potencial distintas. Os valores estimados por voltametria não foram comparados quantitativamente aos

## Resultados e Discussão

obtidos por titulação Boehm, já que o número de elétrons envolvidos nos respectivos processos anódicos, não foram determinados.

**Tabela 12:** valores de  $Q_a$  estimados a partir dos voltamogramas da Figura 20(A) e 20(B), juntamente a quantidade de grupos funcionais de determinados por uso da lei de Faraday.

Tipo de Material	$Q_a$ (C)	$nN$ ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ )*
<b>GA<sup>*a</sup></b>	0,020	0,018
<b>GA<sup>b</sup></b>	0,059	0,051
<b>GF<sup>*a</sup></b>	0,011 (0,003)	0,019 (0,010)
<b>GF<sup>a</sup></b>	0,001	0,003

Fonte: A autora, 2017.

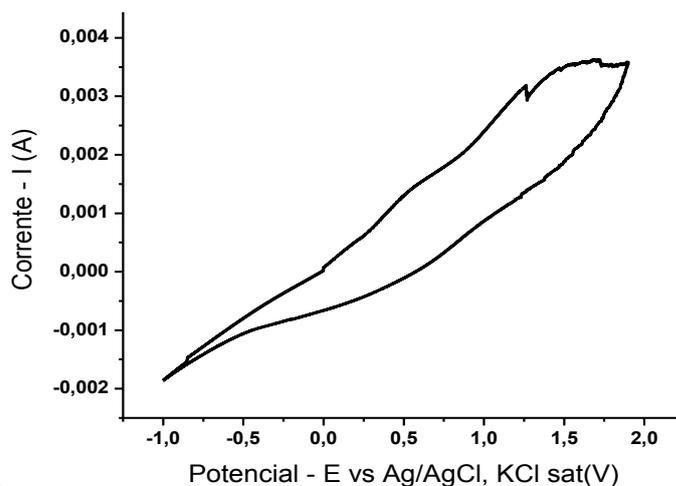
\*valores estimados a partir das áreas superficiais através das integrações das ondas <sup>a</sup>A<sub>2</sub> e <sup>b</sup>A<sub>1</sub> para os respectivos voltamogramas.

\*Valores entre parênteses se referem ao ombro observado no sistema.

Como mencionado acima, também foi realizada a caracterização eletroquímica da superfície dos eletrodos de grafite em meio básico (NaOH 0,1 M), para todos os sistemas nas regiões anódicas (0,0-1,0 V) e catódicas (-2,0-0,0 V), no entanto processos anódicos não foram observados, como visto na Figura 21. Diante do comportamento semelhante para todos os materiais estudados, e como o desempenho dos materiais em solução alcalina mostraram-se inativos nesse meio, para regiões positivas e negativas de potencial, se assemelhando com o comportamento obtido por Dekanski *et al.*, 2001, foi representado como ilustração apenas o sistema GA na Figura 21.

## Resultados e Discussão

**Figura 21:** Voltamograma cíclico em eletrólito de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Condição experimental:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



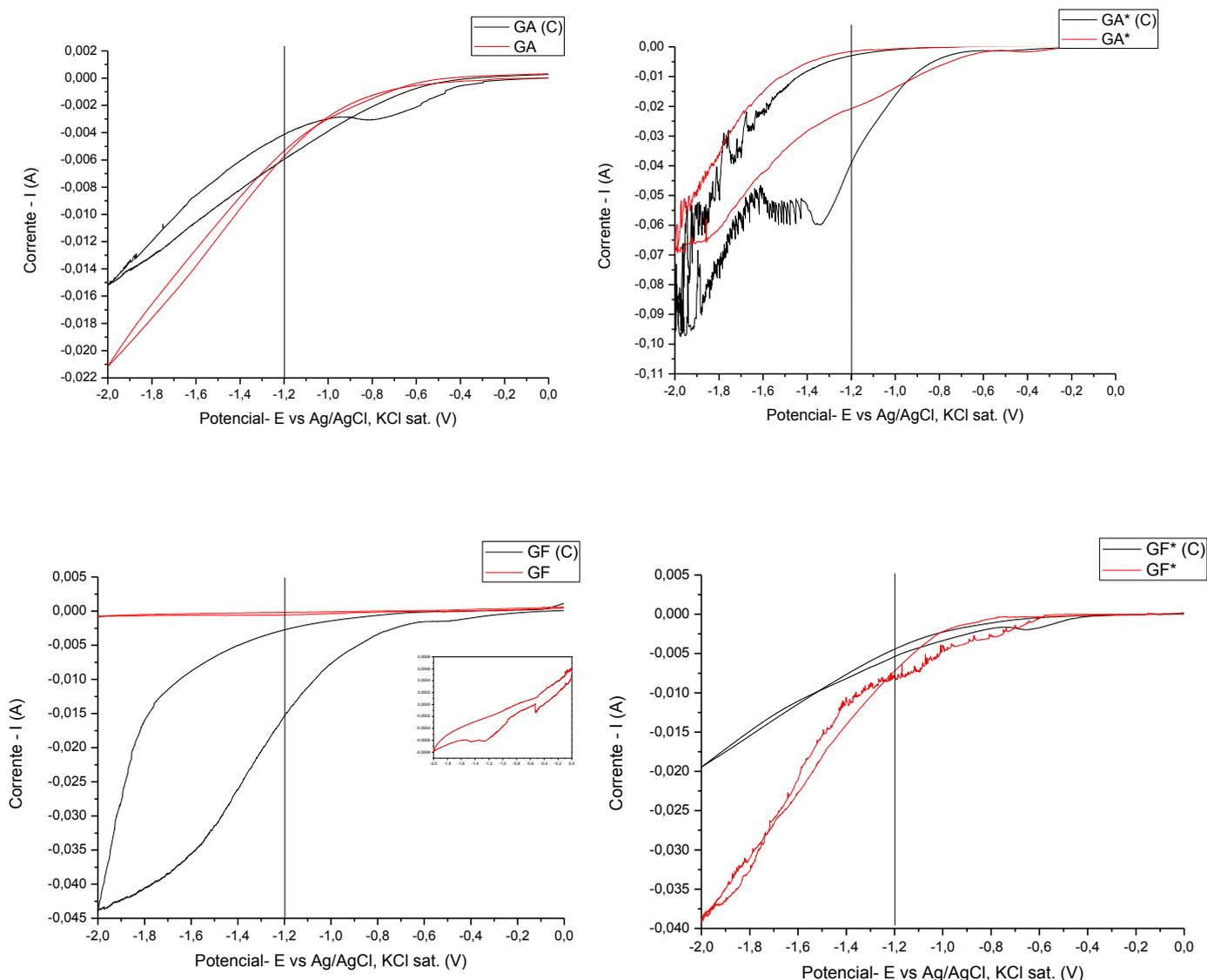
Fonte: A autora, 2017.

Portanto, as análises eletroquímicas do GA e do GF indicam uma composição diferente dos GFSs presentes nas superfícies de cada grafite, antes e depois do tratamento com HCl/ calor. O GA mostra uma pequena quantidade grupos funcionais de superfície que podem ser associados a grupos hidroquinonas e básicos, que são suprimidos após o tratamento ácido e térmico, enquanto que os grupos carbonila permanece inalterado. Por outro lado, a amostra do GF apresenta uma grande quantidade de grupos ácidos, que não são detectados por experimentos de voltametrias cíclicas, no entanto foram identificados pela titulação Boehm.

Na Figura 22 estão apresentados os voltamogramas dos grafites nas condições experimentais das eletrólises realizadas no planejamento fatorial<sup>23</sup>. A representação para GA(C), GF(C), GA\*(C) e GF\*(C), indica que os eletrodos foram Compactados, enquanto que a ausência da (C), indica a não compactação dos eletrodos.

## Resultados e Discussão

**Figura 22:** Perfil voltamétrico dos sistemas com o brometo de benzila em meio KBr. Condição experimental:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: A autora, 2017.

Analisando os voltamogramas de todos os materiais gráfiticos estudados verifica-se que com exceção do GF(C) as correntes mais intensas são para os sistemas tratados, implicando em um aumento do consumo do reagente e/ou do número de elétrons envolvidos durante o processo de eletrorredução (mecanismo envolvido). O perfil voltamétrico é fortemente influenciado pelo tratamento da superfície, uma vez o planejamento fatorial  $2^3$  fornece tal informação nas respostas eletroquímicas de formação do DFE, bem como, o comportamentos entre os sistemas  $\text{GA}^*$  e  $\text{GA}^*(\text{C})$  se assemelham ao GF e GF(C) e GA e GA(C) ao  $\text{GF}^*$  e  $\text{GF}^*(\text{C})$  quanto as análises de superfície. É interessante observar que os perfis voltamétricos equivalentes correspondem aos grafites com melhores

## Resultados e Discussão

---

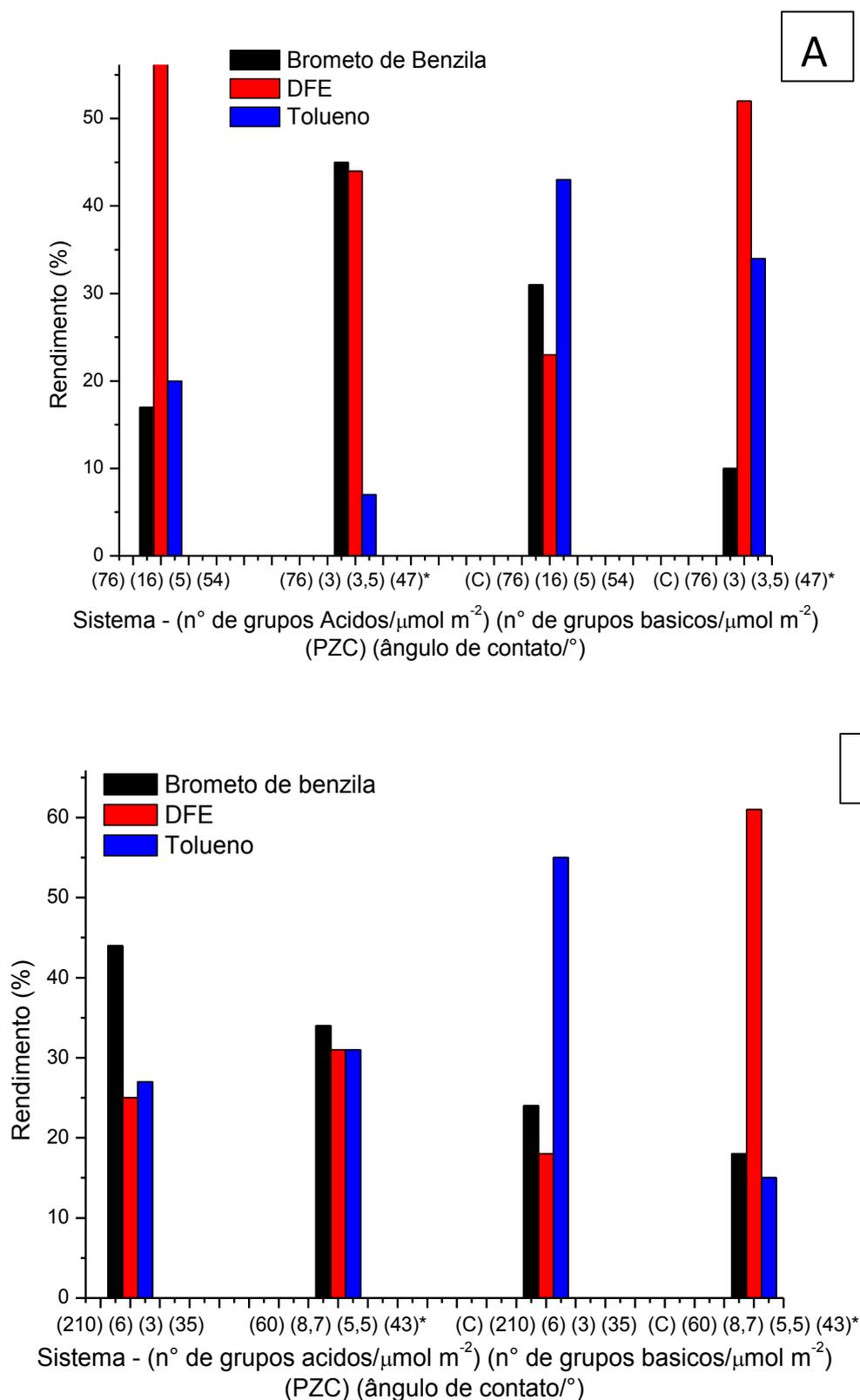
rendimentos, levando a consideração de que os mecanismos envolvidos são equivalentes também.

Os grupos funcionais de superfície existentes em ambos os materiais são responsáveis por alterar e direcionar a seletividade na reação de eletrorredução do brometo de benzila. Assim como, a hidrofobicidade dos respectivos materiais, dadas as tendências observadas para os sistemas GA/GA\* são completamente distintas em comportamento que o sistema GF/GF\* e demonstram que os eletrodos com maior hidrofobicidade apresentam melhores respostas para a formação do DFE. Na Figura 23, estão apresentados os rendimentos em termos das variáveis estudadas- número de grupos ácidos, número de grupos básicos, valores de PCZ e ângulo de contato. As Figuras 23(A) e 23(B), apresentam os resultados para os distintos materiais GA e GF, respectivamente, conforme efeitos estudados. A visualização dos parâmetros no gráfico facilita o entendimento do comportamento inverso observado para os materiais GA e GF. Isto é, devido a origem do material (GA/GF) e os diferentes grupos de superfície presentes, mesmo que em pequenas quantidades, respostas distintas para a reação de eletrorredução foram observadas. O material GA não compactado é mais seletivo para DFE, enquanto que o GF favorece a mistura de produtos. Os sistemas GA(C) e GF(C), apresentaram comportamentos semelhantes nos rendimentos, no entanto, com seletividade para a formação de tolueno. O sistema GA, responsável pela seletividade para o DFE tem o caráter mais hidrofóbico e o tratamento, mantém a tendência de formação do DFE, mas o consumo do reagente diminui. Entre os parâmetros analisados, é a diminuição do PCZ que altera no material, e conseqüentemente tem influência direta na redução do consumo do reagente. Uma outra possibilidade é a mudança de carga de superfície ter influência sobre a velocidade de reação. No caso do GF, a carga superficial em conjunto com os grupos ácidos é dominante sobre a natureza do produto e, portanto as sucessivas modificações. A hidrofobicidade, o estudo de grupos ácidos e básicos e a determinação do PCZ mostraram esse comportamento inverso que também se evidencia nos resultados do rendimento para a eletrolise.

No entanto, fica evidente que o tratamento promove uma melhor resposta para o DFE essa ativação (HCl e calor) é contribuição significativa para o favorecimento da reação de transferência de 1-elétron em todos os materiais estudados. Da mesma forma que a compactação exclusivamente, é seletiva para a reação de transferência de 2-elétrons (tolueno). A seletividade do eletrodo pode ser atribuída a presença dos grupos funcionais de superfície nos materiais investigados, podendo esta relacionada aos grupos hidroquinonas, latonas, carbonilas e carboxilas, como destacados acima.

## Resultados e Discussão

**Figura 23:** Rendimentos em termo de grupos ácidos, básicos, PCZ e ângulo de contato para os diferentes sistemas estudados (A) GA e (B) GF. (C) equivale a sistemas compactados e \* representa material com tratamento.



Fonte: A autora, 2017.

### 5.2 Estudo preliminar do comportamento de eletrodos de grafite preparados com nanotubos de carbono comercial

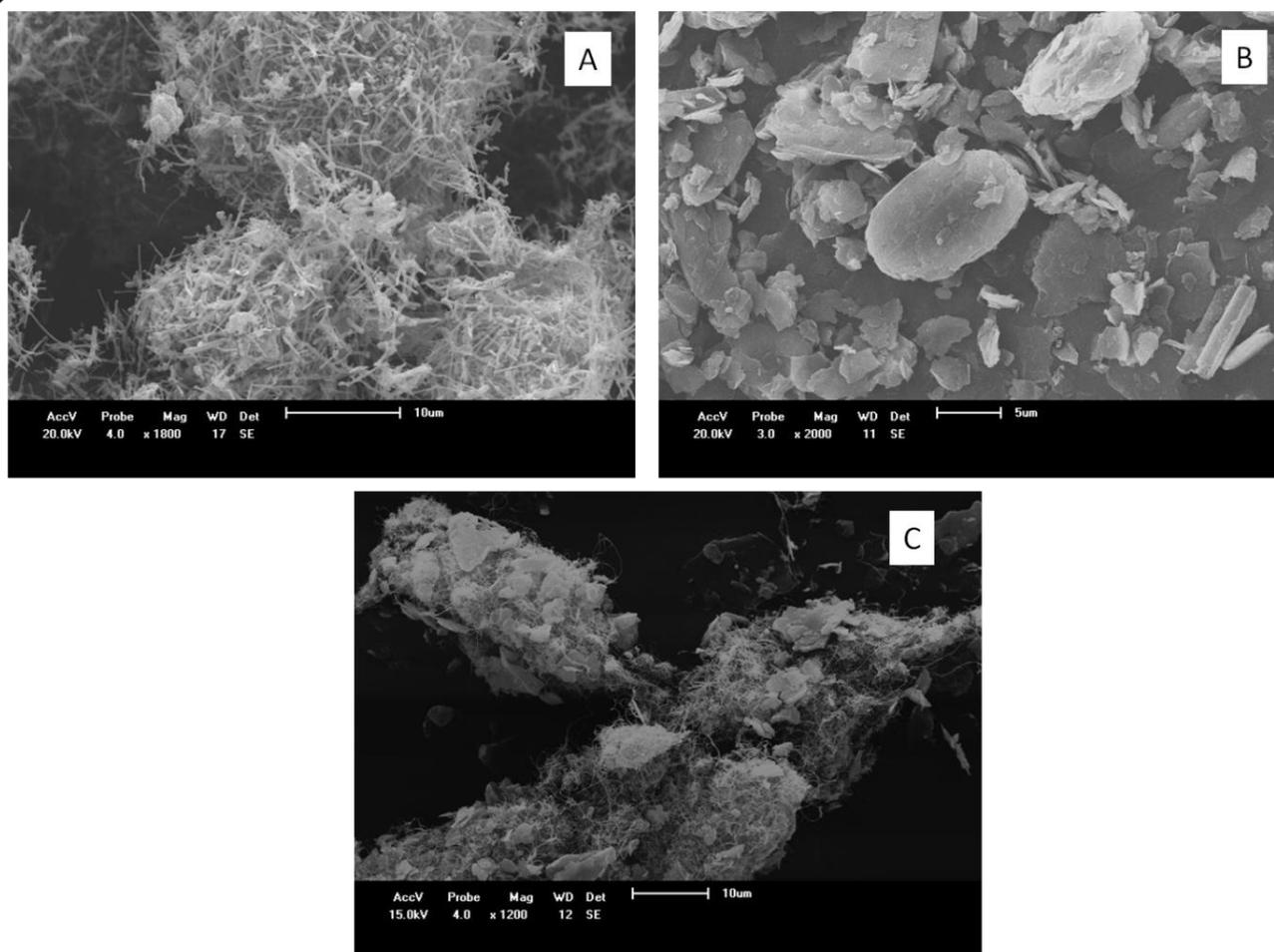
Outras formas de eletrodos de carbono foram investigadas para ajudar na elucidação das propriedades catalíticas na eletrorredução do brometo de benzila. O eletrodo investigado foi preparado a partir da mistura de CNT com grafite comercial em diferentes proporções de massa como apresentados a seguir.

#### 5.2.1 Efeito eletrocatalítico de misturas de CNT/GA

Neste estudo foi investigado o comportamento de diferentes proporções de massa de CNT/GA na reação teste de homoacoplamento do brometo de benzila. A Figura 24 mostra as imagens de MEV do CNT, grafite GA e mistura de CNT/GA. Observou-se que as micrografias dos materiais estão de acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante. A maior parte do pó de CNT está na forma de aglomerados globulares, (Figura 24(A)); os flocos GA apresentam uma distribuição de tamanho relativamente grande como mostrado na Figura 24(B). A Figura 24(C) mostra que a dispersão dos materiais é relativamente eficaz, apesar das limitações da mistura mecânica que pode favorecer alguns agrupamentos. A mistura não alterou o tamanho e a forma dos materiais. Outro ponto é que a homogeneização de misturas ocorre irregularmente, com agregações pontuais que são melhores visualizadas com o aumento da proporção de nanotubo de carbono na mistura. Além do MEV foram realizadas análises por EDS e os resultados obtidos não apresentaram nenhum indício da presença de impurezas metálicas nos materiais investigados.

## Resultados e Discussão

**Figura 24:** Imagens de MEV de (A) CNT puro, com 1800x magnificação, (B) GA puro, com 2000x magnificação e (C) mistura mecânica CNT/GA 3:7, com 1200x magnificação.



Fonte: A autora, 2017.

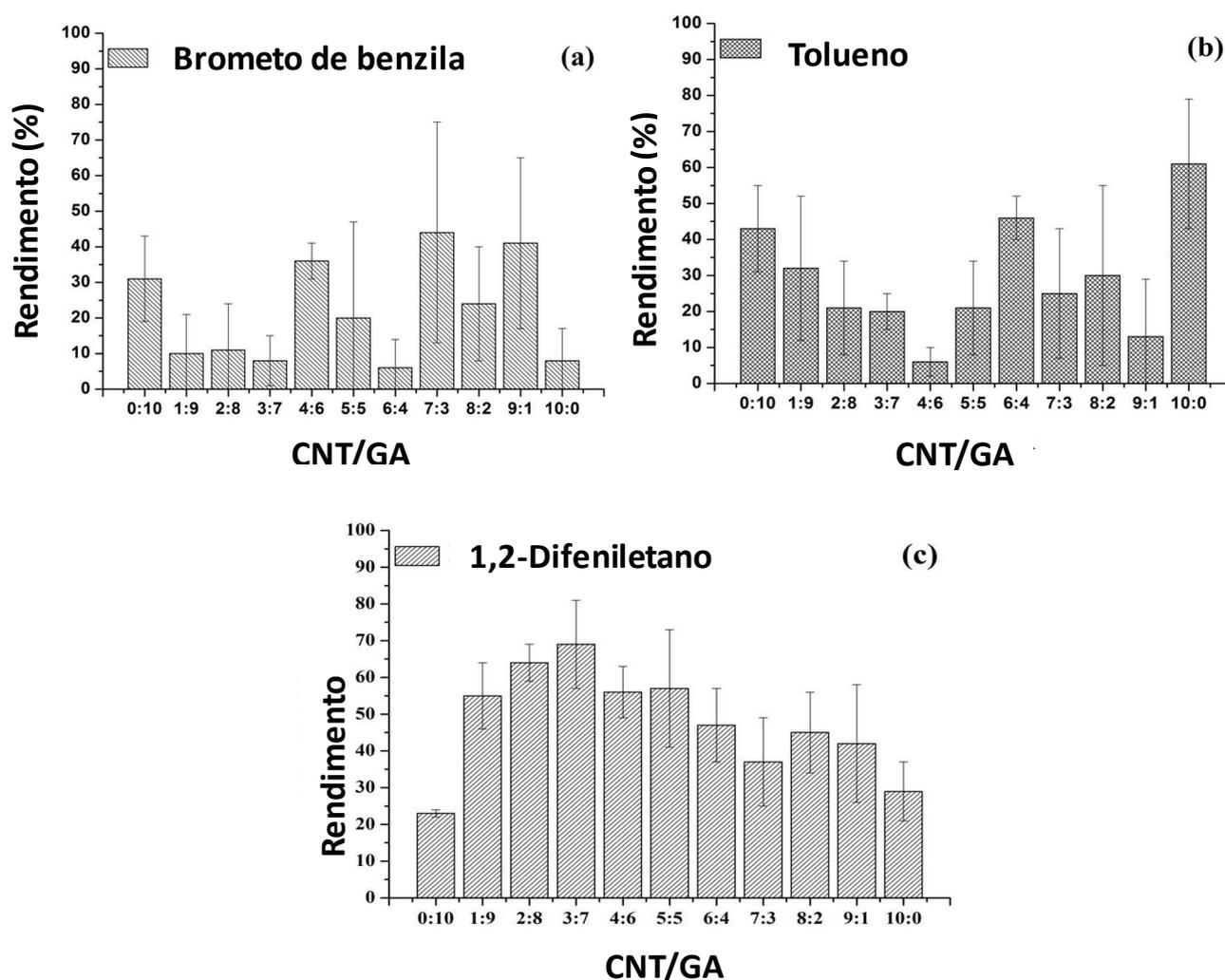
Os resultados obtidos nas eletrólises são mostrados na Figura 25 e apresentam o consumo do brometo de benzila (Figura 25(A)), a formação de tolueno (Figura 25(B)) e a formação do DFE (Figura 25(C)) para as diferentes composições do eletrodo de trabalho. A primeira entrada (00:10) refere-se ao grafite puro e a última (10:0) ao CNT puro. Uma melhoria na eficiência de conversão é observada quando se muda de grafite para CNT, Figura 25(A). A formação de tolueno, processo de 2-elétrons, parece ser favorecida quando se utiliza os materiais puros. Este comportamento normalmente aparece em situações de menos resistência elétrica (Marinho *et al.*, 2012). Tem sido relatado que a condutividade do CNT ( $10^6$ - $10^7$  S  $m^{-1}$ ) diminui rapidamente com a compactação, como consequência da fragmentação e da densidade do aglomerado. Esta condutividade pode cair para  $10^2$  S  $m^{-1}$ . Este, por sua vez, aumenta a resistência de contato, como observado por Marinho *et al.*

## Resultados e Discussão

(2012). A combinação de CNT e pó de grafite favorecem a formação de DFE, mesmo quando uma pequena fração do componente menor, neste caso o CNT, provoca o aumento do rendimento significativamente. Todas as composições testadas apresentaram rendimentos mais elevados do que qualquer material puro. O rendimento máximo foi obtido quando se utiliza a composição 3:7 (69%).

Sabe-se que nos estudos com eletrodo de grafite do tipo GA, o planejamento fatorial  $2^3$  apresentou a condição de compactação a uma pressão de  $7,62 \text{ kgf cm}^{-2}$ , como o pior sistema para a obtenção de DFE, isto é, a compactação contribui na formação do tolueno. Neste caso, a seletividade pode ser melhorada quando a mistura mecânica com nanotubos de carbono é realizada.

**Figura 25:** Gráfico de barras representando: (A) o consumo de brometo de benzila e os rendimentos de formação de (B) tolueno e (C) DFE em função da composição do eletrodo de trabalho.



Fonte: A autora, 2017.

## Resultados e Discussão

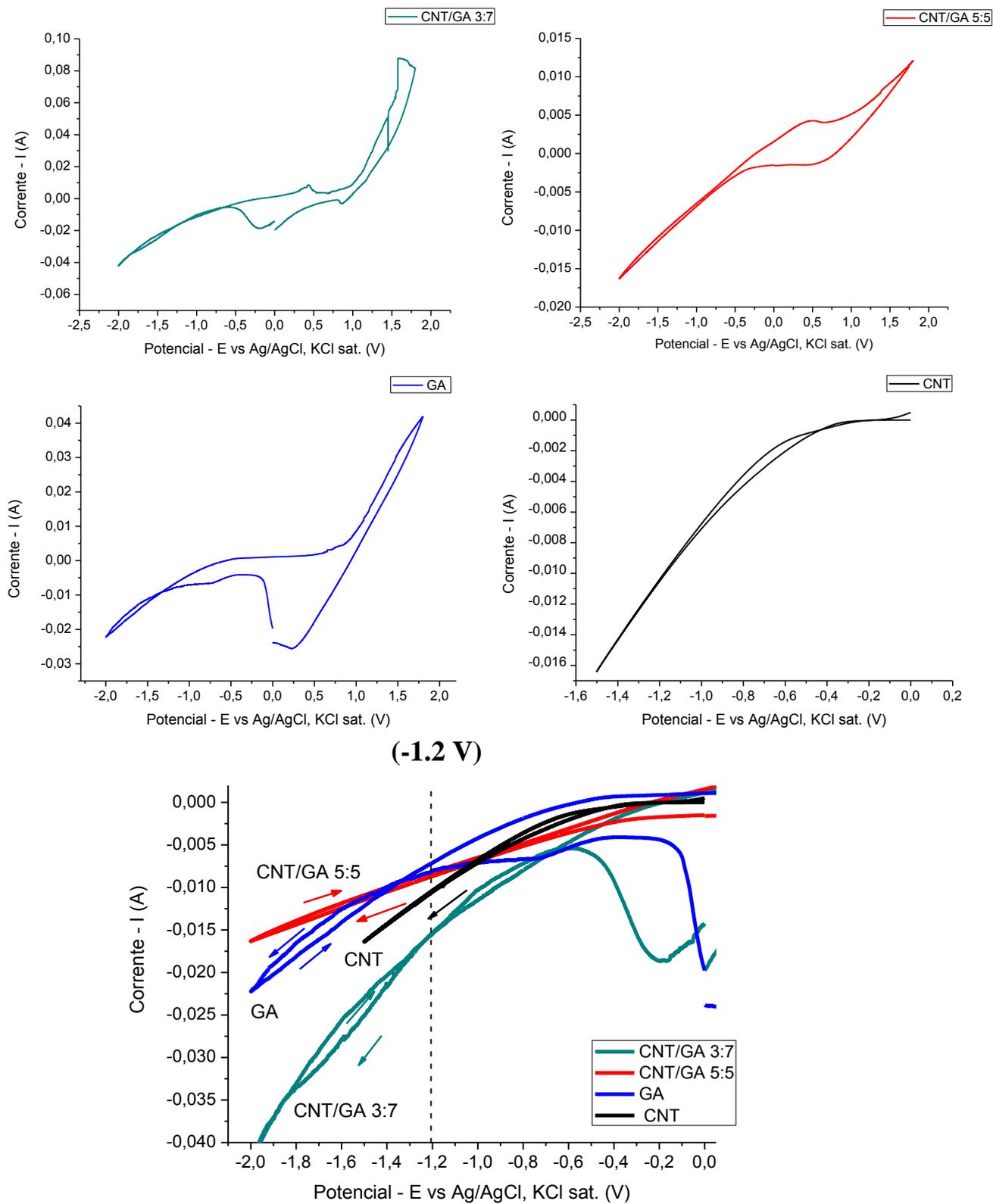
---

O acréscimo do nanotubo de carbono no sistema provocou um aumento na área superficial específica e principalmente na hidrofobicidade do eletrodo, tornando-o mais seletivo na eletrorredução. É sabido que os CNT apresentam elevada área superficial (Ferreira; Rangel, 2009), são hidrofóbicos e oleofílicos (Sethi *et al.*, 2008; Lee; Baik, 2010). No entanto, os resultados do rendimento mostram que o efeito sinérgico entre o CNT e o grafite não está relacionado com o aumento da área superficial, uma vez que, o nanotubo de carbono puro apresenta maior área superficial e sua resposta não é a mais favorecida. A medida da área superficial foi determinada para a combinação com melhor rendimento para o DFE na proporção 3:7 (11,6 m<sup>2</sup> g) e para os materiais puros GA (11,7 m<sup>2</sup> g) e CNT (13,3 m<sup>2</sup> g). Estes resultados mostraram que as áreas dos materiais são semelhantes, com predominância da área do grafite na mistura mecânica. Isto ocorre por que no grafite encontra-se em maior proporção. Assim, o efeito da área superficial não é suficiente para explicar o comportamento do sistema.

Na Figura 26 são apresentados os resultados de voltametria cíclica para o grafite puro, CNT puro, 3:7 CNT/GA e 5:5 CNT/GA. O perfil VC 3:7 CNT/GA é semelhante ao grafite. Contudo há diferenças na corrente (mais intensa como o CNT puro) e no processo de formação das ondas, pois os maiores rendimentos foram observados para os processos com potencial menos negativos (região -0,25 V a 0,5 V). À medida que a quantidade de CNT aumenta, o comportamento voltamétrico se assemelha ao do CNT puro, com o processo catódico deslocado para potenciais mais positivos. O 3:7 apresenta também um efeito de sobretensão e o processo catódico começa a um potencial mais negativo (Siswana *et al.*, 2006; Moghaddam *et al.*, 2007).

## Resultados e Discussão

**Figura 26:** Voltametrias cíclicas das amostras de grafite, CNT e misturas 3:7 e 5:5 CNT/GA na presença do Brometo de benzila. Condição experimental:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: A autora, 2017.

## Resultados e Discussão

---

Combinando as informações das eletrólises, que levantar a hipótese de que a mistura dos dois materiais desloca o potencial de redução a uma região de síntese "ideal", que favorece a formação DFE (via 1-elétrons, potencial fixo em torno de -1,2 V). O efeito de sobretensão pode ser ligado a um número de causas, tais como a interação de grupos funcionais de superfície (Li *et al.*, 2012), o aumento da área do eletrodo provocando a diminuição da eficiência do empacotamento (Moghaddam *et al.*, 2007), a queda geral da condutividade (Moghaddam *et al.*, 2007).

## Considerações Finais

---

### 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram estudadas as propriedades físico-químicas dos diferentes eletrodos de trabalho (GA, GA\*, GF e GF\*) na eletrorredução do brometo de benzila. A reação modelo procede via 1 e 2 elétrons fornecendo o (1,2- difeniletano) DFE e o tolueno, respectivamente. O favorecimento da reação para o processo de interesse (1-elétron - DFE) procede de acordo com o ambiente do sistema eletroquímico trabalhado. Parâmetros como: (i) natureza do material, (ii) tratamento (ácido + calor) e (iii) compactação, conduziram a investigação para o uso de planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. A resposta do planejamento direcionou a hipóteses que foram investigadas.

Diante disto, o efeito do tratamento ácido foi observado como contribuição significativa para a formação do DFE, enquanto que, a combinação do tratamento e a compactação favoreceram a reação de transferência de 1 elétron mostrando que esse efeito independe do material usado. O tratamento provoca mudanças na química superficial dos grafites, as alterações são observadas tanto para os grupos ácidos como para os grupos básicos. Porém, os resultados das voltametrias cíclicas indicam relação com os grupos básicos. O tratamento ainda apresentou efeito na hidrofobicidade dos grafites, com maiores rendimentos para o eletrodo mais hidrofóbica (exceto GA(C)).

Assim, a manipulação de alguns parâmetros, como o tratamento e compactação, contribuiram para uma melhor resposta eletroquímica e demonstraram que a presença dos grupos funcionais de superfície, sejam eles fenólicos, carbonílicos ou carboxílicos, podem fornecer seletividade para reações modelo na eletroquímica.

O efeito catalítico do eletrodo de CNT no estudo preliminar foi investigado. Diferentes proporções de nanotubos de carbono de múltiplas paredes com o grafite GA (m/m)(g) foram utilizadas nas eletrólises com o brometo de benzila, reação teste. Rendimento elevado (69%) foi obtido para a mistura 3:7 CNT/GA. Combinações de efeitos oriundos do grafite e do nanotubo devem ser responsáveis por esses resultados. Grupos de superfície, por exemplo, devem desempenhar um papel importante tanto na interação entre os componentes como no efeito sobre a reação. Estudos adicionais, obviamente, se fazem necessários para um melhor entendimento do sistema.

## Perspectivas

---

### 7 PERSPECTIVAS

❖ Entre as várias perspectivas para extensão do trabalho, pode-se destacar:

Caracterizações adicionais/repetições (TGA, XPS, IR/Raman, entre outros).

TGA com rampa mais lenta e atm inerte, para elucidar os tipos e quantidades de grupos funcionais.

Caracterizações de grupos funcionais (Boehm, DRIFT, entre outros).

Modificação da superfície dos materiais com grupos funcionais específicos

Controle da inclusão de grupos funcionais em grafites “limpos” (mais grupos ácidos ou básicos). Verificar como o desempenho correlaciona com o modelo proposto aqui.

Controle da hidrofobicidade através da inclusão de grupos específicos, ou da purificação dos materiais estudados.

Formulações adicionais: outro(s) grafite(s) com CNTs. Obtenção de correlações. Comparar com os estudos GA/GF.

Aplicação dos materiais como eletrodo em outras reações de interesse.

## Referências Bibliográficas

---

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIK M.; MATTEVI C.; GONG C.; LEE G.; CHO K.; CHHOWALLA M.; CHAVAL I.J. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 10, p. 5861 – 5868, 2010.

Adaptada de <http://phys.org/news/2012-04-carbon-nanotubes-weird-world-remote.html>. Acesso em dezembro de 2016.

AJAYAN, P.M.; Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews.**, v.99, n.7, p.1787 – 1800, 1999.

AREIAS, M. C.C.; BIEBER, L. W.; NAVARRO, M.; DINIZ, F. B. Metal-free electrochemical Reformatsky reaction in water: further evidence for a radical mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry.**v.558. p.125 – 130, 2003.

AREIAS, M. C.C.; NAVARRO, M.; BIEBER, L. W.; DINIZ, F. B.; LEON EL, E.; CACHET-VIVIER, C.; NEDELE, J.; A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**,v.53, p.6477–6483, 2008.

BAIZER, M. M. E CHRUMA, J. L.; Electrolytic reductive coupling. XXI. Reduction of organic halides in the presence of electrophiles. **Journal Organic Chemistry.** v. 37, n. 12, p.1951 – 1960, 1972.

BALANDIN, A.A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Lett.**, v.8, n.902, 2008.

BANDOSZ, T. J. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation.** New York: ELSEVIER, 2006. Cap. 4, p. 159.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, New York, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, ed. Bookman; 4º Ed., Porto Alegre, 2010.

BINIÁK S.; SWIATKOWSKI A.; PAKUTA M.; SANKOWSKA M.; KUSMIEREK K; TRYKOWSKI G. Cyclic voltammetric and FTIR studies of

## Referências Bibliográficas

---

- powdered carbon electrodes in the electrosorption of 4-chlorophenols from aqueous electrolytes. **Carbon**, v.51, p. 301-312, 2013
- BINIÁK, S.; PAKULA, M.; SWIATKOWSKI, A. Influence of surface chemical structure of active carbon on its electrochemical behaviour in the presence of silver, **J. Appl. Electrochem.**, v.29, p. 481– 487, 1999.
- BLEDA-MARTINEZ, M.J.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; MORALLÓN E.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. **Carbon**, v.44, p. 2642 – 2651, 2006.
- BLURTON. K.F. An electrochemical investigation of graphite surfaces. **Electrochimica Acta**. v.18, p. 869 – 875, 1973.
- BOEHM H. P. World of Carbon, Ch. Carbon surface chemistry, Graphite and Precursors. **Gordon and Breach Science Publishers**, London, v.1, 2001, p.141– 178.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface-chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v.32, n.5, p.759 – 69, 1994.
- BONARD, J.M.; KIND, H.; STOCKLI, T.; NILSSON, L.O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. **Solid State Electron**. v.45, p.893–914, 2001.
- BREWSTER, D. **Memoirs of the Life, Writings, and Discoveries of Sir Isaac Newton**, v.2, ed. Elibron Classics, Edimburgo, 2001.
- BROWNSON, D.A.C.; SMITH, G.C.; BANKS, C.E. Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis **Royal society open science** v.4, n.171128, 2017.
- BUAN M.E.M.; NAVANEETHAN M.; WALMSLEY J.C.; CHEN D.; RONNING, M. Nitrogen-doped carbon nanofibers on expanded graphite as oxygen reduction electrocatalysts. **Carbon**, v. 101, p. 191 – 202, 2016.
- BURGESS, R.; BUONO, C.; DAVIES, P.R.; DAVIES, R.J.; LEGGE, T.; LAI, A.; LEWIS, R.; MORGAN, D.J.; ROBINSON, N.; WILLOCK, D.J. The functionalization of graphite surfaces with nitric acid: identification of functional groups and their effects on gold deposition, **J. Catal.**, v.323, p. 10–18, 2015.

## Referências Bibliográficas

---

- CARIDADE, C. I. M. G. B.; **Electrodos de filmes de carbono: Caracterização e aplicação em sensores e biossensores electroquímicos**. Dissertação de mestrado Departamento de Química, Coimbra-Portugal, Universidade de Coimbra 2008.
- CEROVIC, L. J. C.; MILONJIC, S. K.; TODOROVIC, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.297, p.1–6, 2007.
- CHEN J.P.; WU S. Acid/base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. **Langmuir**, v.20, p. 2233–2242, 2004.
- CHUNG, D. D. L. Review Graphite. **Journal of materials science**, v.37, p.1475 – 1489, 2002.
- DEKANSKI, A.; STEVANOVIC, J.; STEVANOVIC, R.; NIKOLIC, B. Z.; JOVANOVIC, V.M. Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation. **Carbon**, v.39, p. 1195–1205, 2001.
- DEPREZ, N.; MCLACHLAN, D. S. The analysis of the electrical conductivity of graphite powders during compaction. **Journal of Physics D: Applied Physics**.v.21, p.101 – 107, 1988.
- DICKS, A.L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p.128 – 141, 2006.
- DONNET C.; ERDEMIR A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamental and Applications**. New York: SPRINGER, 2008.
- DRESSELHAUS, M. S.; Future directions in carbon science. Annual Review of Materials Science. **Materials Research**. v. 27, p.1 – 34, 1997.
- DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes**, San Diego: ELSEVIER, ch. 2, 1995, p. 12–49.
- DU, C.S.; PAN, N. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition, **Nanotechnology**, v.17, p.5314–5318, 2006.

## Referências Bibliográficas

---

- DUCHEYNE, P.; HEALY, K.; HUTMACHER, D. E.; GRAINGER, D. W.; KIRKPATRICK, C. J. **Comprehensive Biomaterials**, 1. ed., v. 1, ch. 1, 2011, p.109–126.
- FABRE, B.; SAMORÌ, C.; BIANCO, A. Immobilization of double functionalized carbon nanotubes on glassy carbon electrodes for the electrochemical sensing of the biotin–avidin affinity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.665, p.90–94, 2012.
- FALCAO, E.H.L.; WUDL, F. Carbon allotropes : beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, p. 524–531, 2007.
- FEI, S.; CHEN, J.; YAO, S.; DENG, G.; NIE, L.; KUANG, Y. Electroreduction of  $\alpha$ -glucose on CNT/graphite electrode modified by Zn and Zn–Fe alloy. **Journal Solid State Electrochemistry**, v.9, p.498–503, 2005.
- FERNANDES, F. M.; **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. Dissertação Mestrado em Ciências, São Paulo: Brasil, Instituto de Física, 81p., Universidade de São Paulo, 2008.
- FERRARI A.C.; ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbono. **Physical Review B**. v.61, p.14095, 1999.
- FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon, **Phys. Rev.B**, v. 64, n. 075414, 2001.
- FERREIRA H.S.; RANGEL M.C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, p. 1860 – 1870, 2009.
- FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; ÓRFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons, **Carbon**, v.37, p. 1379 – 1389, 1999.
- GAN, T.; HU, C.; SUN, Z.; HU, S. Facile Synthesis of Water-Soluble Fullerene–graphene Oxide Composites for Electrodeposition of Phosphotungstic Acid-Based Electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v.111, p. 738 – 745, 2013.
- GERALDO, D. A.; TOGO, C. A.; LIMSON, J.; NYOKONG, T. Electrooxidation of hydrazine catalyzed by non covalently functionalized single-walled carbon nanotubes with CoPc. **Electrochimica Acta**, v.53, p. 8051–8057, 2008.

## Referências Bibliográficas

---

- GOERTZEN, S. L.; THERIAULT, K. D.; OICKLE, A. M.; TARASUK, A. C.; ANDREAS, H. A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v.48, p. 1252–1261, 2010.
- GOYAL, R. N. e BISHNOI, S.; Effect of single walled carbon nanotube–cetyltrimethyl ammonium bromide nanocomposite film modified pyrolytic graphite on the determination of betamethasone in human urine. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.77, p.200 – 205, 2010.
- GOYAL, R. N.; BISHNOI, S. Surface modification in electroanalysis: Past, present and future. **Indian Journal of Chemistry**. v.51A, p.205–225, 2012.
- HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v.27 n.6, p.986 – 992, 2004.
- HIURA, H.; EBBESEN, T.W.; TANIGAKI, K.; Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. **Advanced Materials**, v.7, p.275, 1995.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v.363, p.603–605, 1993.
- ISSE A.A.; DE GIUSTI A.; GENNARO A. One-versus two-electron reaction pathways in the electrocatalytic reduction of benzyl bromide at silver cathodes. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 7735–7739, 2006b.
- ISSE A.A.; DE GIUSTI A.; GENNARO A.; FALCIOLA L.; MUSSINI P.R. Electrochemical reduction of benzyl halides at a silver electrode. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 4956 – 4964, 2006a.
- ITAMI, K. Molecular catalysis for fullerene functionalization. **The Chemical Record**, v.11, p. 226 – 235, 2011.
- IWASHITA, N.; INAGAKI, M.; Relations between structural parameters obtained by X-ray powder diffraction of various carbon materials, **Carbon**, v.31, p.1107 – 1113, 1993.
- JARIWALA, D.; SANGWAN, V.K.; LAUHON, L.J.; MARKS, T.J.; HERSAM, M.C. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing†, **Chem. Soc. Rev.**, v.42, p.2824, 2013.

## Referências Bibliográficas

---

- JI C.; PETERS D.G. Electrochemical reduction of benzyl iodide, benzal bromide, and benzalchlorobromide at carbon cathodes in the presence of nitric oxide in acetonitrile. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 516, p. 39 – 49, 2001.
- JiJiang. X.; Lou, S.; Chen, D.; Shen, J.; Han, W.; Sun, X.; Li, J.; Wang, L. Fabrication of polyaniline/graphene oxide composite for graphite felt electrode modification and its performance in the bioelectrochemical system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 744, p. 95 – 100, 2015.
- JONG, K. P. de; GEUS, J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. **Catalysis Reviews - Science & Engineering**, v.42, p.481–510, 2001.
- JORIO, A.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**, Weinheim, Wiley-VHC, p. 73–91, 2011.
- KAMALI, A. R.; SCHWANDT, C.; FRAY, D. J.; Effect of the graphite electrode material on the characteristics of molten salt electrolytically produced carbon nanomaterials. **Materials characterization**, v.62, p.987 – 994, 2011.
- KIM, D.-H.; SIM, H.-S.; CHANG, K. J.; Electronic and transport properties of single-wall carbon nanotubes encapsulating fullerene-based structures. **Physical review B**, v.64, p.115409, 2001.
- KROTO H.W.; HEATH J.R.; O'BRIEN S.C.; CURL R.F.; e SMALLEY R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v.318, p.162 – 163, 1985.
- LEE, C.; BAIK, S. Vertically-aligned carbon nano-tube membranefilters with superhydrophobicity and superoleophilicity. **Carbon**. v.48, n.8, p. 2192 – 2197, 2010.
- LEE, K-W.; PICKETT, W.E. Superconductivity in Boron-Doped Diamond, **Physical Review Letters**, V.93, n. 23, p. 237003-1 – 237003-4, 2004.
- LEON Y LEON C.A.; SOLAR J.M.; CALEMA V.; RADOVIC L.R. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. **Carbon**, v. 30, n. 5, p. 797 – 811, 1992.
- LITTLE, R.D.; MOELLER, K.D. Organic electrochemistry as a tool for synthesis, **Electrochem. Soc. Interface** v. 11, n. 36, 2002.

## Referências Bibliográficas

---

- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**, 3. ed. Kluwer - USA, 1991.
- LUND, H. e BAIZER, M. M.; **Organic Electrochemistry an Introduction and a Guide**; 4<sup>o</sup> Ed. New York-USA, Marcel Dekker, 2001.
- LUND, H. **Practical problems in electrolysis**, in: H. Lund, O. Hammerich (Eds.), *Organic Electrochemistry*, Fourth edition, Marcel Dekker, New York, Ch. 5, 2001, p. 223.
- MARINHO, B.; GHISLANDI, M.; TKALYA, E.; KONING, C. E.; de WITH, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder Technology**, v.221, p.351–358, 2012.
- MARINKOVIC, S.; SUZnjeVIC, C.; DJORDJEVIC, M. Pressure dependence of the electrical resistivity of graphite powder and its mixtures. **Physica Status Solidi (a)**, v.4, p.743 – 754, 1971.
- MASHESTER, A.T.; ABIMAN, P.; WILDGOOSE, G.G.; WONG, E.; XIAO, L.; REES, N.V.; TAYLOR, R.; ATTARD, G. A.; GARY, A.; BARON, R.; CROSSLEY, A.; JONES, J. H.; COMPTON, R. G. Investigating the reactive sites and the anomalously large changes in surface pKa values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies. **Journal Material Chemistry**, v.17, 2616 – 2626, 2007.
- MATTSON, J. S.; MARK, H. B. **Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution**. New York: MARCEL DEKKER, 1971.
- MERKOÇI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PEREZ, B.; VALLE, M. D.; ALEGRET, S.; New materials for electrochemical sensing VI: carbon nanotubes, **Trends in Analytical Chemistry**, v.24, p. 826 – 838, 2005.
- MIAO, X.; PLIU, L.; WANG, S.K.; LIN, H.; SUN, B. Y.; HU, J. B.; LI, M. X. Electrochemical synthesis of a ferrocenecarboxylic acid–C60 composite and its electrocatalysis to hydrogen peroxide. **Electrochemistry Communications**, v.12, n. 1, p. 90 – 93, 2010.
- MILEV, A.; L WILSON, M.; KANNANGARA, G.S. K.; TRAN, N. X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. **Materials Chemistry and Physics**, v.111, p. 346–350, 2008.

## Referências Bibliográficas

---

- MOGHADDAM A.B.; GANJALI M.R.; DINARVAND R.; NOROUZI P.; SABOURY A.A.; MOOSAVI-MOVADEHI A.A. Electrochemical behavior of caffeic acid at single-walled carbon nanotube: graphite-based electrode. **Biophysical Chemistry**, v. 128, p. 30 – 37, 2007.
- MORITA, M.; KITAMURA, S.; ISHIKAWA, M.; MATSUDA, Y. Electrocatalytic Activity of Cerium (III) Incorporated in a Nafion Film on a Glassy Carbon Support. **Denki Kagaku**, v.65, p.490 – 492, 1997.
- NOEL M.; ANANTHARAMAN P.N. Voltammetric studies on glassy carbon electrodes I: Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH media. **Surface and Coatings Technology**, v. 28, n. 2, p. 161 – 179, 1986.
- NOH, J. S.; SCHWARZ, J.A. Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons. **Carbon**, v.28, n.5, p.675 – 682, 1990.
- NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. Dissertação de Química, Curitiba: PR, Brasil, Universidad Federal do Paraná, 2009.
- NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v.306, n.666, 2004.
- NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG D, KATSNELSON, M.I.; GRIGORIEVA, I.V.; *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v.438, n.197, 2005.
- OLIVEIRA J.L.; LE GALL E.; SENGMAN Y.; LEÓNEL E.; DUBOT P.; CÉNÉDÈSE P.; NAVARRO M. A graphite powder cavity cell as an efficient tool of sustainable chemistry: electrocatalytic homocoupling of 2-Halopyridines. **Electrochimica Acta**. v. 173, p. 465 – 475, 2015.
- PAKULA, M.; SWIATKOWSKI, A.; BINIAK, S. Electrochemical behaviour of modified activated carbons in aqueous and nonaqueous solutions, **J. Appl. Electrochem.**, v.25, p.1038–1044, 1995.
- PANZER R.E.; ELVING P.J. Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes. **Electrochimica Acta**. v.20, p. 635-647, 1975.

## Referências Bibliográficas

---

- PEREIRA, A.C.; KUBOTA, L.T. Otimização da Preparação de Eletrodo de Pasta de Carbono Contendo Riboflavina Imobilizada em Suporte Inorgânico, **Quim Nova** v.27, p. 725–729, 2004.
- PIFFERI, V.; BARSAN, M. M; GHICA, M. E.; FALCIOLA, L.; BRETT, C. M. A. Synthesis, characterization and influence of poly(brilliant green) on the performance of different electrode architectures based on carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), **Electrochimica Acta**, v. 98, p.199–207, 2013.
- PLESKOV, Y.V.; SAKHAROVA, A.Y.; KROTOVA, M. D.; BOUILOV, L.L.; SPITSYN, B.V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, p.19 – 27, 1987.
- POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering**, v.43, p.61–102, 2004.
- QUINTERO, J. A. A. **Determinação voltamétrica de fibratos em formulações farmacêuticas utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado em química analítica. São Carlos, São Paulo, Br. Universidade Federal de São Carlos. 2012
- QURESHI, A.; KANG, W. P.; DAVIDSON, J. L.; GURBUZ, Y. Review on carbon-derived solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications. **Diamond and related materials**. v.18, p.1401 – 1420, 2009.
- RADOVIC L.R. **Chemistry and Physics of Carbon. A series of advances**. New York: MARCEL DEKKER, 2001.
- RAMACHANDRAN, R.; CHEN, S-M.; KUMAR, G.P.G. Review Recent Developments in Electrode Materials for Oxygen Reduction Reaction. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v.10, p.8581 – 8606, 2015.
- RIBEIRO, W. F.; **Análise de traços do pesticida carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado. João Pessoa –PB –Brasil, Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- SCARISBRICK, R. M. Electrically conducting mixtures. **Journal of Physics D: Applied physics.** v.6, p.2098 – 2110, 1973.

## Referências Bibliográficas

---

- SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K.. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in polymer science**, v.36, p.638 – 670, 2011.
- SEO, M.H.; CHOI, S.M.; KIM, H.J.; KIM, W.B. The graphene-supported Pd and Pt catalysts for highly active oxygen reduction reaction in an alkaline condition, **Electrochem. Commun.**, v.13 p.182 – 185, 2011.
- SEREDYCH, M.; HULICOVA-JURCAKOVA, D.; LU, G. Q.; BANDOSZ, T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. **Carbon**, v.46, n.11, p.1475–1488, 2008.
- SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. (Review). **Applied Catalysis A: General**, v.253, p.337–358, 2003.
- SETHI, S.; GE, L.; CI, L.; AJAYAN, P.M.; DHINOJWALA, A. Gecko-inspired carbon nanotube-based self-cleaning adhesives. **Nano Letters**. v.8, n.3, p.822–825, 2008.
- SHÄFER, H.J. **Comparison between electrochemical reactions and chemical oxidations and reductions**, in: H. Lund, O. Hammerich (Eds.), Organic Electrochemistry, Fourth edition, Marcel Dekker, New York, Ch.4, 2001, p. 207.
- SHAHROKHIAN, S.; FOTOUHI, L. Carbon paste electrode incorporating multi-walled carbon nanotube/cobalt salophen for sensitive voltammetric determination of tryptophan. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.123, p. 942 – 949, 2007.
- SHAO, Y.; WANG, J.; WU, H.; LIU, J.; AKSAY, I.A.; LIN, Y. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **Electroanalysis** v.22, n. 10, p.1027 – 1036, 2010.
- SHEN, Y., ATOBE, M., LI, W.; NONAKA, T. Paired electrosynthesis of epoxides and dibromides from olefinic compounds. **Electrochimica Acta**, v.48, p.1041 – 1046, 2003.
- SILVA, R. A. B. da; RABELO, A. C.; BOTTECCHIA, O. L.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Desenvolvimento, caracterização e aplicação

## Referências Bibliográficas

---

- eletroanalítica de um compósito Fluido de adesivo epóxi, grafite e ciclohexanona. **Química Nova**, v.33, n. 6, p.1398 – 1402, 2010.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603 – 619, 1985.
- SINGH, V.; JOUNGC, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S.I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v.56, p.1178–127, 2011.
- SISWANA, M. P.; OZOEMENA, K. I.; KYOKONG, T. Electrocatalysis of asulam on cobalt phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.114 – 122, 2006.
- SOLIMAN, A.B.; ABDEL-SAMAD, H.S.; REHIMAND, S.S.A.; HASSAN, H.H. Surface functionality and electrochemical investigations of a graphitic electrode as a candidate for alkaline energy conversion and storage devices, **Sci. Rep.**, v.6 p.22056–22068, 2016.
- SOUZA, C. A. DE; SOUZA, R. F. M. DE; NAVARRO, M. ; MALVESTITI, I.; SILVA, A. P. F. DA ; BIEBER, L. W.; AREIAS, M. C. C. Electrochemical Reformatsky reaction of  $\alpha$ -haloketones and benzaldehyde on a graphite powder cathode free of organic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 89, p.631 – 634, 2013a.
- SOUZA, M. DE F.B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem, **Química Nova**, v.20, n.2, p.191-195, 1997.
- SOUZA, R. F. M. DE; AREIAS, M. C. C.; BIEBER, LOTHAR W.; NAVARRO, M. Electrochemical allylation of aldehydes in a solvent-free cavity cell with a graphite powder cathode. **Green Chemistry**, v.13, p.1118 – 1120, 2011.
- SOUZA, R. F. M. DE; SOUZA, C. A. DE; AREIAS, M. C. C.; CACHET-VIVIER, C.; L., M.; BARHDADI, R.; LÉONEL, E.; NAVARRO, M.; BIEBER, L. W. Electrochemical coupling reactions of benzyl halides on a powder cathode and cavity cell. **Electrochimica Acta**, v.56, p.575–579, 2010.

## Referências Bibliográficas

---

- SOUZA, R. F. M.; AREIAS, M. C. C.; BIEBER, L. W.; NAVARRO, M. Inversion of regioselectivity in the electrochemical prenylation of benzaldehyde on a graphite powder cathode. **RSC Advances: an International Journal to Further the Chemical Sciences**, v. 3, p. 6526 – 6530, 2013b.
- STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C.H.; KOSOWER, E. M. **Introduction to Organic Chemistry**, 4. ed. New York: MACMILLAN, ch. 1 e 2. 1992.
- SWIATOWSKA, J.; LAIR, V.; PEREIRA-NABAIS, C.; COTE, G.; MARCUS, P.; CHAGNES, A. XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto grafite electrode for application in lithium-ion batteries. **Applied Surface Science** v. 257, p. 9110–9119, 2011.
- SZABÓ, T.; BERKESI, O.; DÉKÁNY, I. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. **Carbon**, v.43, p.3186 – 3189, 2005.
- SZIKRA, D.; VARADI T.; NAGY, I. P. Preliminary Investigations for the Application of Composite Electrodes in Organic Electrosynthesis. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v.11, p. 273 – 279, 2008.
- SZUCS, A.; LOIX, A.; NAGY; LAMBERTS, L. Fullerene film electrodes in aqueous solutions Part 1. Preparation and electrochemical characterization. **Journal of electroanalytical chemistry**. v. 397, p.191 – 203, 1995.
- TERRONES, H.; TERRONES, M. Curved nanostructured materials. **New Journal of Physics**, v. 5, p.126.1 – 126.37, 2003.
- TSIERKEZOS, N. G.; RITTER. U. Influence of concentration of supporting electrolyte on electrochemistry of redox systems on multi-walled carbon nanotubes, **Journal Physics and Chemistry of Liquids**, p. 661-668, 2012.
- TUINSTRÁ, F.; KOENIG J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n.3, p.1126 – 1130, 1970.
- ULLOA, P. J.; BOLLO, S.; VERGARA, L. J. N.; SQUELLA, J. A. Voltammetric Reduction of a 4-Nitroimidazole Derivative on a Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode, **Electroanalysis**, v.20, p.1470, 2008.
- VINOKUR, N.; MILLER, B.; KALISH, R. Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, n. 9, p. L 238 – L240, 1996.

## Referências Bibliográficas

---

- VURAL, T.; KURALAY, F.; BAYRAM, C.; ABACI, S.; DENKBAS, E. B. Preparation and physical/electrochemical characterization of carbon nanotube–chitosan modified pencil graphite electrode. **Applied Surface Science**, v.257, p.622–627, 2010.
- WAKAYAMA, H.; MIZUNO, J.; FUKUSHIMA, Y.; NAGANO, K.; FUKUNAGA, T.; MIZUTANI, U. Structural defects in mechanically ground graphite. **Carbon**, v.37, p. 947 – 952, 1999.
- WANG, J.; LI, M.; SHI, Z.; LI, N.; GU, Z. Electrocatalytic oxidation of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubos. **Electrochimica Acta**, v. 47, p.651– 657, 2001.
- WANG, X. Y.; WANG, Y. M.; ABERG, D.; ERHART, P.; MISRA, N.; NOY, A.; HAMZA, A. V.; YANG, J. H. Batteryless chemical detection with semiconductor nanowires. **Advanced Materials**, v.23, p. 117, 2011.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics, 1997.
- WEI, Z.L.; LI, Z. J; SUN, X.L.; FANG, Y. J.; LIU, J.K. Synergistic contributions of fullerene, ferrocene, chitosan and ionic liquid towards improved performance for a glucose sensor. **Biosensors and Bioelectronics**. v.25, p.1434, 2010.
- WILHELM, H.; LELAURAIN, M.; MCRAE, E. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character, **J. Appl. Phys.**, v.84, p. 6552–6558, 1998.
- WU, J.; WANG, Y.; ZHANG, D.; HOU, B. Studies on the electrochemical reduction of oxygen catalyzed by reduced graphene sheets in neutral media, **Journal Power Sources** v.196, p.1141 – 1144, 2011.
- YAKOVLEV, A. V.; FINAENOV, A. I.; ZABUD'KOV, S. L.; YAKOVLEVA, E. V. Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use. **Russian Journal of applied chemistry**. v.79, n.11,p.1741 – 1751, 2006.
- YAMADA, Y.; YASUDA, H.; MUROTA, K.; NAKAMURA, M.; SODESAWA, T.; SATO, S. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. **J Mater Sci** v.48, p.8171 – 8198, 2013.

## Referências Bibliográficas

---

- YI, H. C.; ZHENG, D.Y.; HU, C. G.; HU, S.S. Functionalized multiwalled carbon nanotubes through in situ electropolymerization of brilliant cresyl blue for determination of epinephrine. **Electroanalysis**, v.20, n.10, p. 1143, 2008.
- YOSHIKAWA, G.; TSURUMA, Y.; IKEDA, S.; SAIKI, K. Noble metal intercalated fullerene fabricated by low-temperature co-deposition. **Advanced Materials**, v.22, p.43, 2010.
- ZHANG MA. C.; ZHU W; Y.; JI, L.; ZHANG, R.; KORATKAR, N.; LIANG J. Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electric field, **Carbon**, v.46, p.706 –710, 2008.
- ZHANG, H-J.; LI, H.; DENG, C.; ZHAO, B.; YANG, J. Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction on Carbon Nanotubes Modified by Graphitization and Amination. **ECS Electrochemistry Letters**, v.4, n.8, p. H33 – H37, 2015.
- ZHANG, Y.B.; TAN, Y.W.; STORMER, H.L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v.438, n.201, 2005.
- ZHOU, M.; ZHAI, Y.; DONG, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide. **Anal. Chem.**, v. 81, p.5603, 2009.
- ZHU, H. R.; WU, W.; ZHANG, H.; FAN, L. Z. E YANG, S. H.; Highly selective and sensitive detection of dopamine in the presence of excessive ascorbic acid using electrodes modified with C60-functionalized multiwalled carbon nanotube films. **Electroanalysis**, v. 21, n. 24, p. 2660 – 2670, 2009.
- ZHUANG, Q.; CHEN, J.; LIN, X. Electrocatalytical properties of bergenin on a multi-wall carbon nanotubes modified carbon paste electrode and its determination in tablets. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.128 p. 500, 2008.

## Apêndices

### APÊNDICE A

#### APÊNDICE A – CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO DE ELETORREDUÇÃO A PARTIR DO PADRÃO BENZALDEIDO

O cálculo consiste na determinação da concentração do reagente considerando que o mesmo será todo removido na extração com diclorometano.

Dados:

V = 5 mL de diclorometano

n =  $0,2 \times 10^{-3}$  mol do brometo de benzil

$$[reagente] = \frac{n}{V} = \frac{0,2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,005 \text{ L}} = 48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

O padrão utilizado para o cálculo do rendimento foi o benzaldeído que possui fórmula  $C_7H_6O$  e massa molecular 106 g mol

A relação entre as substâncias e o padrão é de:

1:1 tolueno/Benzaldeído

1:1 brometo de benzila/Benzaldeído

2:1 bibenzil/benzaldeído

Proporção de queima é dada pela relação entre as áreas obtidas do CG do produto de interesse pelo padrão. Logo,

$$X = \frac{\text{Área do tolueno}}{\text{área benzaldeído}} = 0,81$$

Assim, é possível determinar o rendimento para o produto tolueno pela relação

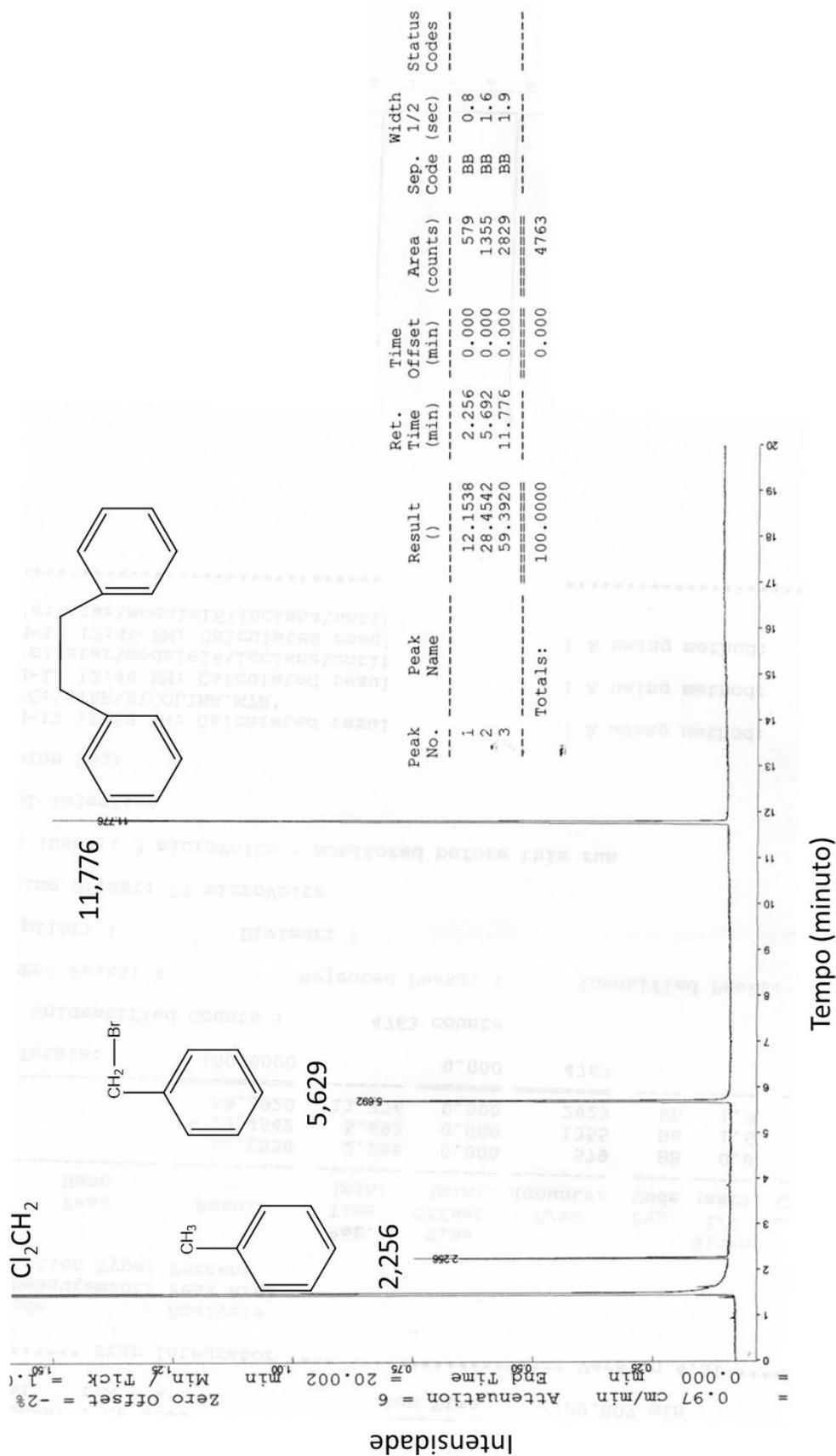
Área média do Tolueno = fator de queima (X) x área do tolueno (CG)

$$\% = \frac{\text{Área média do Tolueno}}{\text{Área benzaldeído}} \quad \% = \frac{\text{Área média do Bibenzil}}{2 \times \text{Área benzaldeído}} \quad \% = \frac{\text{Área média do reagente}}{\text{Área benzaldeído}}$$

Na Figura 27 pode-se observar um Cromatógrafo gasoso obtido após a eletro-redução do brometo de benzila utilizando como eletrodo de trabalho o GA.

## Apêndices

**Figura 27:** Espectro de cromatografia gasosa da eletro-redução do brometo de benzila utilizando eletrodo de GA e eletrólito de KBr 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora, 2017.

## **APÊNDICE B – CÁLCULO DOS EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÃO PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup>**

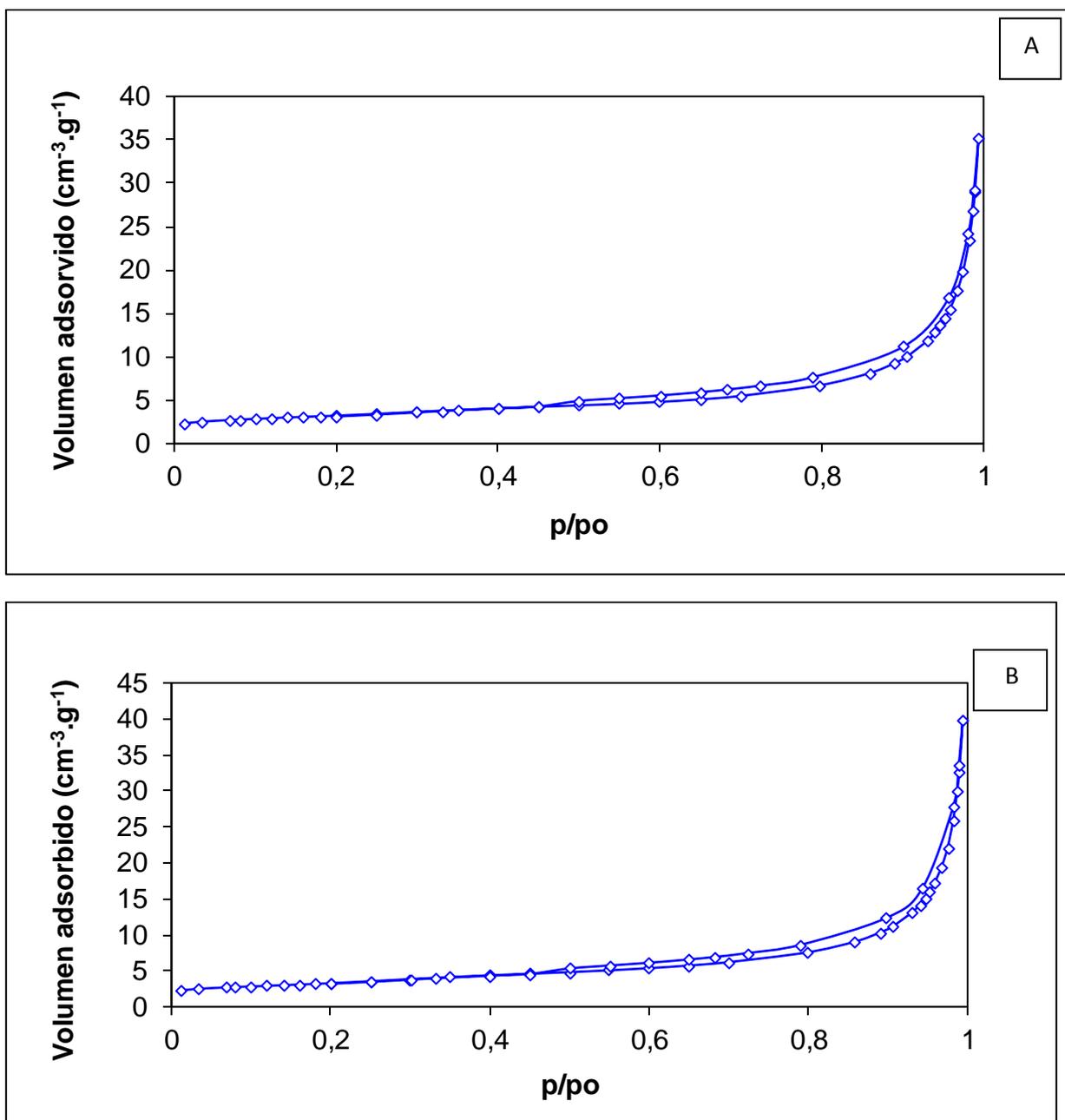
### **Planejamento fatorial**

Uma importante técnica usada para descobrir e interpretar as influências de um fator ou variável (propriedade física ou química de um sistema) sobre uma resposta analítica é o planejamento fatorial (Barros, 2010). O planejamento Fatorial 2<sup>k</sup> (k fatores com 2 níveis), onde k corresponde ao número de fatores que serão estudados, permitem otimizar o sistema com um número menor de experimentos e explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Além disso, também é possível a verificação dos efeitos de interação entre os fatores e os diferentes níveis desejados.

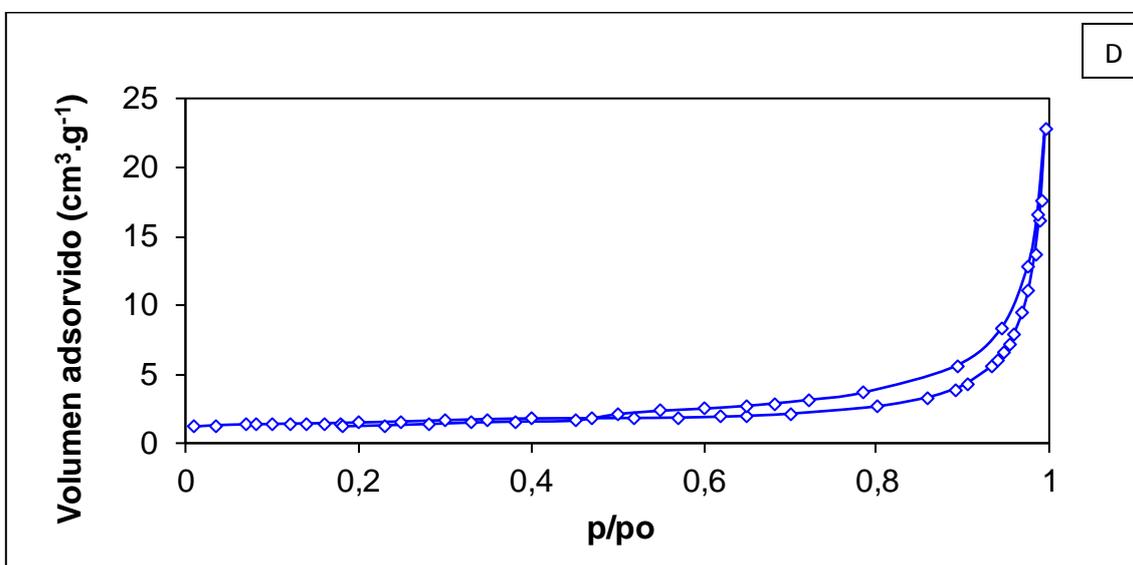
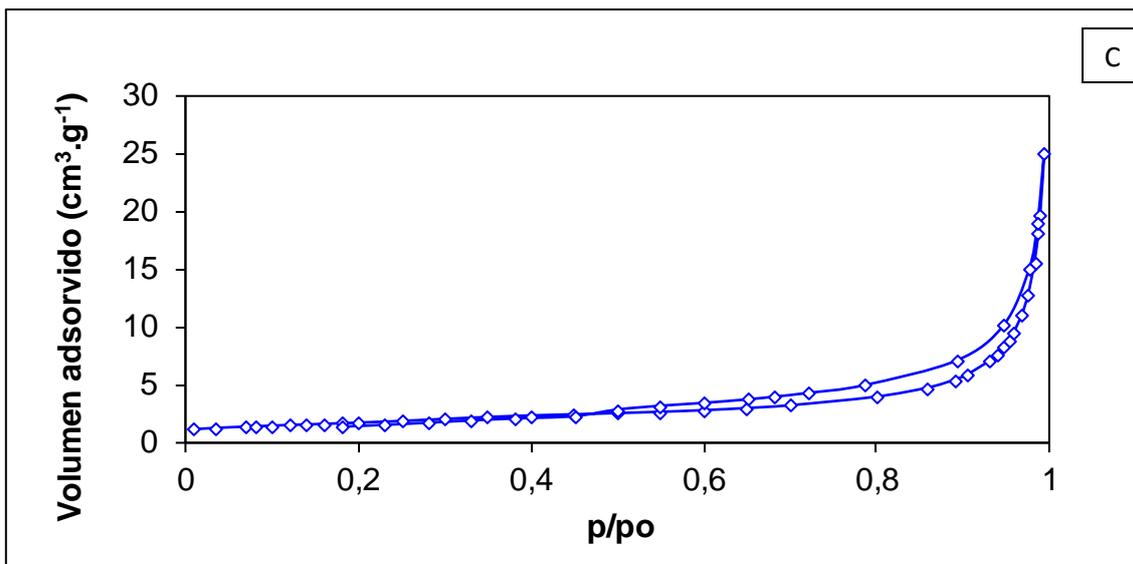
### **Cálculo dos efeitos principais e de interação**

Para o cálculo dos efeitos foi utilizada a referência de Barros (2010) e comparados com os resultados obtidos no programa *statistic*.

Os efeitos são considerados significativos quando as interações de um, dois e três fatores apresentarem valores maiores que 8,647, valor que representa o limite para ser estatisticamente significativos em um planejamento 2<sup>3</sup>. Este valor foi definido a partir do produto do teste t de Student para 8 graus de liberdade (2<sup>3</sup> = 8) com o erro padrão do efeito (2,306 x 2,67) para o 1,2-difeniletano correspondendo a 6,1570, onde o valor de 2,306 é obtido da tabela de pontos de probabilidade da distribuição t em função do grau de liberdade (Barros Neto *et al.*, 2010). Assim, os efeitos principais do material e tratamento são significativos, e todas as interações de dois fatores também são para um nível de 95% de confiança em relação ao produto principal. Para o tolueno (2,306x5,67) correspondendo a 13,07, sendo os efeitos de compactação e tratamento significativos para o tolueno.

**APÊNDICE C – GRÁFICOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS PARA OS GRAFITES****Área superficial, isoterma-BET****Figura 28:** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os grafites: (A) GA\*, (B)GA, (C)GF\* e (D)GF.

## Apêndices

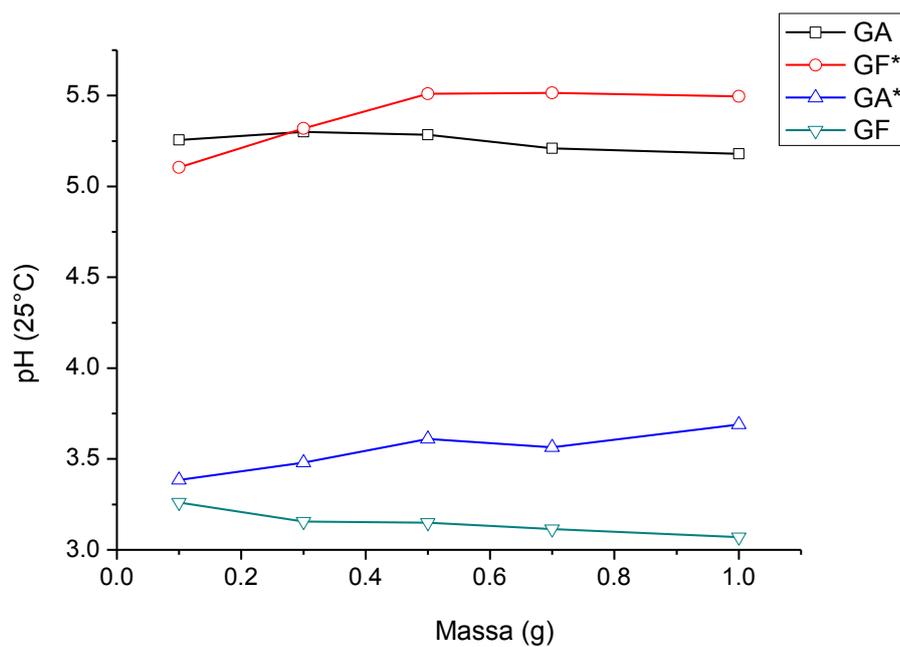


Fonte: A autora, 2017.

## APÊNDICE D – GRÁFICO DAS AMOSTRAS NA DETERMINAÇÃO DO PCZ

## Comportamento das amostras na determinação do Ponto de Carga Zero-PCZ

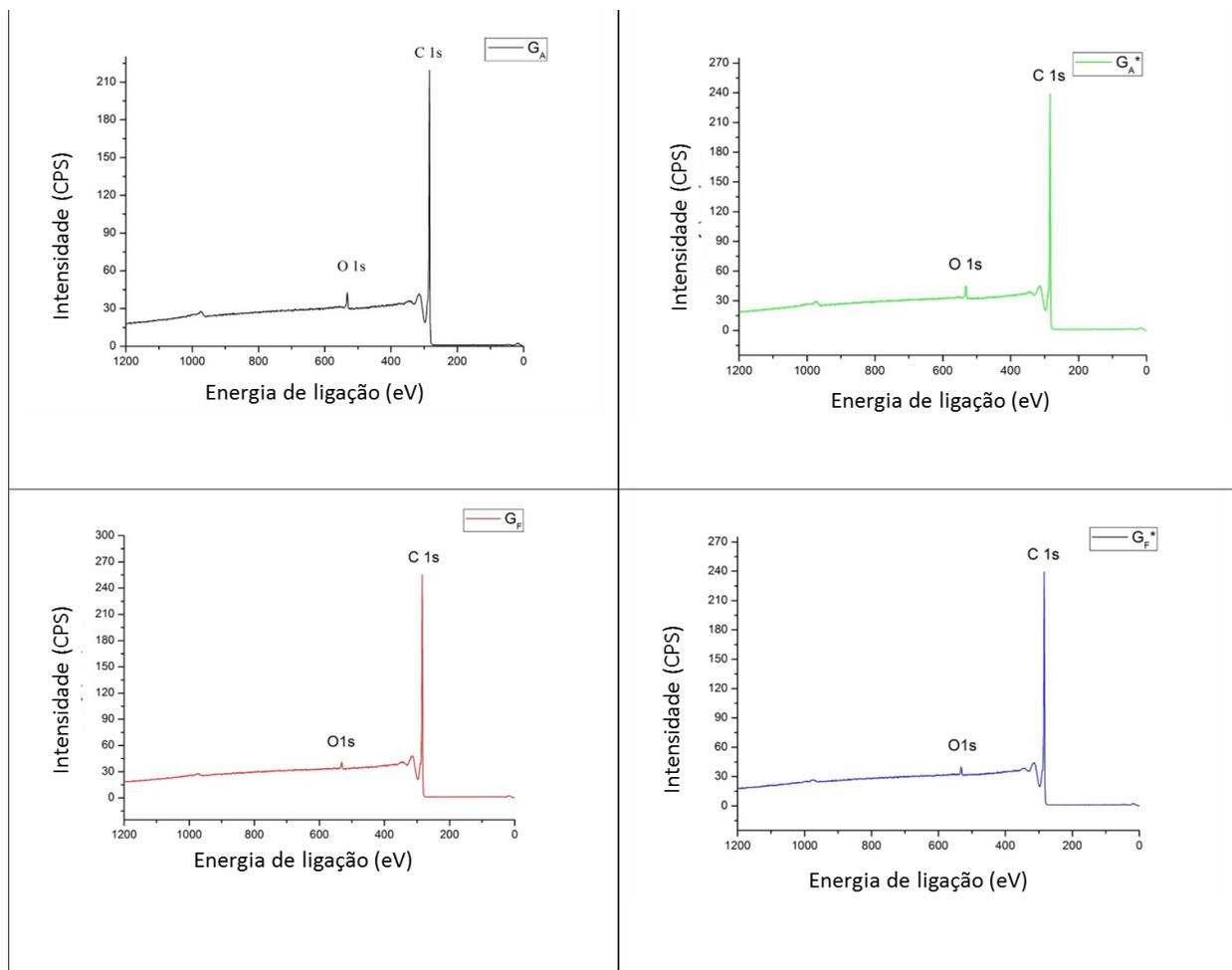
**Figura 29:** Média das análises em triplicata do PCZ para os grafites: GA\* (azul), GA (preto), GF\* (vermelho) e GF (verde).



Fonte: A autora, 2017.

## APÊNDICE E – ESPECTROS DE XPS PARA AS AMOSTRAS DE GRAFITE

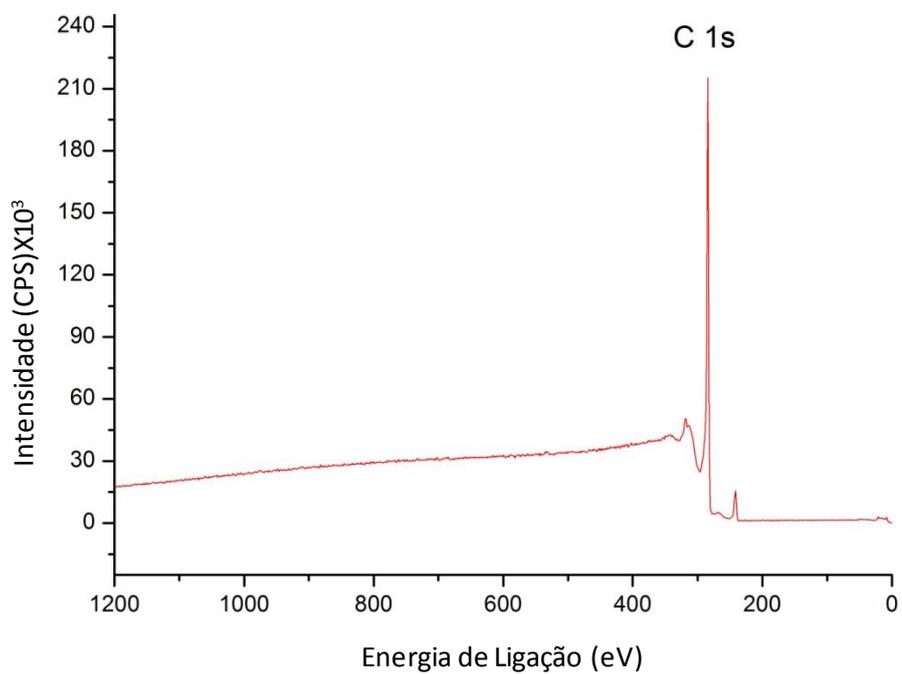
Figura 30: Espectro de XPS para os grafites: GA, GA\*, GF, GF\*.



Fonte: A autora, 2017.

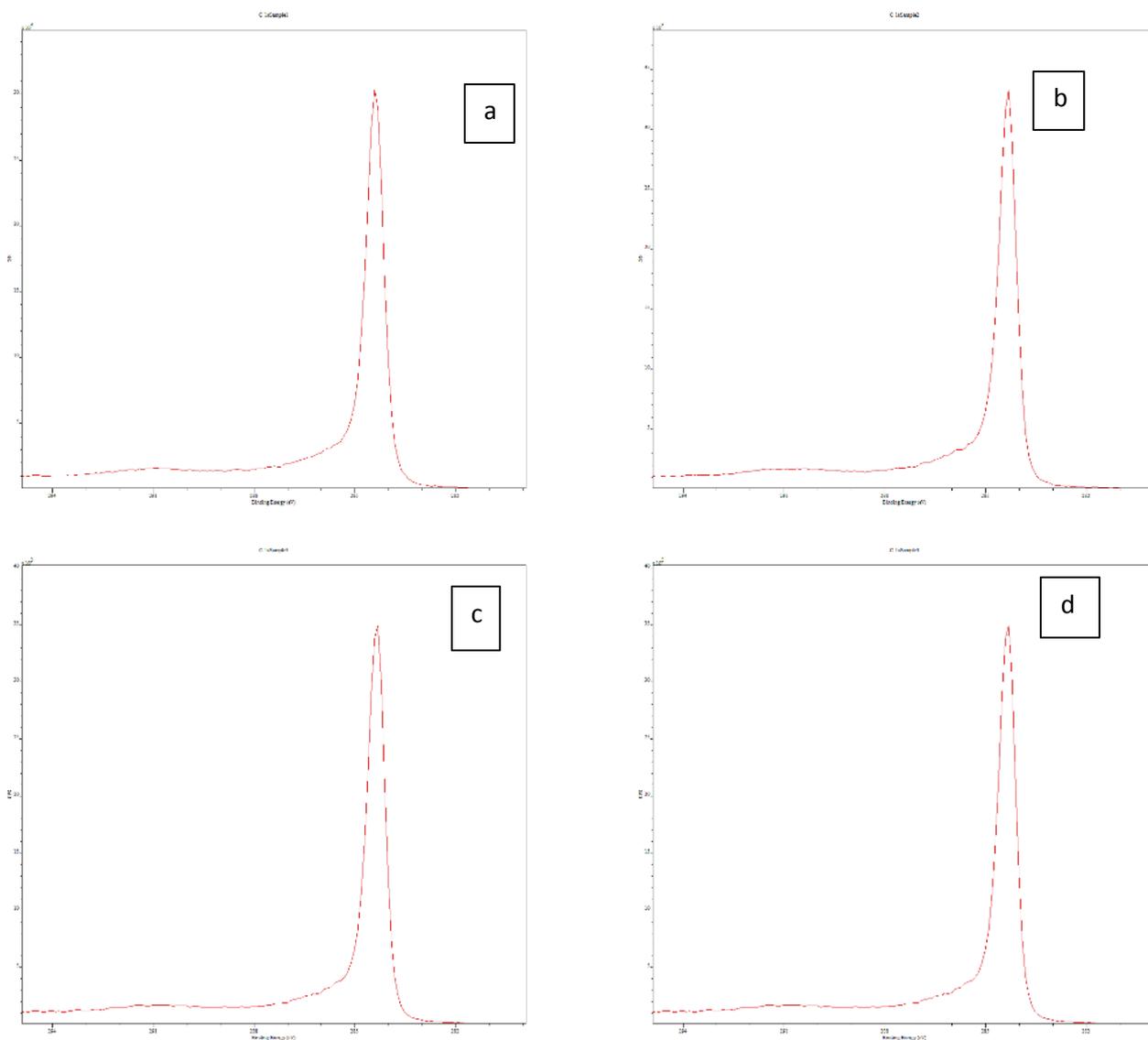
## Apêndices

**Figura 31:** Espectro de XPS para o grafite GF após limpeza com  $\text{Ar}^+$ .



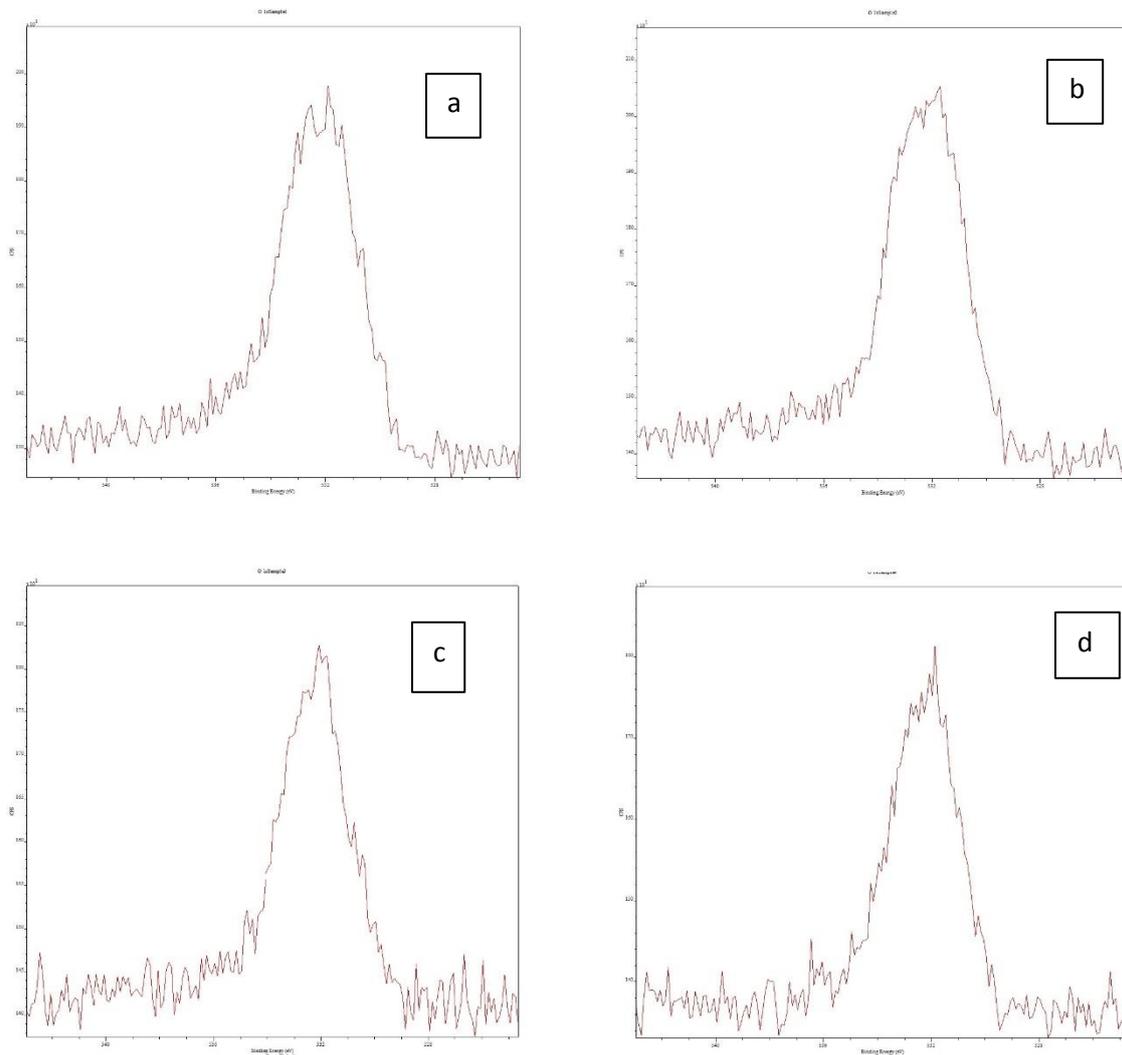
Fonte: A autora, 2017.

## Apêndices

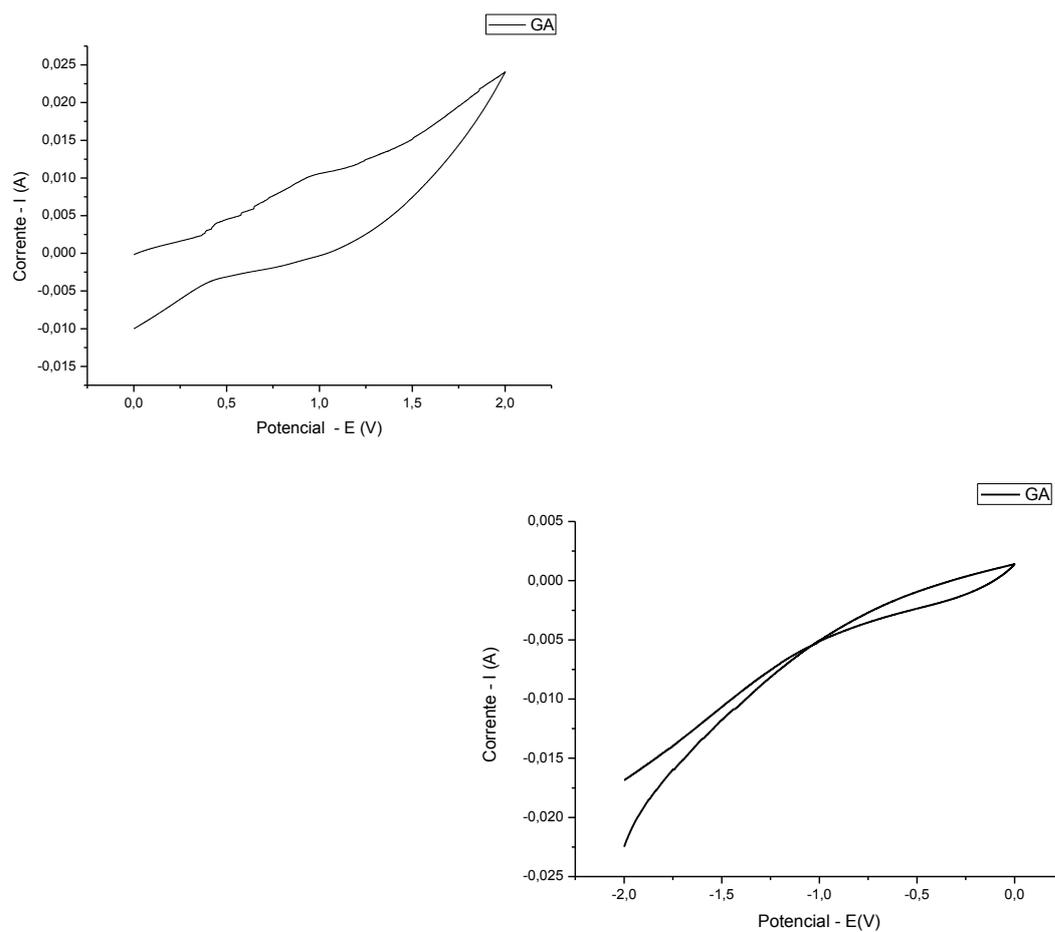
**Figura 32:** Espectro de XPS para  $C_{1s}$  das amostras GA (A), GA\* (B), GF (C) e GF\* (D).

Fonte: A autora, 2017.

## Apêndices

**Figura 33:** Espectro de XPS para  $O_{1s}$  das amostras GA (A), GA\* (B), GF (C) e GF\* (D).

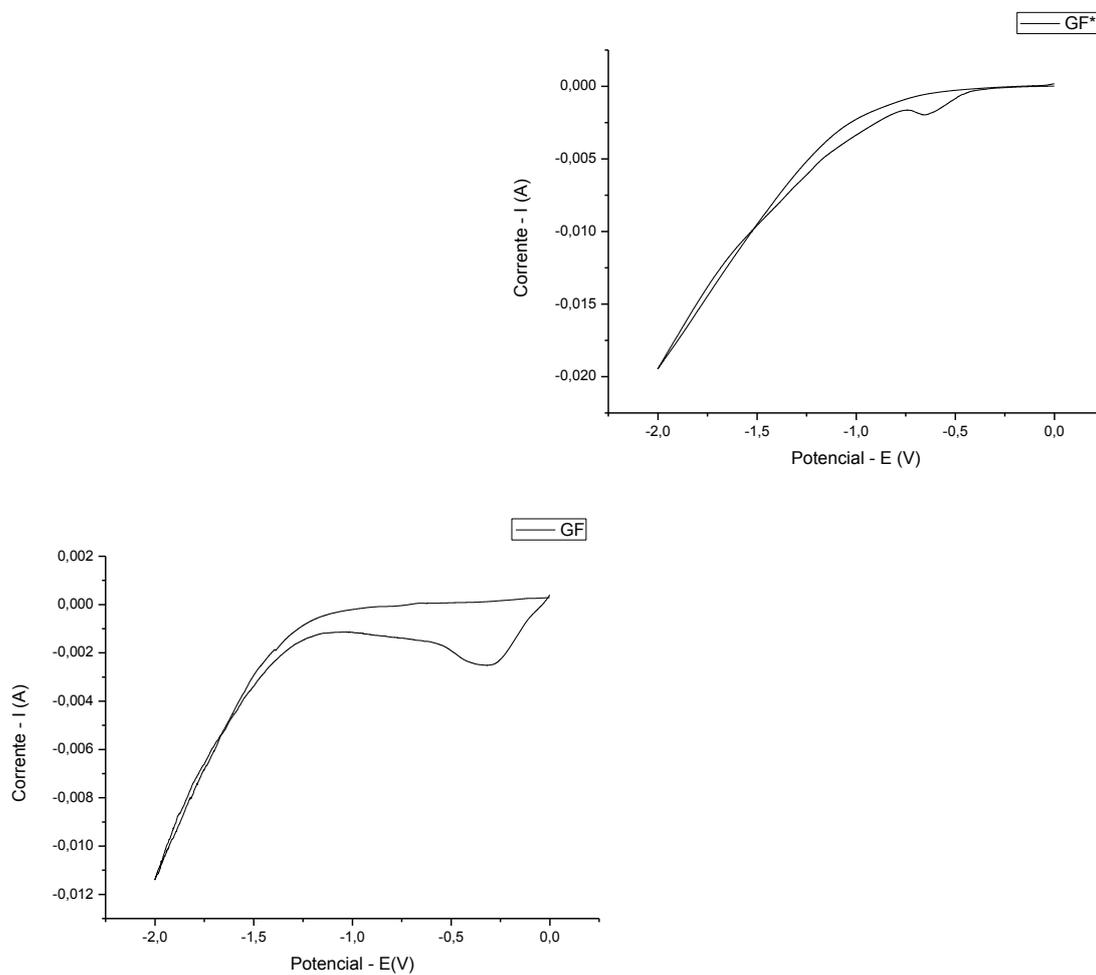
Fonte: A autora, 2017.

**APÊNDICE F – VOLTAMETRIAS DOS GRAFITES COMERCIAIS EM ELETRÓLITO 0,1 MOL L<sup>-1</sup> DE KBr****Figura 34:** Gráficos do eletrodo de GA sem o reagente e velocidade de varredura 10 mV S<sup>-1</sup> com faixa de potencial na região anódica (0-2 V) e na região catódica (-2-0 V).

Fonte: A autora, 2017.

## Apêndices

**Figura 35:** Gráficos do eletrodo de GF e GF\* sem o reagente e velocidade de varredura  $1 \text{ mV S}^{-1}$  com faixa de potencial na região catódica (-2-0 V).

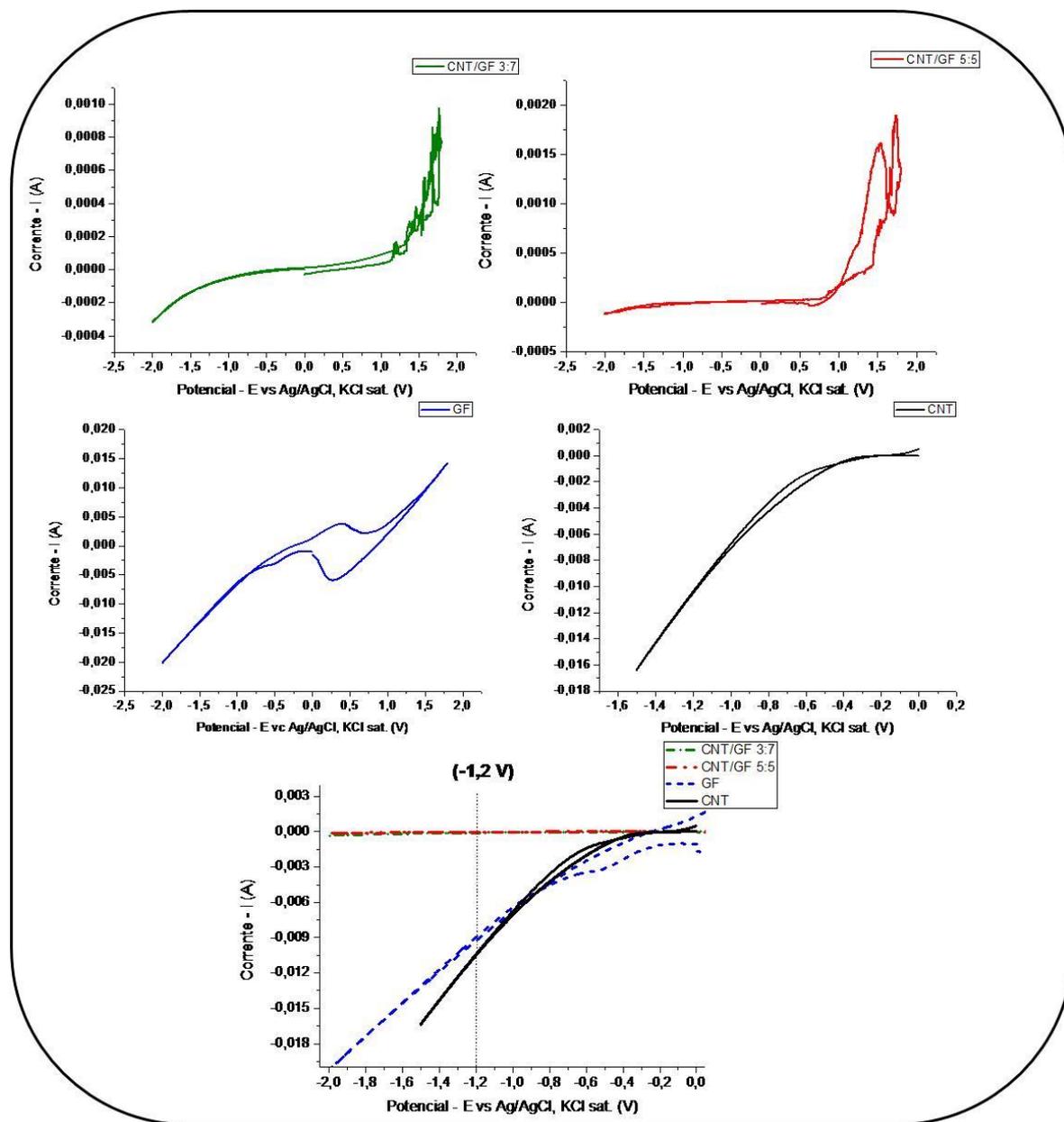


Fonte: A autora, 2017.

## Apêndices

## APÊNDICE G – ESTUDO DO EFEITO CATALÍTICO EM MISTURAS DE CNT/GF EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

**Figura 36:** Voltametrias cíclicas das amostras de grafite, CNT e misturas 3:7 e 5:5 CNT/GA na presença do Brometo de benzila. Condição experimental:  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: A autora, 2017.

## Apêndices

**Tabela 13:** Percentual de conversão do 1,2-difeniletano em eletrodo de CNT/GF.

	<b>GF puro<sup>d</sup></b>	<b>03:07<sup>d</sup></b>	<b>05:05<sup>d</sup></b>	<b>07:03<sup>d</sup></b>	<b>CNT puro<sup>d</sup></b>
<b>Consumo BrBz<sup>a</sup></b>	14±16	11±10	14±8	72±16	8±9
<b>Formação de Tolueno<sup>b</sup></b>	58±17	32±24	19±5	5±6	61±18
<b>Formação do DFE<sup>c</sup></b>	25±5	54±22	65±2	20±13	29±8
<b>S (m<sup>2</sup>.g)</b>	6	-	-	3,8	13,3

Fonte: A autora (2017)

<sup>a</sup> brometo de benzila; <sup>b</sup> Tolueno; <sup>c</sup> 1,2-Difeniletano; <sup>d</sup> composição do eletrodo de trabalho, relação GF/CNT em massa.

## ANEXOS A – PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS



DOI: 10.1002/slct.201700959


**Electro, Physical & Theoretical Chemistry**

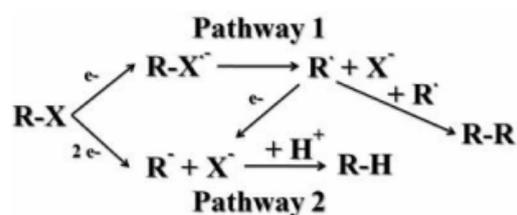
## Carbon Nanotube/Graphite Mixtures Used as Cavity Cell Macroelectrodes and their Unexpected Behavior Towards Benzyl Bromide Electroreduction

Luciana Santos de Oliveira,<sup>[a]</sup> Marcelo Navarro,<sup>[a]</sup> Rogério Tavares Ribeiro,<sup>[b]</sup> and Eduardo Henrique Lago Falcão\*<sup>[a]</sup>

Powder macroelectrodes were prepared by mixing carbon nanotubes (CNT) and graphite in different ratios, and evaluated as electron transfer medium for the benzyl bromide electroreduction. 1,2-Diphenylethane (DPE) (1-electron process) was favored, instead of toluene (2-electron process), for all CNT:graphite mass ratios, while pure graphite or CNT favored toluene as major product. The 3:7 CNT:graphite mass ratio gave the best result, furnishing 70% yield of DPE. Cyclic voltammetry showed a cathodic shift for the benzyl bromide reduction potential by using CNT:graphite electrode composition, favoring the 1-electron process products during the electrolyses, and corroborating the results observed.

Thanks to their outstanding electronic properties, carbon nanotubes (CNTs) have become promising candidates for applications in rechargeable batteries,<sup>[1]</sup> artificial muscles,<sup>[2]</sup> electrodes,<sup>[3]</sup> and many others, either as pure materials or as composites. Electrosynthetic and electroanalytical applications have gained prominence in recent years. One such example is

The electrochemical reduction of benzyl bromide is fundamentally important because of its mechanistic versatility, and will be used as standard reaction in this work. Depending on whether it proceeds via a 1-electron or a 2-electron pathway (Scheme 1), this reaction can yield 1,2-diphenylethane (DPE) or toluene, respectively.<sup>[7-9]</sup>



**Scheme 1.** Possible mechanistic pathways for the carbon-halogen direct electrochemical reduction (R = benzyl, X = I, Br or Cl).<sup>[7-9]</sup>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)

## The effect of surface functional groups on the performance of graphite powders used as electrodes

Luciana S. Oliveira<sup>a</sup>, Juan F.G. Alba<sup>b</sup>, Valdinete L. Silva<sup>b</sup>, Rogério T. Ribeiro<sup>a</sup>, Eduardo H.L. Falcão<sup>a</sup>, Marcelo Navarro<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Luis Freire S/N, 50740-545 Recife, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Química, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Av. dos Economistas 24, 50740-590 Recife, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Graphite powder  
Cavity cell  
Surface functional group  
Electrosynthesis  
Benzyl bromide

## ABSTRACT

The use of commercial graphite powders (different sources and particle sizes), as electrode materials, was evaluated in an electrochemical cavity cell. The graphite powders were characterized by electron microscopy, XRD, vibrational spectroscopy, porosimetry, contact angle, Boehm titration and cyclic voltammetry. Despite similarities, the graphite powders differed significantly in terms of surface functional groups (SFGs), hydrophobicity and particle size. The surface chemistry of both graphites was modified by HCl treatment, followed by 200 °C heating, prior to electrode fabrication, which was found to play an important role on the electrode performance. Cyclic voltammeteries were carried out for the two different graphites in acid medium and absence of reagent, and the results were correlated to Boehm titration, showing evidences of the presence of acidic and basic SFGs. After HCl + heat treatment, it was observed the diminishing of the SFGs for both commercial graphite powders tested. The electro-reduction of benzyl bromide was used as standard reaction, yielding 1,2-diphenylethane and toluene as products. A 2<sup>3</sup> factorial design was used to optimize some electrode parameters. The compaction of the graphite electrodes showed to be fundamental for obtaining good results. HCl + heat treatment favored the 1-electron process, giving 1,2-diphenylethane as major product on both electrodes (G<sub>F</sub>, 61% and G<sub>A</sub>, 52%). The absence of graphite powder treatment favored the 2-electron process, furnishing toluene as major product (G<sub>F</sub>, 55% and G<sub>A</sub>, 43%).