

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**ESTUDO DE GERAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA MEDIADO POR
FOLHAS DE GRAFENO OXIDADO E GRAFENO OXIDADO
REDUZIDO**

GABRIEL SALES RIBEIRO

Uberlândia - MG, fevereiro de 2026

GABRIEL SALES RIBEIRO

**ESTUDO DE GERAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA MEDIADO POR FOLHAS DE
GRAFENO OXIDADO E GRAFENO OXIDADO REDUZIDO**

Dissertação apresentada junto ao programa de **Mestrado em Física** da **Universidade Federal de Uberlândia**, como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Física**.

Orientador:

Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias.

Uberlândia - MG, fevereiro de 2026

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R484
2026 Ribeiro, Gabriel Sales, 1999-
ESTUDO DE GERAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA MEDIADO POR
FOLHAS DE GRAFENO OXIDADO E GRAFENO OXIDADO REDUZIDO
[recurso eletrônico] / Gabriel Sales Ribeiro. - 2026.

Orientador: Djalmir Nestor Messias.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.155>

Inclui bibliografia.

1. Física. I. Messias, Djalmir Nestor, 1977-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. III.
Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	19 de fevereiro de 2026	Hora de início:	10:00	Hora de encerramento:	12:30
Matrícula do Discente:	12412FIS003				
Nome do Discente:	Gabriel Sales Ribeiro				
Título do Trabalho:	Estudo de geração de vapor de água mediado por folhas de grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo e desenvolvimento de novos materiais avançados para aplicações em dispositivos ópticos				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Viviane Pilla - INFIS/UFU, Nizamara Simenremis Pereira - Instituto Federal de Brasília e Djalmir Nestor Messias - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Djalmir Nestor Messias, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Djalmir Nestor Messias, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/02/2026, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Pilla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/02/2026, às 16:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nizamara Simenremis Pereira, Usuário Externo**, em 20/02/2026, às 09:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7070223** e o código CRC **93EC7FEC**.

*Dedico este trabalho aos meus pais, parceira,
irmã, orientador, amigos, professores e integrantes
do Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas
de Materiais da UFU.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, à minha parceira, à minha irmã e aos amigos pelo apoio constante. Ao meu orientador, Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias, agradeço pela competente orientação, pela disponibilidade constante e por sempre exigir o meu melhor ao longo do mestrado. Sou grato também aos professores do instituto pelo conhecimento compartilhado e à Ranna Torres Barreto, pela colaboração e pelo início desta pesquisa em nosso grupo do Laboratório de Espectroscopia Óptica (LEO).

Minha gratidão ao Prof. Dr. Mauricio Foschini pelo fornecimento das amostras, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, ao Nilmar Silva Camilo pelo apoio técnico e metodológico e ao Grupo de Propriedades ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM) pela disponibilização dos equipamentos. Agradeço também ao Laboratório de Fotoquímica e Ciências de Materiais da UFU e ao Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio pela infraestrutura disponibilizada, bem como à Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia pelo fornecimento de equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos. Agradeço ainda aos técnicos Flaysner Magayver Portela e Guilherme de Lima Fernandes pelo auxílio indispensável.

Registro também meu agradecimento às ferramentas tecnológicas que auxiliaram na estruturação desta dissertação. A análise de dados e a confecção gráfica contaram com a precisão dos softwares OriginLab e Python. Agradeço também o auxílio dos modelos de linguagem Gemini e Perplecity na revisão textual e otimização de códigos $\text{\LaTeX}$, utilizados sob minha supervisão para garantir a clareza e a qualidade da apresentação deste trabalho.

Por fim, agradeço ainda à universidade pelo ambiente acadêmico e ao CNPq, à FAPEMIG e aos demais órgãos de fomento pelo apoio financeiro. Esta conquista é resultado de um esforço coletivo, e sou sinceramente grato a todos que contribuíram para o meu percurso.

"Seu lar ficou para trás agora. O mundo está à sua frente."

Gandalf (J.R.R. Tolkien)

RESUMO

Este trabalho investiga a conversão fototérmica e a geração de vapor em nanofluidos baseados em óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), obtidos via redução com ácido L-ascórbico (ALA) e cloreto de paládio ($PdCl_2$). O estudo focou na correlação entre as modificações na estrutura eletrônica e morfológica do material e suas propriedades de transporte térmico e absorção óptica. As caracterizações por microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e UV-Vis indicaram que o $PdCl_2$ favorece a restauração da rede grafítica e o empilhamento das folhas, enquanto o ALA tende a manter as folhas mais separadas, resultando em uma morfologia menos compacta. As medidas de Lente Térmica revelaram um comportamento não monotônico da difusividade térmica em função da concentração da fase dispersa: observou-se uma redução da difusividade em baixas concentrações em relação ao fluido base, seguida de um aumento em concentrações maiores. Embora as causas exatas desse comportamento ainda demandem investigação aprofundada, os dados sugerem uma complexa interação entre o transporte de calor no solvente e a presença das nanoestruturas. Nos ensaios de evaporação, as maiores eficiências (até $\sim 70\%$) não foram associadas apenas ao maior grau de ordenamento estrutural, mas sim às amostras híbridas que combinaram alta absorção óptica com uma difusividade térmica moderada, o que favorece a localização da energia térmica na interface líquido-vapor. Os resultados demonstram que o controle da agregação e das propriedades ópticas é determinante para a otimização de sistemas de conversão de energia solar térmica.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Óxido de grafeno reduzido; Geração de vapor; Conversão fototérmica; Lente térmica;

ABSTRACT

This work investigates photothermal conversion and vapor generation in nanofluids based on graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), obtained via reduction with L-ascorbic acid (ALA) and palladium chloride ($PdCl_2$). The study focused on the correlation between changes in the material's electronic and morphological structure and its thermal transport and optical absorption properties. Characterizations by electron microscopy, Raman spectroscopy and UV–Vis indicated that $PdCl_2$ favors the restoration of the graphitic network and the stacking of the sheets, while ALA tends to keep the sheets more separated, resulting in a less compact morphology. Thermal Lens measurements revealed a non-monotonic behavior of thermal diffusivity as a function of the concentration of the dispersed phase: a reduction in diffusivity was observed at low concentrations in relation to the base fluid, followed by an increase at higher concentrations. Although the exact causes of this behavior still require in-depth investigation, the data suggest a complex interaction between heat transport in the solvent and the presence of nanostructures. In evaporation tests, the highest efficiencies (up to $\sim 70\%$) were not only associated with the highest degree of structural ordering, but rather with hybrid samples that combined high optical absorption with moderate thermal diffusivity, which favors the localization of thermal energy at the liquid-vapor interface. The results demonstrate that the control of aggregation and optical properties is crucial for the optimization of solar thermal energy conversion systems.

Keywords: Graphene oxide; Reduced graphene oxide; Steam generation; Photothermal conversion; Thermal lens;

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do grafite com sequência de empilhamento AB, destacando a célula unitária.	20
Figura 2.2 – Representação esquemática dos orbitais atômicos e híbridos do carbono: (a) formas básicas dos orbitais atômicos s (esférico) e p (lobular); (b) hibridização sp com geometria linear e ângulo de ligação de 180° ; (c) hibridização sp^2 com geometria trigonal planar e ângulo de 120° , característica da rede hexagonal do grafeno; e (d) hibridização sp^3 com geometria tetraédrica e ângulo de $109,5^\circ$	21
Figura 2.3 – Estrutura cristalina do grafeno (a) e (b), evidenciando as sub-redes A e B e os vetores de rede. (c) Rede recíproca com a primeira zona de Brillouin hexagonal.	22
Figura 2.4 – Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno, ilustrando o contato entre as bandas de valência e condução nos pontos de Dirac.	23
Figura 2.5 – Modelo estrutural de óxido de grafeno com os principais grupos funcionais proposto por Lerf-Klinowski.	25
Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da formação de GO e rGO a partir da oxidação da grafite.	26
Figura 2.7 – Representação esquemática da estrutura química e das bandas eletrônicas de (a) grafeno, (b) GO e (c) rGO, destacando a abertura e a modulação do gap de energia a partir da oxidação e subsequente redução de GO.	27
Figura 2.8 – Condutividade térmica de filmes de rGO de 10 a 300 K para três amostras diferentes. As linhas tracejadas mostram o modelo integral de condutividade térmica usado para extrair informações sobre os parâmetros de dispersão.	29
Figura 2.9 – (a) Esquema ilustrando uma solução de partículas sendo iluminada com luz laser de 808 nm; ocorrendo interações ópticas de múltiplas partículas onde os fótons são espalhados e/ou absorvidos. (b) Luz espalhada experimentalmente obtida e simulada por Monte Carlo (MC), vista lateralmente de cubetas contendo dispersões aquosas de partículas nas concentrações indicadas. Os tempos de integração não são os mesmos para todos os três experimentos.	32
Figura 2.10 – Fração da luz incidente absorvida, η , por uma dispersão aquosa de $3,5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ de nanocápsulas (NS) e nanomatrioshkas (NM) em função da concentração de nanopartículas (NP) (escala logarítmica), mostrado para a lei de Beer-Lambert (BL) corrigida para espalhamento único e o método de Monte Carlo (MC).	33
Figura 2.11 – Esquematização da distribuição radial de temperatura na amostra, associada ao perfil gaussiano do feixe de excitação.	35
Figura 2.12 – Distribuição radial da variação de temperatura em função do raio normalizado ao raio do feixe de excitação.	36

Figura 2.13–Desenho ilustrativo da formação da lente térmica.	38
Figura 2.14–Simulação do sinal de lente térmica: (a) convergente e (b) divergente.	39
Figura 3.1 –(a) Revestidor rotativo com bomba QUORUM Q150R ES, equipamento utilizado para recobrimento de ouro das amostras (<i>sputtering</i>), (b) Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo VEGA 3 LMU, utilizado para análise morfológica e EDS.	42
Figura 3.2 – Espectrômetro micro-Raman modelo LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific), equipado com um microscópio óptico confocal Olympus BX41.	43
Figura 3.3 –(a) Espectrofotômetro utilizado durante as medidas, (b) Disposição das cubetas na esfera integradora acoplada ao espectrofotômetro, sendo (1) a cubeta contendo água destilada e (2) a cubeta contendo a amostra a ser analisada. As cubetas de quartzo são posicionadas nas janelas de entrada da esfera para a coleta da radiação transmitida e espalhada.	45
Figura 3.4 – Representação esquemática da montagem experimental de Lente Térmica de duplo feixe utilizada para as medidas definitivas. LE: Laser de Excitação (Argônio); LP: Laser de Prova (HeNe); C: Chopper; A: Amostra; D: Fotodetector; O: Osciloscópio.	47
Figura 3.5 – Espectros de emissão do simulador solar PLS-SXE300E/300EUV em diferentes modos de operação: modo padrão (BF) e modo UV.	49
Figura 3.6 – Montagem experimental utilizada na etapa de evaporação.	50
Figura 4.1 – Frascos contendo as amostras de (a) rGO e (b) GO.	52
Figura 4.2 – Representação visual do processo de diluição realizado.	54
Figura 4.3 – Evolução morfológica por meio do MEV das amostras de GO sob diferentes concentrações de redutores: (a) Controle em água, exibindo filme contínuo; (b) Efeito do ALA puro, formando agregados esponjosos; (c-e) Amostras híbridas mostrando a transição de agregados densos para filmes tencionados; (f) Amostra com PdCl ₂ puro, retomando a estrutura de filme compactado.	55
Figura 4.4 – Espectros EDS obtidos para as diferentes amostras analisadas.	58
Figura 4.5 – Comparação do teor de oxigênio (Wt%) entre as diferentes amostras analisadas por EDS.	60
Figura 4.6 – Espectros Raman das amostras analisadas (Laser $\lambda = 532$ nm). Em (a) visão geral evidenciando a região de alta frequência; em (b) detalhe da região de primeira ordem utilizada para o cálculo da razão de intensidades.	61
Figura 4.7 – Espectros Raman típicos de referência para GO e rGO reportados na literatura, utilizados para validação das bandas observadas.	61
Figura 4.8 – Comparativo da razão de intensidades (I_D/I_G) entre as diferentes amostras.	62
Figura 4.9 – Espectros de absorvância das amostras obtidos com esfera integradora. Observa-se a evolução da banda de absorção principal na região do UV e o perfil de decaimento na região do visível.	65

Figura 4.10–Espectros de absorção UV-vis de grafite, GO, MWrGO 450 W e MWrGO 800 W. Os espectros mostram a mudança no perfil de absorção da grafite em GO e MWrGO.	66
Figura 4.11–Comparação dos espectros de absorbância das amostras na diluição 1:4. As curvas foram ordenadas na legenda de acordo com a magnitude do deslocamento redshift observado no pico principal.	67
Figura 4.12–Análise do deslocamento do pico principal ($\Delta\lambda$). O gráfico correlaciona o aumento de $\Delta\lambda$ com a predominância de ALA na síntese.	68
Figura 4.13–Sinal transiente de Lente Térmica normalizado para amostra de GO + mL água 1:16. A linha sólida vermelha representa o ajuste teórico utilizando o modelo de Shen para feixe gaussiano.	70
Figura 4.14–Dependência da amplitude da lente térmica (θ) com a potência de excitação para as amostras a) GO + 4 mL água e b) GO + 4 mL PdCl ₂ . A linearidade das curvas confirma a natureza puramente térmica do fenômeno e a ausência de efeitos de saturação ou danos à amostra.	71
Figura 4.15–Difusividade térmica (D) obtidos para todas as amostras em diferentes diluições via Lente Térmica. Dados em 10 ⁻³ cm ² /s.	72
Figura 4.16–Efeito da concentração de óxido de grafeno na difusividade térmica para uma amostra não fracionada e duas frações: >14kDa e 1 3,5kDa (n=5,p=0,95), onde (a) em toda a faixa de concentração, (b) em c > 0,1mg/L. Note o decaimento inicial seguido de recuperação em concentrações mais altas (> 0,1 mg/L), similar ao observado experimentalmente neste trabalho.	72
Figura 4.17–Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 4 mL de água destilada.	74
Figura 4.18–Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 4 mL de ALA.	75
Figura 4.19–Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 1 mL de PdCl ₂ + 3 mL de ALA.	75
Figura 4.20–Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 2 mL de PdCl ₂ + 2 mL de ALA.	76
Figura 4.21–Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 3 mL de PdCl ₂ + 1 mL de ALA.	76
Figura 4.22–Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 4 mL de PdCl ₂	77
Figura 4.23–Taxa de evaporação (kg m ⁻² h ⁻¹) obtida para cada amostra em diferentes diluições.	79
Figura 4.24–Eficiência de conversão solar-vapor (η) calculada para as diferentes formulações.	81

Figura 4.25–Correlação entre a eficiência de evaporação e a densidade de defeitos (I_D/I_G).
Nota-se que as amostras com maior desordem estrutural tendem a apresentar maiores taxas de evaporação. 83

Figura 4.26–Correlação entre a taxa de evaporação e o deslocamento espectral ($\Delta\lambda$). O eixo X representa o deslocamento do pico de absorção UV-Vis em relação à referência, indicando o grau de restauração da conjugação eletrônica. 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Protocolo de redução e composição das amostras de GO por grupos experimental.	41
Tabela 3.2 – Média de potências medidas para cada conjunto de amostras e Irradiância (Q) calculada.	50
Tabela 4.1 – Concentração do de óxido de grafeno (GO e rGO) em diferentes amostras (mg mL^{-1}).	54
Tabela 4.2 – Composição elementar (wt%) obtida por EDS (excluindo Carbono).	59
Tabela 4.3 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através da espectroscopia Raman e a razão I_D/I_G para cada amostra.	62
Tabela 4.4 – Comparação das razões I_D/I_G obtidas neste trabalho com faixas típicas da literatura.	63
Tabela 4.5 – Taxas de evaporação $\frac{dm}{dt}$ das amostras sob simulador solar. Nota: Taxas expressas em $10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; Dil. = Proporção de diluição; Volumes de aditivos expressos em mL.	78
Tabela 4.6 – Comparação do desempenho de nanofluidos fototérmicos reportados na literatura sob irradiação de 1 sol.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LT	Lente térmica
GO	Óxido de grafeno (em inglês Graphene Oxide)
rGO	Óxido de grafeno reduzido (em inglês Reduced Graphene Oxide)
ALA	Ácido L-ascórbico
PdCl ₂	Cloreto de paládio
NPs	Nanopartículas
FEG-SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (em inglês Field Emission Gun Scanning Electron Microscope)
LSPR	Ressonância de plasmons de superfície localizada (em inglês Localized Surface Plasmon Resonance)
SERS	Espectroscopia Raman com realce de superfície (em inglês Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Raios-X
UV	Radiação ultravioleta (em inglês ultraviolet)
VIS	Luz visível (em inglês Visible Light)
NIR	Infravermelho próximo (em inglês Near-Infrared)

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Intensidade da radiação transmitida pela amostra
I_0	Intensidade da radiação incidente
A	Absorbância
T	Transmitância
α	Coefficiente de absorção
ε	Absortividade molar
c	Concentração
l	Caminho óptico da cubeta
σ	Seção de choque de absorção
N	Densidade numérica de absorvedores
λ	Comprimento de onda
ω_{1p}	Raios dos feixes de prova
ω_{oe}	Raios dos feixes de excitação
ω_{op}	Raio do laser de prova em sua cintura
z_1	Distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra
z_2	Distância entre o centro da amostra e o detector
ΔT	Varição da temperatura
A_e	Coefficiente de absorção óptica
ds/dT	Coefficiente termo-óptico
D	Difusividade térmica
K	Condutividade térmica
η	Eficiência quântica de fluorescência
t_c	Tempo característico de formação da lente térmica
P_e	Potência do feixe de excitação

Δn	Mudança do índice de refração
θ	Fase acumulada pelo feixe de prova ao atravessar a amostra
l_{eff}	Comprimento efetivo de absorção da amostra
z_c	Distância confocal do feixe de prova
λ_p	Comprimento de onda do feixe de prova
ϕ	Função temporal adimensional associada à difusão térmica
ρ	Densidade do meio
c_p	Calor específico a pressão constante do meio
K	Condutividade térmica do meio
m	Razão quadrática entre o raio do feixe de prova e o raio do feixe excitador na amostra
V	Parâmetro adimensional de posição, definido como a razão entre a distância da cintura do feixe de prova à amostra e a distância confocal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Do Grafite ao Grafeno: Estrutura e Propriedades	19
2.1.1	Grafite	19
2.1.2	Grafeno	20
2.2	Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)	23
2.2.1	Óxido de grafeno (GO)	23
2.2.2	Óxido de grafeno reduzido (rGO)	25
2.2.3	Estrutura de bandas e propriedades termo-ópticas de folhas de GO e rGO	26
2.3	Métodos de Síntese de Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)	29
2.3.1	Síntese de Óxido de Grafeno (GO)	29
2.3.2	Síntese de Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)	30
2.4	Geração de vapor mediada por folhas de carbono	31
2.4.1	Regime de baixa potência: aprisionamento de luz	32
2.4.2	Mecanismo fototérmico em estruturas de carbono (GO e rGO)	34
2.5	Efeito de Lente Térmica	35
2.5.1	Formação da Lente Térmica	35
2.6	Modelo Teórico da Lente Térmica de Dois Feixes no Modo Descasado	36
2.6.1	Elementos fundamentais do modelo teórico	36
2.6.2	Propagação do feixe de prova e equação do sinal transiente de LT	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	Preparação das amostras	40
3.1.1	Redução do Óxido de Grafeno	40

3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS)	41
3.3	Espectroscopia Raman	43
3.3.1	Preparação das Amostras	43
3.3.2	Parâmetros Experimentais	43
3.4	Medidas de Absorbância	44
3.4.1	Procedimento Experimental	44
3.5	Lente Térmica: Arranjo Experimental (Duplo Feixe)	45
3.5.1	Sistemas de Excitação e Prova	45
3.5.2	Aquisição e Processamento de Sinais	46
3.6	Medida de Evaporação	47
3.6.1	Materiais e Equipamentos	47
3.6.2	Espectro de emissão do simulador solar	48
3.6.3	Montagem Experimental	49
3.6.4	Procedimento Experimental	50
3.6.5	Fontes de Incerteza e Ajustes Realizados	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Avaliação Preliminar e Diluição das Amostras	52
4.1.1	Procedimento de Diluição e Concentrações Finais	53
4.2	Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
4.2.1	Discussão Geral	56
4.3	Resultados da Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS)	57
4.3.1	Espectros EDS das amostras	58
4.3.2	Discussão dos resultados de EDS	59
4.4	Resultados de Espectroscopia Raman	60
4.4.1	Análise de Espectroscopia Raman: Razão I_D/I_G	62
4.4.2	Discussão: Modulação da Estrutura Cristalina	63

4.5	Medida de Absorbância	64
4.5.1	Espectros de Absorbância e Transições Eletrônicas	64
4.5.2	Comparação entre as Amostras	67
4.6	Lente Térmica	69
4.7	Medidas de Evaporação	74
4.7.1	Variação de Massa em Função do Tempo	74
4.7.2	Taxas de Evaporação e Eficiência de Conversão Fototérmica	79
4.8	Correlação entre Taxas de Evaporação e Parâmetros Físico-Químicos	82
4.8.1	Influência da Desordem Estrutural (Raman)	82
4.8.2	Influência da Restauração Óptica ($\Delta\lambda$)	84
4.8.3	Conclusão da Análise Correlacional	86
5	CONCLUSÃO	87
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A – CÓDIGOS PYTHON UTILIZADOS	98
A.1	Código plotagem gráfica	98

1 INTRODUÇÃO

A crescente desigualdade social, juntamente com a escassez de recursos básicos, como a água potável, é um desafio social significativo enfrentado pela sociedade moderna no século XXI. Atualmente, estima-se que aproximadamente 2 bilhões de pessoas não possuam acesso a este recurso essencial para a vida, o que impacta não só a saúde, mas também a qualidade de vida e a realização de tratamentos médicos [1, 2]. Este cenário é agravado devido à falta de acesso a serviços essenciais, o que aumenta os riscos à saúde, ocasionando desidratação e infecções [3].

Nesse sentido, é essencial o desenvolvimento de pesquisas em tecnologias de dessalinização e esterilização, com o intuito de obter soluções acessíveis e eficientes. Entretanto, uma desvantagem inerente a vários desses métodos é que eles consomem uma alta quantidade de energia, tornando-os inviáveis para serem utilizados em áreas com recursos limitados [4, 5]. No intuito de contornar essa limitação, há uma abordagem em desenvolvimento, extremamente promissora e de crescente interesse científico e tecnológico: o uso de nanofluidos para a geração de vapor de água. O vapor produzido por esses sistemas pode ser utilizado não apenas para dessalinização, mas também para a esterilização de efluentes e dejetos orgânicos, aproveitando o calor e a ação combinada de temperatura e radiação na eliminação de microrganismos [6, 7, 8]. Esse interesse ocorre pelo fato de que esses sistemas são uma alternativa viável para regiões carentes de infraestrutura energética, uma vez que podem operar de forma descentralizada sob irradiação solar [9, 10, 11].

A técnica de absorção volumétrica baseia-se na conversão direta e eficiente da radiação incidente em energia térmica no interior do fluido de trabalho. Para viabilizar esse processo, utilizam-se suspensões coloidais, frequentemente denominadas nanofluidos, constituídas por um fluido base (geralmente água) e nanoestruturas dispersas que atuam como centros de absorção e transferência de calor. Diversas classes de materiais têm sido exploradas como agentes fototérmicos, incluindo nanopartículas metálicas, semicondutores e materiais à base de carbono [12, 13].

Neste contexto, suspensões contendo óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) têm despertado grande interesse científico devido às suas propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas singulares, que os tornam candidatos promissores para aplicações em dessalinização, tratamento de efluentes e esterilização solar [14, 15]. Em particular, o GO apresenta um pico de absorção característico na região do ultravioleta, associado à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$. Já o rGO, devido à restauração parcial da rede grafitica e ao consequente aumento na extensão dos domínios sp^2 , exibe uma absorção mais intensa e alargada que se estende pelo visível e pelo infravermelho próximo. Essa característica de absorção em banda larga torna o rGO especialmente

vantajoso para o aproveitamento integral do espectro solar em processos fototérmicos [16, 17].

Em particular, o ácido L-ascórbico (ALA) foi escolhido como agente redutor por ser um composto de baixo custo, abundante, não tóxico e ambientalmente amigável, características que se alinham aos princípios da química verde [18]. A utilização de rotas verdes na produção de materiais avançados tem ganhado destaque na busca por processos mais seguros, economicamente viáveis e com menor impacto ambiental. Por essa razão, neste trabalho investigam-se sistemas que combinam o ALA ao cloreto de paládio (PdCl_2), um agente redutor de elevada eficiência. As folhas de GO e rGO obtidas por diferentes rotas de redução são, então, dispersas em água deionizada e avaliadas quanto ao seu desempenho na geração de vapor de água sob excitação por simulador solar, permitindo correlacionar os efeitos dos agentes redutores com as propriedades estruturais, ópticas e termoevaporativas das suspensões coloidais.

Foram realizados estudos visando principalmente a caracterização óptica e térmica de dispersões aquosas contendo grafeno oxidado e grafeno reduzido, na forma de suspensões estáveis de folhas em água deionizada [19, 20]. Do ponto de vista óptico, investiga-se como a redução química desloca o pico de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ do GO para comprimentos de onda maiores e intensifica a absorção no visível, enquanto, do ponto de vista térmico, avaliam-se a resposta de aquecimento, a taxa de evaporação e o tempo de estabilização em regime estacionário sob fluxo contínuo de luz [17, 21]. Para tanto, foram realizados experimentos fototérmicos, de absorção óptica e de geração de vapor com excitação luminosa, utilizando luz incoerente (simulador solar). Parte dos resultados obtidos é comparada com outras publicações e permite fundamentar o uso de suspensões coloidais na maioria dos sistemas baseados em fluido térmico, considerando critérios como eficiência de conversão solar-térmica, estabilidade coloidal e tempo de estabilização do sistema em estado estacionário de evaporação [22, 23].

No entanto, as lacunas que a literatura ainda precisa suprir dizem respeito, principalmente, à dinâmica de aquecimento em tempos curtos e sob fluxos luminosos variáveis, que, de fato, representam a passagem de nuvens ou sombreamento em condições reais de operação [10]. Além disso, ainda há poucas investigações sistemáticas sobre como diferentes rotas de redução (verdes ou convencionais) e diferentes arquiteturas de material (nanofluidos volumétricos, aerogéis, filmes interfaciais, compósitos com polímeros ou óxidos metálicos) influenciam simultaneamente a eficiência evaporativa, a robustez mecânica e o custo dos dispositivos [16, 17]. Encontrar dispersões aquosas que possuam grande potencial evaporativo em condições estacionárias e que também respondam de forma eficiente a variações rápidas de irradiância é particularmente interessante em aplicações práticas, principalmente em locais com poucos recursos e grande variação climática [24].

Por fim, este estudo tenta fortalecer a pesquisa nacional neste campo, que ainda está em desenvolvimento no Brasil, mas possui grande potencial para contribuições científicas e

tecnológicas [4, 9]. Entre os diversos materiais estudados para geração de vapor solar (como metais plasmônicos: Au, Ag e Cu, óxidos metálicos escuros, negro de fumo, carvões ativados, aerogéis de grafeno e nanofluidos à base de GO/rGO) os materiais de carbono destacam-se pela ampla absorção espectral, baixo custo relativo, abundância e compatibilidade com processos de baixo impacto ambiental [16, 17, 21]. Os resultados alcançados nesta dissertação podem apoiar o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e inovadoras que respondam às demandas contemporâneas por energia mais limpa e por processos industriais mais eficientes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, com o objetivo de obter uma compreensão geral acerca dos assuntos que serão abordados nos próximos capítulos, serão revisados os principais conceitos relacionados ao grafeno e sua interação com a radiação, os mecanismos de absorção e conversão de energia térmica, métodos de síntese e as características específicas do GO e do rGO que os tornam tão promissores para todas as aplicações possíveis desses materiais.

2.1 DO GRAFITE AO GRAFENO: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

2.1.1 Grafite

O grafite é uma das formas alotrópicas mais conhecidas do carbono. Sua estrutura tridimensional é composta pelo empilhamento de um número praticamente infinito de camadas de átomos de carbono sp^2 . Cada átomo de carbono apresenta hibridização trigonal, com ângulos de ligação de aproximadamente 120° , e está covalentemente ligado a outros três átomos por ligações σ , formando uma rede hexagonal bidimensional de longo alcance [25, 26, 27].

As folhas de carbono (planos basais) são mantidas coesas entre si por fracas forças de van der Waals, mediadas pela sobreposição dos orbitais não hibridizados $2p_z$, responsáveis pelas ligações π . Enquanto as ligações σ , localizadas no plano, são fortes e difíceis de romper, as ligações π entre os planos apresentam caráter fraco, permitindo o deslizamento e a separação relativamente fácil das camadas. A distância entre planos sucessivos é de aproximadamente 0,335 nm, valor superior a mais do que o dobro da distância entre átomos vizinhos no mesmo plano basal (0,141 nm) [25, 26].

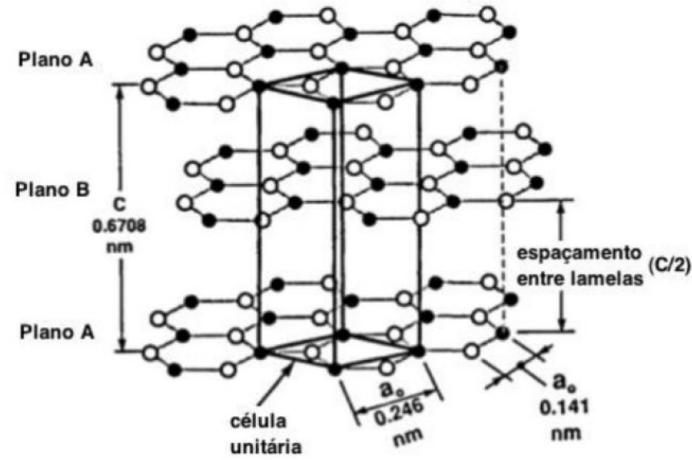


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do grafite com sequência de empilhamento AB, destacando a célula unitária.

Fonte: Retirado de [28].

A estrutura cristalina do grafite é apresentada na Figura 2.1, exibindo o empilhamento AB (também conhecido como empilhamento de Bernal). Nesse arranjo, os átomos de carbono localizados nos vértices dos hexágonos de uma camada (camada B) se projetam sobre os centros vazios dos hexágonos da camada adjacente (camada A). Nessa configuração, a célula unitária é composta por quatro átomos de carbono, sendo as constantes de rede $a = 0,246$ nm e $c = 0,670$ nm, respectivamente [27]. O eixo c representa a direção perpendicular ao plano basal, isto é, a direção ao longo do empilhamento das camadas equivalentes.

Outra característica fundamental do grafite é o seu caráter anisotrópico, isto é, a dependência de suas propriedades físicas em relação à direção de medição. Devido às fortes ligações σ no plano, o grafite exibe elevada condutividade térmica e elétrica paralelamente às camadas. Em contrapartida, na direção perpendicular aos planos, seu desempenho é significativamente inferior, em razão das frágeis interações de van der Waals que separam as lâminas [28].

2.1.2 Grafeno

O grafeno é constituído por uma monocamada planar de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal. O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência distribuídos nos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ [29]. No grafeno, ocorre a hibridização do tipo sp^2 , na qual o orbital $2s$ se combina com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ para formar três orbitais híbridos coplanares orientados a 120° entre si (Figura 2.2) [30]. A sobreposição frontal desses orbitais resulta nas ligações covalentes fortes do tipo σ , responsáveis pela estabilidade mecânica e pela estrutura em favor de

mel (*honeycomb*) do material. O orbital $2p_z$ restante, perpendicular ao plano, forma as ligações π , que são deslocalizadas e governam as propriedades eletrônicas e ópticas do grafeno [30].

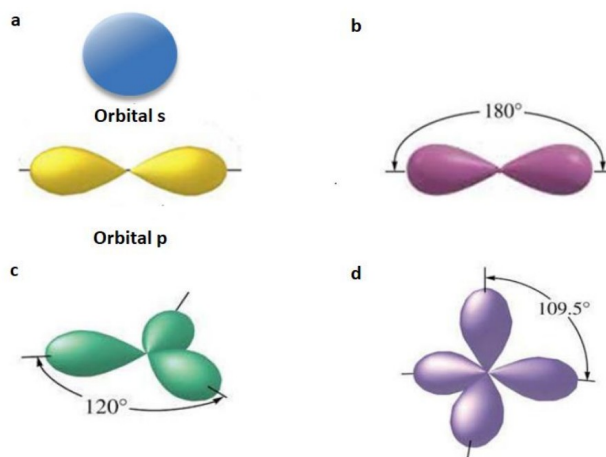


Figura 2.2 – Representação esquemática dos orbitais atômicos e híbridos do carbono: (a) formas básicas dos orbitais atômicos s (esférico) e p (lobular); (b) hibridização sp com geometria linear e ângulo de ligação de 180° ; (c) hibridização sp^2 com geometria trigonal planar e ângulo de 120° , característica da rede hexagonal do grafeno; e (d) hibridização sp^3 com geometria tetraédrica e ângulo de $109,5^\circ$.

Fonte: Retirado de [29].

Cristalograficamente, a rede *honeycomb* não é uma rede de Bravais simples, mas pode ser descrita como uma rede hexagonal com uma base de dois átomos por célula unitária, denotados como sub-redes A e B (Figura 2.3) [31]. A distância entre átomos de carbono vizinhos é de aproximadamente $1,42 \text{ \AA}$, com uma constante de rede $a \approx 2,46 \text{ \AA}$ [30]. No espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin também apresenta formato hexagonal, onde se destacam os pontos de alta simetria K e K' , conhecidos como pontos de Dirac [31].

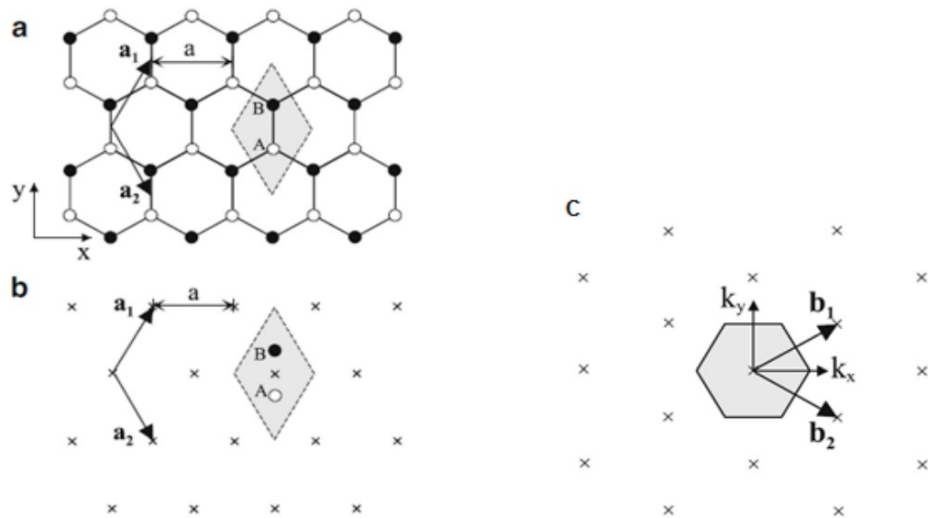


Figura 2.3 – Estrutura cristalina do grafeno (a) e (b), evidenciando as sub-redes A e B e os vetores de rede. (c) Rede recíproca com a primeira zona de Brillouin hexagonal.

Fonte: Retirado de [31].

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser modelada pela aproximação de ligação forte (*tight-binding*), considerando os elétrons dos orbitais p_z [30]. Esse modelo revela que a banda de valência e a banda de condução se tocam exatamente nos pontos de Dirac K e K' (Figura 2.4), caracterizando o grafeno neutro como um semicondutor de *gap* zero (ou semimetal) [31, 29].

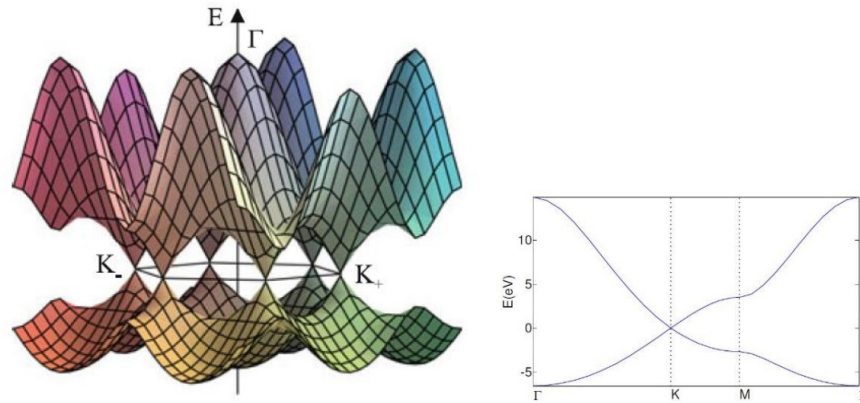


Figura 2.4 – Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno, ilustrando o contato entre as bandas de valência e condução nos pontos de Dirac.

Fonte: Retirado de [31, 29].

Uma característica singular do grafeno é que, nas proximidades desses pontos de Dirac, a relação de dispersão de energia não é parabólica, como na maioria dos semicondutores, mas sim linear:

$$E(\mathbf{k}) \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|,$$

onde $v_F \approx 10^6$ m/s é a velocidade de Fermi [30]. Essa dispersão linear implica que os portadores de carga (elétrons e buracos) se comportam como férmions de Dirac sem massa, movendo-se com uma velocidade efetiva comparável à velocidade da luz, o que confere ao grafeno mobilidades eletrônicas excepcionais [30].

2.2 ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)

2.2.1 Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) pode ser descrito como uma monocamada de átomos de carbono contendo regiões aromáticas distribuídas aleatoriamente (carbono em hibridização sp^2) e regiões alifáticas oxigenadas (carbono em hibridização sp^3) [32]. Em geral, o GO é obtido a partir da oxidação da grafite com agentes oxidantes em meio ácido forte, seguida de esfoliação mecânica ou assistida por sonificação, produzindo folhas (lâminas) de espessura nanométrica, que podem variar de monocamada a poucas camadas [32].

Essas condições de síntese introduzem uma elevada densidade de defeitos estruturais e químicos, de modo que a estrutura do GO é desordenada e depende fortemente do método e das condições de oxidação adotadas [32]. Embora sua estrutura química não seja rigorosamente definida, sabe-se que o material contém grupos funcionais oxigenados, como carboxila, carbonila, hidroxila e epóxi, distribuídos ao longo da folha [32].

De forma geral, grupos epóxi e hidroxila encontram-se preferencialmente sobre a superfície do plano basal, acima e abaixo da folha, enquanto grupos carbonila e carboxila se localizam predominantemente nas bordas das lâminas de GO [33, 34]. A presença desses grupos confere ao material elevada hidrofiliabilidade e boa dispersão em solventes polares, em especial água, o que é fundamental para a preparação de dispersões coloidais estáveis e para a interação com outras matrizes e moléculas [34].

Diferentemente do grafeno, constituído apenas por átomos de carbono sp^2 em uma rede conjugada estendida, o GO contém quantidades significativas de oxigênio e hidrogênio ligados covalentemente ao plano basal e as bordas, formando grupos funcionais oxigenados [33]. Para que essas funcionalidades se formem, parte dos átomos de carbono sofre mudança de hibridização de sp^2 para sp^3 , interrompendo a conjugação eletrônica do tipo π em regiões localmente oxidadas [33].

O material resultante pode ser visto como um mosaico constituído por domínios não oxidados, ainda com hibridização sp^2 e rede *honeycomb* preservada, intercalados com domínios oxidados nos quais o carbono assume hibridização sp^3 [33]. Esses domínios sp^3 são ligeiramente deslocados para fora do plano, de forma que folhas individuais de GO apresentam espessura típica maior (da ordem de aproximadamente 1,0-1,2 nm) em comparação com o grafeno cristalino de monocamada [34].

Embora a estrutura química detalhada do GO ainda não seja completamente compreendida, diversos modelos estruturais tem sido propostos com base em técnicas espectroscópicas, tais como ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) [33, 34]. O modelo mais aceito atualmente é o modelo de Lerf-Klinowski, ilustrado na Figura 2.5, no qual grupos hidroxila e epóxi estão distribuídos aleatoriamente sobre o plano basal, enquanto grupos carboxílicos e carbonila se concentram nas bordas das folhas de GO, conferindo ao material caráter predominantemente isolante [33].

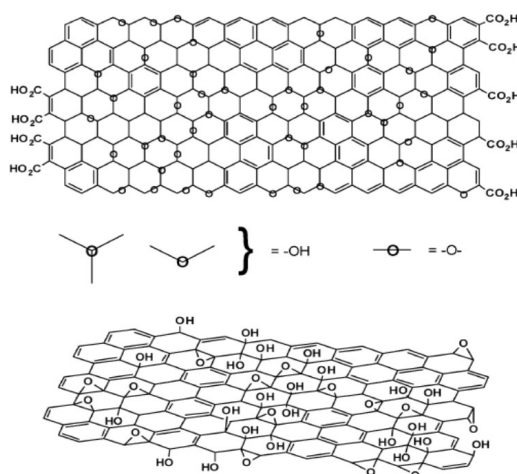


Figura 2.5 – Modelo estrutural de óxido de grafeno com os principais grupos funcionais proposto por Lerf-Klinowski.

Fonte: Retirado de [34].

A presença de grupos funcionais na superfície do GO, além de modificar profundamente suas propriedades físicas e químicas, torna esse material um excelente precursor para modificações químicas adicionais [34]. Tais grupos oxigenados são altamente reativos e podem interagir com a superfície de outros materiais por meio de ligações covalentes, interações não covalentes, atração eletrostática, adsorção física ou forças de Van Der Waals [34, 35].

No procedimento clássico de síntese, a grafite é inicialmente oxidada em meio ácido, resultando em óxido de grafite, um material tridimensional no qual as lamelas de grafite são intercaladas por grupos oxigenados e moléculas de água adsorvidas [35]. Quando o óxido de grafite é esfoliado em solventes orgânicos ou polares, frequentemente com auxílio de sonificação, são obtidas suspensões de óxido de grafeno contendo folhas multicamadas ou, sob condições adequadas, folhas de monocamada [35]. Estudos indicam que a distância entre as camadas em óxido de grafite aumenta com a umidade relativa, devido a inserção de moléculas de água entre as folhas, e que o GO disperso em água apresenta carga superficial negativa (potencial zeta negativo) [35]. Essa carga negativa gera forte repulsão eletrostática entre as folhas, dificultando a re-agregação das lâminas e favorecendo a formação de suspensões aquosas estáveis, aspecto crucial para aplicações em filmes finos, membranas, compósitos e nanofluidos fototérmicos baseados em GO [35].

2.2.2 Óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é obtido a partir do GO por processos de remoção parcial dos grupos funcionais oxigenados, com o objetivo de restaurar, ao menos em parte, a

rede conjugada sp^2 e as propriedades eletrônicas do grafeno [34]. Enquanto o GO é tipicamente eletricamente isolante devido a ruptura extensa da rede grafítica, o rGO pode apresentar comportamento semicondutor ou semimetálico, ainda que com um número significativo de defeitos estruturais remanescentes [34].

Em um esquema simplificado, pode-se considerar a sequência grafite $\rightarrow$ óxido de grafite $\rightarrow$ óxido de grafeno $\rightarrow$ óxido de grafeno reduzido, ilustrada na Figura 2.6 [36]. Para que características semicondutoras ou semimetálicas reapareçam em GO, é necessário remover o excesso de grupos funcionais oxigenados e recuperar, tanto quanto possível, a estrutura grafítica original [34]. O material resultante desse processo de redução é denominado óxido de grafeno reduzido (rGO) [34].

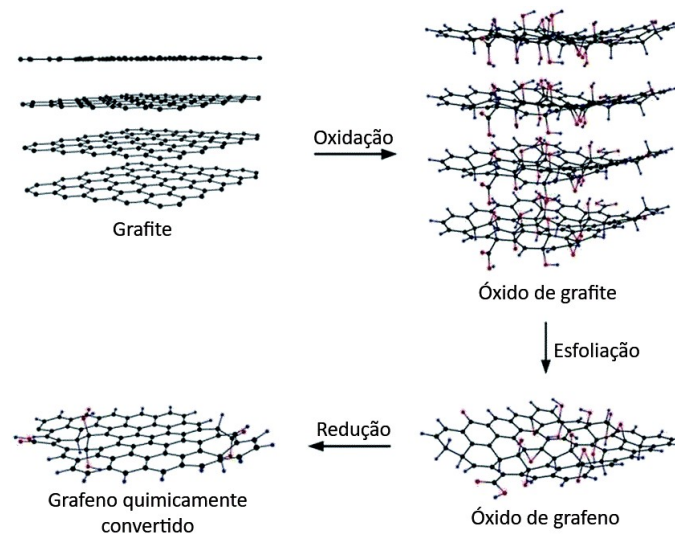


Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da formação de GO e rGO a partir da oxidação da grafite.

Fonte: Adaptado de [36].

As folhas de rGO obtidas são estruturalmente semelhantes as de grafeno, porém apresentam muitos defeitos, tais como vacâncias (lacunas), regiões amorfas e grupos oxigenados residuais, o que afeta diretamente a mobilidade dos portadores de carga e as propriedades ópticas e químicas [34]. Diversos métodos de redução de GO tem sido propostos, incluindo redução térmica, métodos assistidos por radiação (por exemplo, ultravioleta), redução química ou combinações entre essas abordagens [34].

2.2.3 Estrutura de bandas e propriedades termo-ópticas de folhas de GO e rGO

A estrutura de rede de grafeno, GO e rGO, bem como suas respectivas estruturas de bandas eletrônicas, é ilustrada esquematicamente na Figura 2.7 [37]. No caso do grafeno, a rede

cristalina é composta por hexágonos ordenados de átomos de carbono em hibridização sp^2 , e a estrutura de bandas é caracterizada pelo contato entre as bandas de valência e de condução nos pontos de Dirac, o que resulta em um material semimetálico com *gap* de energia nulo [30].

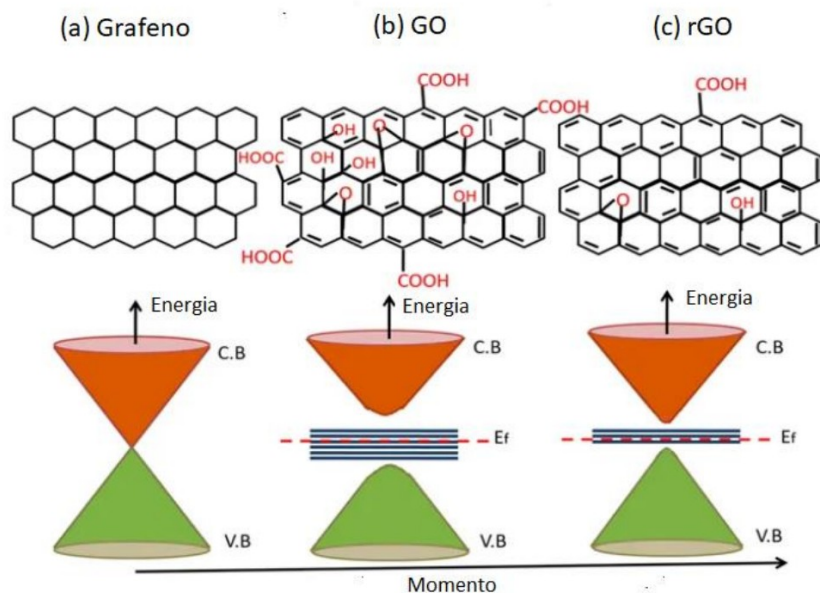


Figura 2.7 – Representação esquemática da estrutura química e das bandas eletrônicas de (a) grafeno, (b) GO e (c) rGO, destacando a abertura e a modulação do *gap* de energia a partir da oxidação e subsequente redução de GO.

Fonte: Adaptado de [38, 37].

Quando o grafeno é funcionalizado quimicamente para formar óxido de grafeno (GO), a introdução de grupos oxigenados rompe a rede conjugada sp^2 , levando à abertura de um *gap* de energia na estrutura de bandas, conforme ilustrado na Figura 2.7 (b) [39, 37]. Dependendo do grau de oxidação e do nível de recuperação dos domínios sp^2 , o material pode comportar-se como isolante ou semiconductor, como no caso do óxido de grafeno reduzido (rGO) (Figura 2.7 c). Tanto o GO quanto o rGO apresentam significativa desordem estrutural. A presença de grupos funcionais e defeitos na rede cristalina induz o surgimento de estados localizados dentro da banda proibida (representados pelas linhas azuis próximas ao nível de Fermi, E_f). Esses estados intra-banda desempenham um papel crucial nas propriedades ópticas e de transporte, atuando como centros de recombinação ou armadilhas de carga [39].

As propriedades ópticas de folhas de GO e rGO dispersas em água são dominadas, em grande parte, por transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow n^*$, envolvendo estados eletrônicos localizados em domínios sp^2 e níveis ligados a grupos funcionais oxigenados [37, 40]. O GO apresenta um pico de absorção óptica característico na região do ultravioleta (em torno de 230 nm), atribuído as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos de carbono, e uma banda menos intensa próxima de

300 nm, associada as transições $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos oxigenados [40]. Já o rGO, após a remoção parcial dos grupos oxigenados e a restauração dos domínios sp^2 , exibe um deslocamento desse pico em direção a regiões de maior comprimento de onda (prox. 260–270 nm) e uma absorção mais intensa e alargada no visível, refletindo a recuperação da conjugação eletrônica [41, 37].

Quanto à fluorescência, o GO exibe uma emissão dependente do comprimento de onda de excitação, atribuída a domínios conjugados isolados e estados localizados criados pela oxidação parcial da estrutura [41]. No entanto, é fundamental ressaltar que essa fotoluminescência apresenta baixa eficiência quântica, com valores típicos situando-se na ordem de 0,1% a 1,0% para dispersões aquosas de GO convencional [42, 43]. A dinâmica de relaxação dos portadores excitados nesses materiais é governada predominantemente por canais de decaimento não radiativos (como o acoplamento elétron-fônon), que são significativamente mais eficientes do que as vias radiativas. Consequentemente, a contribuição da emissão luminosa é frequentemente desprezada em estudos focados na conversão de energia, onde a termalização é o processo de interesse. Após a redução, o rGO tende a apresentar uma intensidade de fluorescência ainda menor, uma vez que a coalescência dos domínios sp^2 reduz o número de centros emissores isolados e favorece a deslocalização eletrônica e a dissipação térmica [44].

Do ponto de vista estrutural, o espectro Raman de folhas de GO apresenta bandas características em aproximadamente 1350 cm^{-1} (banda D) e 1600 cm^{-1} (banda G), indicando, respectivamente, a introdução de desordem estrutural e a presença de domínios grafíticos preservados [44]. No rGO, a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) frequentemente aumenta, refletindo a criação de novos defeitos durante o processo de redução, ao mesmo tempo em que se formam domínios sp^2 de diferentes tamanhos [45].

As propriedades térmicas também são significativamente afetadas. A introdução de grupos oxigenados e defeitos no GO reduz drasticamente a condutividade térmica em comparação ao grafeno cristalino, devido ao espalhamento intenso de fônons pela desordem estrutural e tensões locais na rede [46, 47]. Estudos mostram que o aumento do grau de oxidação pode diminuir a condutividade térmica do GO em até 2-3 ordens de grandeza em relação ao grafeno, com valores convergindo para poucas unidades de $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ em amostras altamente defeituosas [46].

No rGO, a remoção parcial dos grupos oxigenados e a restauração da rede conjugada π aumentam a condutividade térmica em relação ao GO, ainda que esta permaneça abaixo dos valores do grafeno ideal, caracterizando um regime intermediário de transporte de fônons dominado pelo espalhamento por defeitos [48]. Medidas em filmes de rGO indicam condutividades na ordem de dezenas a cerca de $100\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à temperatura ambiente. Observa-se que a condutividade térmica escala positivamente com a temperatura de recozimento utilizada no processo de redução, conforme ilustrado na Figura 2.8. Isso ocorre porque o tratamento térmico

em temperaturas mais elevadas promove uma eliminação mais efetiva de defeitos estruturais e a coalescência de domínios sp^2 , aumentando o livre caminho médio dos fônons e tornando esses filmes promissores para dissipação de calor [49].

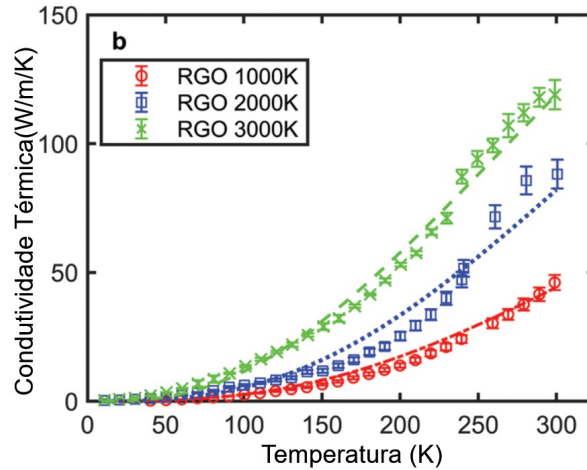


Figura 2.8 – Condutividade térmica de filmes de rGO de 10 a 300 K para três amostras diferentes. As linhas tracejadas mostram o modelo integral de condutividade térmica usado para extrair informações sobre os parâmetros de dispersão.

Fonte: Adaptado de [49].

No contexto desta dissertação, serão consideradas suspensões aquosas contendo folhas (lamelas) de GO e rGO, com dimensões laterais micrométricas e espessura nanométrica, devidamente estabilizadas em meio líquido. As diferenças estruturais, ópticas e térmicas discutidas acima entre GO e rGO permitem racionalizar o comportamento de absorção de luz, aquecimento e geração de vapor observado nessas dispersões, que serão exploradas nos experimentos fototérmicos apresentados nos capítulos seguintes [34, 37].

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)

O desenvolvimento de materiais à base de grafeno depende diretamente dos métodos de síntese que são empregados, uma vez que a forma como esses materiais são preparados influencia suas propriedades estruturais, químicas, ópticas e elétricas, e, dessa forma, seu desempenho em aplicações tecnológicas, como conversão fototérmica, sensores, eletrônica e purificação de água [50, 51, 34]. Logo, é essencial que seja feita uma revisão breve dos métodos de síntese desses materiais.

2.3.1 Síntese de Óxido de Grafeno (GO)

O GO é geralmente obtido por meio da oxidação química da grafite, que é um material abundante e de baixo custo. O processo mais amplamente utilizado é o método de Hummers,

desenvolvido em 1958, e suas variações subsequentes, como os métodos de Hummers modificado e de Tour [52, 53]. Essa síntese envolve a introdução de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila) nas camadas de grafite, o que resulta na exfoliação das folhas de grafeno oxidado em meio aquoso.

No método original de Hummers [52], a grafite é oxidada por uma mistura de KMnO_4 (permanganato de potássio), NaNO_3 (nitrato de sódio) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Essa reação libera calor e forma subprodutos perigosos, como dióxido de nitrogênio (NO_2) e pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5). Em seguida, adiciona-se H_2O_2 para interromper a reação e reduzir os íons permanganato residuais. A exfoliação das camadas de GO ocorre espontaneamente em meio aquoso, devido à repulsão entre os grupos oxigenados carregados negativamente presentes nas folhas [53, 34]. Algumas modificações modernas visam tornar o processo mais seguro e eficiente, como a substituição do NaNO_3 por ácido fosfórico (H_3PO_4), o que resulta em uma menor formação de gases tóxicos e em um melhor controle da oxidação.

As amostras utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Prof. Dr. Mauricio Foschini e sintetizadas por uma rota de Hummers modificada. Nos capítulos seguintes, será apresentada uma caracterização estrutural e elementar, utilizada para descrever o material de partida.

2.3.2 Síntese de Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

O rGO pode ser obtido a partir da redução química, térmica, eletroquímica ou fototérmica do GO, com o objetivo de remover parcial ou totalmente os grupos oxigenados, restaurando parcialmente a estrutura conjugada do grafeno [50, 51]. O método de síntese adotado influencia diretamente propriedades fundamentais dos materiais, como área superficial específica, condutividade elétrica, grau de hidrofobicidade, comportamento óptico e estabilidade térmica [34, 50]. De forma geral, o óxido de grafeno (GO) apresenta excelente dispersão em meio aquoso devido à presença de grupos oxigenados hidrofílicos, enquanto o óxido de grafeno reduzido (rGO), ao ter parte desses grupos removidos, passa a exibir maior condutividade elétrica e maior absorção na região do infravermelho, propriedades especialmente desejáveis em aplicações baseadas em conversão fototérmica [50, 54].

A redução química é o método mais comum devido à sua simplicidade e baixo custo. Agentes redutores, como hidrazina (N_2H_4), ácido ascórbico, borohidreto de sódio (NaBH_4) e até mesmo compostos naturais (como extratos vegetais), têm sido empregados. O ácido ascórbico, por exemplo, é amplamente utilizado por ser menos tóxico e ambientalmente amigável. A eficiência da redução depende da concentração do redutor, da temperatura e do tempo de reação. Nesse contexto, o cloreto de paládio (PdCl_2) é frequentemente utilizado como um catalisador para auxiliar o processo; ele facilita a cinética da reação, promovendo a remoção dos grupos funcionais oxigenados do GO [50, 55, 56, 57, 58].

Neste trabalho, será utilizado o método de redução química para a síntese do rGO, devido à sua simplicidade operacional, baixo custo, fácil reprodutibilidade e sem a necessidade de altas condições de temperatura e pressão [50, 51]. A escolha do método químico também está alinhada aos objetivos desta dissertação, voltada à geração de vapor mediada por luz. Nessa aplicação, busca-se um material com alta capacidade de absorção óptica, estabilidade térmica razoável e comportamento reprodutível frente à irradiação luminosa. Além disso, essa abordagem possibilita a utilização de redutores menos tóxicos e mais sustentáveis, como o ácido ascórbico, o que favorece tratamentos baseados em síntese verde e compatíveis com futuras aplicações ambientais ou biomédicas [50, 55].

2.4 GERAÇÃO DE VAPOR MEDIADA POR FOLHAS DE CARBONO

A geração de vapor mediada por partículas dispersas pode ocorrer em dois regimes físicos distintos, determinados pela densidade de energia incidente. Em alta potência, o aquecimento fototérmico local pode levar a temperaturas próximas ao limite espinodal¹ da água, promovendo a nucleação explosiva de bolhas ao redor de absorvedores altamente eficientes, como nanoestruturas metálicas plasmônicas, em estudos de termoplasmonia² [59] e em suspensões diluídas irradiadas por laser [60]. Esse regime é caracterizado por comportamento fortemente não linear, com dependência de limiares de fluência e dinâmica térmica ultrarrápida. Em baixa potência, regime típico da evaporação solar, a geração de vapor é dominada pela amplificação coletiva da absorção óptica e pelo confinamento de energia no fluido. Nesse contexto, o aprisionamento múltiplo da luz em dispersões aquosas de partículas absorvedoras possibilita aquecimento localizado suficiente para promover a evaporação, mesmo com temperaturas médias abaixo da ebulição [61].

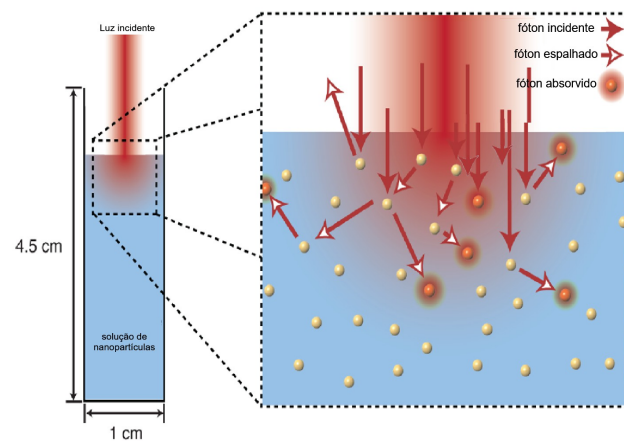
Neste trabalho, considera-se exclusivamente o regime de baixa potência, por corresponder diretamente às condições experimentais adotadas. Embora o regime de baixa potência não atinja o limite espinodal, a temperatura da amostra pode ser determinada em diferentes escalas. Experimentalmente, a temperatura global do fluido é monitorada via termometria convencional, enquanto a variação local de temperatura (ΔT) induzida pela absorção fototérmica pode ser quantificada por meio da técnica de Lente Térmica. Esta técnica permite correlacionar o sinal termo-óptico com as propriedades de transporte do fluido, possibilitando estimar a elevação de temperatura na vizinhança das nanoestruturas de rGO.

¹ **Limite espinodal** refere-se à temperatura máxima teórica de superaquecimento de um líquido (aprox. 280° C – 300° C para a água a 1 atm), ponto no qual a fase líquida se torna termodinamicamente instável e a barreira de energia para a nucleação de vapor desaparece, resultando em uma mudança de fase explosiva e espontânea.

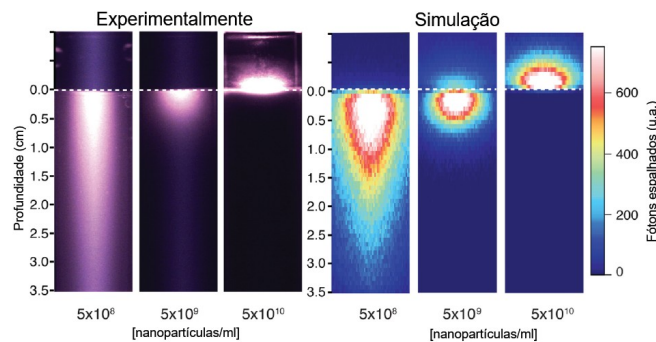
² **Termoplasmonia** é a subárea da fotônica que investiga a conversão de luz em calor em nanoestruturas metálicas, mediada pelo decaimento não radiativo (efeito Joule) de plásmons de superfície localizados (LSPR).

2.4.1 Regime de baixa potência: aprisionamento de luz

No regime de baixa potência, típico da iluminação solar, a geração de vapor mediada por partículas dispersas não ocorre por nucleação abrupta de bolhas, mas sim por um mecanismo contínuo de aquecimento localizado, governado pelo transporte clássico de calor. A potência incidente é insuficiente para levar a água a temperaturas extremas associadas à nucleação explosiva, como ocorre sob pulsos de alta fluência. Em vez disso, o papel dominante das partículas (no presente trabalho, folhas de GO e rGO) é modificar a maneira como a luz penetra e se distribui no fluido, criando regiões de alta densidade de absorção próximas à superfície iluminada [61].



(a)



(b)

Figura 2.9 – (a) Esquema ilustrando uma solução de partículas sendo iluminada com luz laser de 808 nm; ocorrendo interações ópticas de múltiplas partículas onde os fótons são espalhados e/ou absorvidos. (b) Luz espalhada experimentalmente obtida e simulada por Monte Carlo (MC), vista lateralmente de cubetas contendo dispersões aquosas de partículas nas concentrações indicadas. Os tempos de integração não são os mesmos para todos os três experimentos.

Fonte: Adaptado de [61].

Na análise de Hogan *et al.* [61], suspensões diluídas de partículas absorvedoras e

espalhadoras exibem um fenômeno de aprisionamento de luz (*light trapping*) resultante de múltiplos eventos de espalhamento dentro do volume iluminado. À medida que a concentração de partículas aumenta, o caminho óptico efetivo dos fótons se torna maior devido ao espalhamento múltiplo, fazendo com que uma fração muito maior da luz incidente seja absorvida, mesmo que a absorção individual de cada partícula permaneça inalterada [61]. O resultado direto desse processo é a localização da energia luminosa em uma camada relativamente rasa do fluido, com profundidade típica de centenas de micrômetros para partículas fortemente espalhadoras, o que é análogo ao que se espera para dispersões de folhas de GO/rGO com elevado coeficiente de absorção.

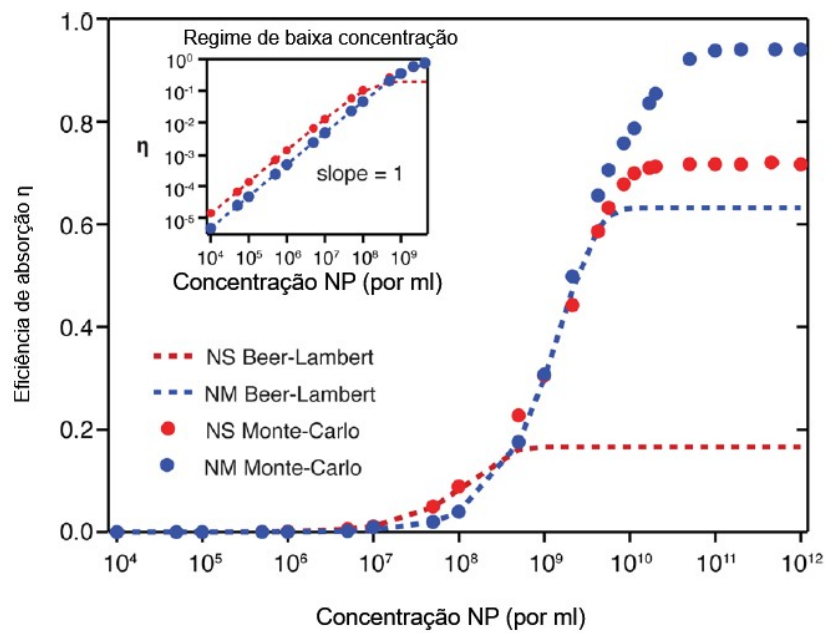


Figura 2.10 – Fração da luz incidente absorvida, η , por uma dispersão aquosa de $3,5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ de nanocápsulas (NS) e nanomatrioshkas (NM) em função da concentração de nanopartículas (NP) (escala logarítmica), mostrado para a lei de Beer-Lambert (BL) corrigida para espalhamento único e o método de Monte Carlo (MC).

Fonte: Adaptado de [61].

A eficiência de absorção, definida como a fração da irradiância incidente efetivamente absorvida pelo meio aquoso, pode ser calculada a partir da lei de Beer-Lambert em meios puramente absorvedores ou por métodos de transporte radiativo, como simulações de Monte Carlo, quando o espalhamento múltiplo é relevante [61]. Em concentrações elevadas, o método de Monte Carlo prevê eficiências maiores porque inclui o espalhamento múltiplo: fótons desviados percorrem caminhos mais longos e têm maior probabilidade de serem absorvidos, representando uma redistribuição da luz no meio, não uma amplificação intrínseca das propriedades das partículas [61]. Esse mecanismo de redistribuição e confinamento parcial da absorção também se aplica a dispersões de folhas de GO/rGO, que combinam forte absorção em banda larga com

algum grau de espalhamento.

Em sistemas de geração de vapor solar interfacial, a absorção óptica pode ser concentrada em uma fina camada próxima à interface líquido-ar, mantendo a água bem abaixo da ebulição, enquanto a interface se aquece o suficiente para sustentar altas taxas de evaporação mesmo sob baixa irradiância [62]. No regime solar, a geração de vapor em meios contendo estruturas absorvedoras dispersas (como folhas de GO/rGO) ou estruturas interfaciais porosas é controlada por três mecanismos principais: (i) aumento do caminho óptico efetivo por espalhamento múltiplo ou engenharia da estrutura de absorção; (ii) confinamento espacial da absorção em camadas superficiais próximas à interface; e (iii) transporte de calor predominantemente difusivo entre a interface aquecida e o volume líquido subjacente, sem nucleação localizada de bolhas [62, 63, 61]. Nesse cenário, o processo permanece descrito pelas leis clássicas de condução térmica, e a função das partículas de carbono ou estruturas porosas é reorganizar a trajetória dos fótons e a resistência térmica na vizinhança da interface, tornando mais eficiente a conversão da energia solar em entalpia de vaporização.

2.4.2 Mecanismo fototérmico em estruturas de carbono (GO e rGO)

Em materiais de carbono derivados de grafeno, como folhas de GO e rGO dispersas em água, a conversão luz-calor ocorre por absorção eletrônica em banda larga seguida de relaxação não radiativa eficiente [64, 6]. Ao contrário das nanoestruturas metálicas plasmônicas, nas quais o aquecimento é dominado pela excitação e amortecimento de plásmons de superfície, em materiais baseados em grafeno a luz incidente promove transições entre estados π e π^* e entre estados localizados associados a defeitos estruturais e grupos oxigenados [64, 6]. A baixa eficiência radiativa desses estados faz com que a maior parte da energia absorvida seja dissipada por acoplamento elétron-fônon, gerando aquecimento local da rede e, em dispersões aquosas, da fase líquida adjacente [6, 65].

No óxido de grafeno, a oxidação fragmenta a rede conjugada e introduz numerosos grupos funcionais (epóxidos, hidroxilas, carbonilas), criando domínios aromáticos isolados e uma distribuição densa de estados de defeito dentro do gap óptico. Essa estrutura leva a um espectro UV-Vis amplo, com uma banda intensa no ultravioleta (máximo típico em torno de 230 nm) e uma cauda pronunciada na região visível, além de canais de relaxação predominantemente não radiativos que favorecem a conversão fototérmica sob iluminação contínua de baixa potência [66, 6]. À medida que o material é reduzido a rGO, a remoção parcial dos grupos oxigenados restaura a conjugação π e desloca esse máximo para comprimentos de onda maiores (~ 260 – 270 nm), acompanhada de um aumento da absorção no visível e no infravermelho próximo [66, 67]. Assim, folhas de rGO apresentam, em geral, coeficientes de conversão luz-calor superiores aos do GO, mantendo ao mesmo tempo defeitos suficientes para acoplamento eficiente com fônons [68, 69].

Estudos com suspensões contendo rGO mostram aumentos de temperatura proporcionais simultaneamente à dose de luz e à concentração de material disperso, confirmando que o aquecimento fototérmico é governado pela absorção volumétrica e pela subsequente difusão de calor para o meio circundante [68, 69]. Em dispositivos de evaporação solar interfacial, absorvedores de carbono baseados em grafeno, grafite e rGO apresentam eficiências solar-vapor e taxas de geração de vapor comparáveis às de estruturas plasmônicas metálicas, evidenciando que a combinação de banda larga de absorção, baixa refletância e relaxação não radiativa rápida torna essas folhas de carbono plataformas adequadas para geração de calor em regime de baixa potência [6, 70].

2.5 EFEITO DE LENTE TÉRMICA

Na sequência, serão apresentados os fundamentos da formação da lente térmica, bem como a descrição do modelo teórico de dois feixes no modo descasado, que é a base para a interpretação dos sinais experimentais obtidos neste trabalho [71, 72].

2.5.1 Formação da Lente Térmica

A formação da lente térmica decorre da absorção parcial da radiação do feixe de excitação pela amostra, com conversão da energia absorvida em calor por processos não radiativos. Esse aquecimento gera uma distribuição radial de temperatura com perfil aproximadamente gaussiano, acompanhando a distribuição espacial da intensidade do laser (Figura 2.11). Como consequência, ocorre uma variação espacial do índice de refração do meio, que passa a atuar como uma lente óptica [71, 73].

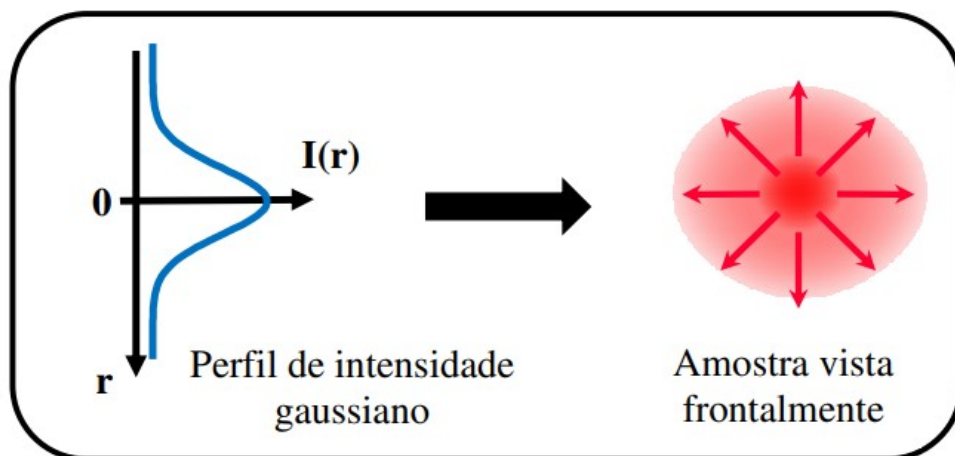


Figura 2.11 – Esquematização da distribuição radial de temperatura na amostra, associada ao perfil gaussiano do feixe de excitação.

Fonte: Adaptado de [74].

A evolução temporal da distribuição térmica conduz a um aumento de ΔT até o estabelecimento do regime estacionário, quando as taxas de aquecimento e dissipação térmica se igualam, conforme ilustrado na Figura 2.12.

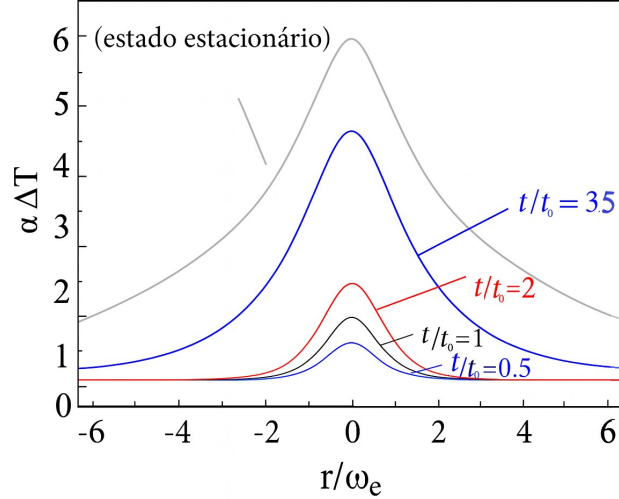


Figura 2.12 – Distribuição radial da variação de temperatura em função do raio normalizado ao raio do feixe de excitação.

Fonte: Adaptado de [74].

A variação radial do índice de refração provoca a modulação da frente de onda do feixe de prova, resultando em um comportamento de lente convergente ou divergente, dependendo do sinal do coeficiente termo-óptico (ds/dT) ³. O estabelecimento completo desse efeito ocorre tipicamente em escalas de tempo da ordem de milissegundos [75].

2.6 MODELO TEÓRICO DA LENTE TÉRMICA DE DOIS FEIXES NO MODO DESCASADO

O modelo teórico mais utilizado para descrever a lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado foi proposto por Shen *et al.* [76], com base na teoria de difração de Fresnel. Esse modelo apresenta maior sensibilidade experimental quando o feixe de prova possui raio maior que o feixe de excitação (no modo casado, as cinturas dos feixes de excitação e de prova são iguais na amostra), sendo amplamente adotado em estudos termo-ópticos [76, 75].

2.6.1 Elementos fundamentais do modelo teórico

A absorção parcial da potência do feixe de excitação gera uma distribuição radial de temperatura na amostra, cuja evolução temporal é caracterizada pelo tempo característico de

³ Em amostras líquidas confinadas, o efeito é governado predominantemente pela variação do índice de refração (dn/dT) , uma vez que a espessura física da amostra permanece constante. No entanto, adota-se a notação ds/dT neste trabalho como um termo generalizado para representar a variação do caminho óptico com a temperatura.

formação da lente térmica, t_c , definido como [76]:

$$t_c = \frac{w_{0e}^2}{4D}, \quad (1)$$

onde w_{0e} representa o raio da cintura (*beam waist*) do feixe de excitação na amostra e D é a difusividade térmica do meio (cm^2/s).

A consequente variação radial do índice de refração é descrita por [73, 72]:

$$\Delta n(r, t) = \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (2)$$

o que resulta em uma diferença de fase óptica (θ) induzida no feixe de prova. A amplitude dessa defasagem, que quantifica a intensidade do efeito fototérmico, é dada por [76]:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_{\text{eff}}}{K \lambda_p} \frac{dn}{dT}, \quad (3)$$

onde:

- P_e é a potência do feixe de excitação (W);
- A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra (cm^{-1}) no comprimento de onda de excitação;
- l_{eff} é o comprimento efetivo de interação óptica (cm);
- K é a condutividade térmica do meio ($W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$);
- λ_p é o comprimento de onda do laser de prova (nm ou cm);
- dn/dT é o coeficiente termo-óptico do solvente (K^{-1}), responsável pela variação do índice de refração com a temperatura.

Para amostras com absorção finita, o comprimento efetivo l_{eff} corrige a atenuação da intensidade do feixe ao longo da espessura real da amostra (l_0), sendo definido como [76, 77]:

$$l_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-A_e l_0}}{A_e}. \quad (4)$$

A condutividade térmica K , por sua vez, relaciona-se com a difusividade térmica através das propriedades termodinâmicas do fluido:

$$K = D\rho c_p, \quad (5)$$

sendo ρ a densidade (g/cm^3) e c_p o calor específico à pressão constante ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) do meio.

Fisicamente, a variação radial do índice de refração atua como um elemento óptico (uma lente divergente) sobre o feixe de prova. A propagação desse feixe perturbado até o detector resulta em uma variação temporal de intensidade no centro do detector, $I(t)$, que constitui o sinal experimental monitorado. A descrição matemática detalhada desse sinal depende dos parâmetros geométricos do arranjo, especificamente do grau de descasamento entre os feixes (m) e da posição relativa da amostra (V), conforme estabelecido pelo modelo de difração de Fresnel [76].

2.6.2 Propagação do feixe de prova e equação do sinal transiente de LT

A Figura 2.13 ilustra a propagação do feixe de prova na configuração de lente térmica, destacando a modificação da trajetória óptica imposta pelo gradiente termo-óptico induzido na amostra.

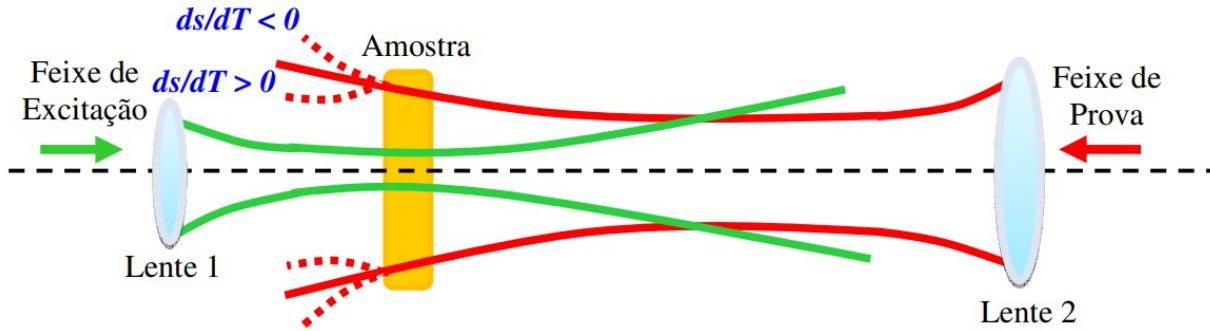


Figura 2.13 – Desenho ilustrativo da formação da lente térmica.

Fonte: Adaptado de [74].

Definem-se os parâmetros geométricos do modelo [76]:

$$m = \left(\frac{w_{1p}}{w_{0e}} \right)^2, \quad (6)$$

$$V = \frac{z_1}{z_c}, \quad (7)$$

$$z_c = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda_p}, \quad (8)$$

onde w_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra, z_1 a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, e z_c a distância confocal.

O sinal normalizado de lente térmica no modo descasado, ou seja, a intensidade do sinal no centro do feixe, é dado por [76]:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2. \quad (9)$$

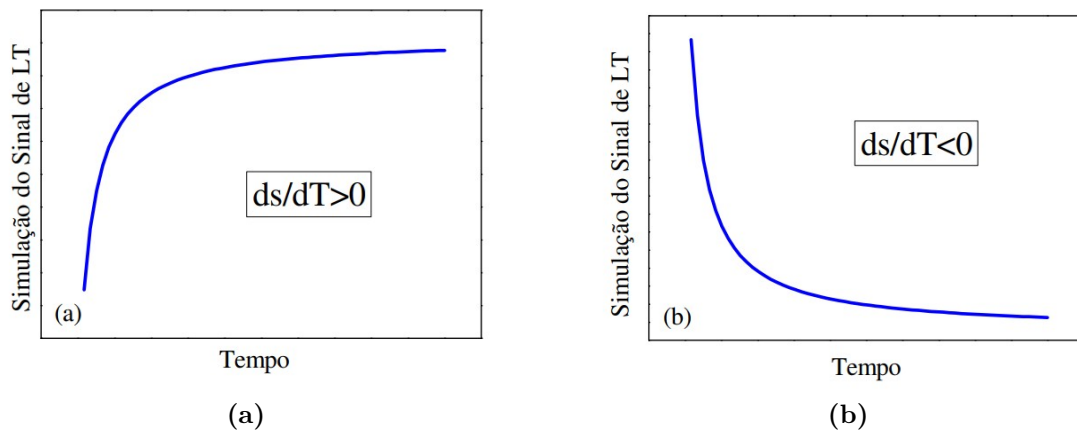


Figura 2.14 – Simulação do sinal de lente térmica: (a) convergente e (b) divergente.

Fonte: Adaptado de [74].

A Figura 2.14 apresenta o comportamento temporal previsto para lentes convergentes e divergentes, evidenciando a dependência direta do sinal com o termo termo-óptico e com os parâmetros geométricos do sistema [76, 75].

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve detalhadamente os materiais utilizados, o arranjo experimental, as técnicas de medição, bem como os parâmetros adotados para as análises gráficas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O precursor de óxido de grafeno (GO) utilizado neste trabalho foi obtido através da esfoliação química de grafite natural, seguindo o método de Hummers modificado [78]. As amostras foram sintetizadas e disponibilizadas por meio da colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Mauricio Foschini. O material foi recebido na forma de uma dispersão aquosa de alta concentração e viscosidade. Para a preparação das amostras finais e realização dos experimentos, essa dispersão original foi redispersa e diluída em água destilada até atingir a concentração de trabalho adequada, garantindo-se a homogeneidade do sistema antes da adição dos agentes redutores.

3.1.1 Redução do Óxido de Grafeno

A redução do óxido de grafeno (GO) para a obtenção de grafeno reduzido (rGO) visa remover grupos funcionais oxigenados presentes no GO, restaurando parcialmente a estrutura do grafeno. Nesta etapa, a redução foi realizada utilizando diferentes agentes redutores e combinações, com o intuito de comparar diferentes protocolos de síntese.

Foram preparadas três soluções para o procedimento de redução:

1. **Cloreto de Paládio ($PdCl_2$):** Preparada na concentração de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (0,0222 g de $PdCl_2$ em 25 mL de água destilada). Nesta metodologia, o $PdCl_2$ atua como catalisador para facilitar a cinética de remoção dos grupos funcionais.
2. **Ácido L-Ascórbico (ALA):** Preparada na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (0,2202 g de ALA em 25 mL de água destilada), atuando como agente redutor principal.
3. **Ácido Cítrico:** Testado como agente redutor alternativo para fins de comparação de eficiência. Na concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (0,2402 g de ALA em 25 mL de água destilada).

Tabela 3.1 – Protocolo de redução e composição das amostras de GO por grupos experimental.

Grupo	Amostra	Dispersão de GO (1 g $\approx$ 7,4 mg seco)	Água	ALA (50 mmol/L)	$PdCl_2$ (5 mmol/L)
D	Controle	1 g	14 mL	0 mL	0 mL
A	GO + $PdCl_2$	1 g	10 mL	0 mL	4 mL
B	(1:3)	1 g	10 mL	1 mL	3 mL
B	(2:2)	1 g	10 mL	2 mL	2 mL
B	(3:1)	1 g	10 mL	3 mL	1 mL
C	GO + ALA	1 g	10 mL	4 mL	0 mL

Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

Para os testes de redução, o precursor utilizado foi uma dispersão aquosa de GO com concentração de 8,808 mg/mL. Para cada amostra, utilizou-se 1,0 g desta dispersão, o que corresponde a uma massa seca de aproximadamente 7,4 mg de óxido de grafeno. O GO foi dividido em quatro grupos (A, B, C e D), variando-se as proporções de catalisador e redutor conforme detalhado na Tabela 3.1. No Grupo A, adicionou-se apenas $PdCl_2$. No Grupo B, testou-se a sinergia entre ALA e $PdCl_2$ em três proporções volumétricas (3:1, 2:2 e 1:3). O Grupo C recebeu apenas ALA, enquanto o Grupo D permaneceu como controle.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X (EDS)

As análises de MEV e EDS foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, do Instituto de Química, vinculado ao RELAM (Rede de Laboratórios Multiusuários), sob a coordenação da técnica Mariani Borges Franco. A preparação das amostras e a aquisição dos dados foram conduzidas pelo técnico Flaysner Magayver Portela.

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de analisar as estruturas superficiais do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO), possibilitando a observação de alterações estruturais decorrentes do processo de redução. Essa técnica é amplamente empregada na análise de nanomateriais por fornecer imagens de alta resolução da topografia e morfologia das superfícies.

Para a preparação das amostras, foi utilizada aproximadamente uma gota de cada solução referente à diluição 1:1 das seis formulações investigadas. As amostras foram depositadas sobre suportes adequados e secaram diretamente no sistema de metalização, uma vez que o equipamento QUORUM Q150R ES (Figura 3.1 (a)) opera sob vácuo. Após a secagem, o procedimento seguiu com o recobrimento das amostras por uma fina camada de ouro (espessura

aproximada de 10 nm), obtida via *sputtering*, com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica da superfície e minimizar o acúmulo de cargas durante a análise.

As imagens de microscopia foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo VEGA 3 LMU (Figura 3.1 (b)), utilizando um detector de elétrons secundários (SE), adequado para observações morfológicas. Foram registradas imagens em três ampliações distintas para cada amostra, possibilitando tanto uma visão geral quanto a análise detalhada das estruturas presentes.

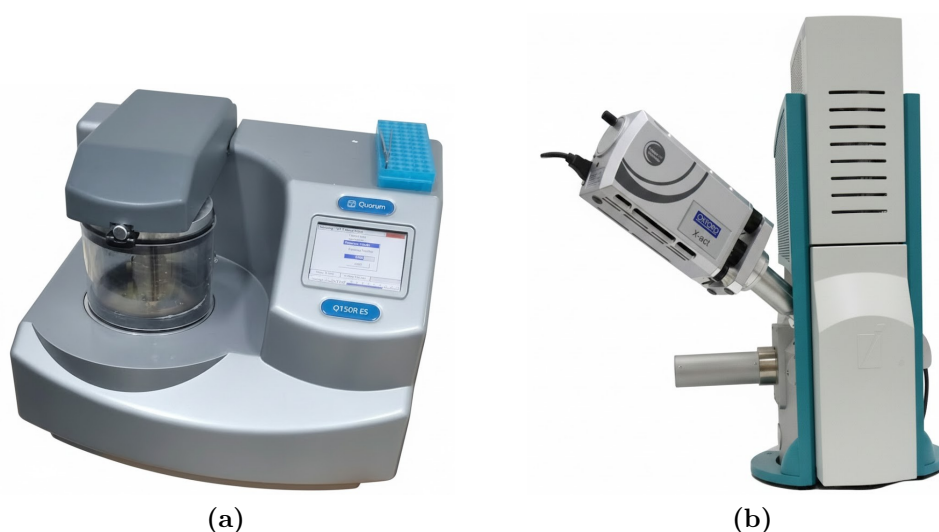


Figura 3.1 – (a) Revestidor rotativo com bomba QUORUM Q150R ES, equipamento utilizado para recobrimento de ouro das amostras (*sputtering*), (b) Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo VEGA 3 LMU, utilizado para análise morfológica e EDS.

Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

Além da análise morfológica, foi realizada a caracterização química elementar por meio da Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS), técnica acoplada ao MEV, que permite identificar qualitativamente os elementos químicos presentes nas amostras. O procedimento foi conduzido sob condições otimizadas de operação (tensão de aceleração de 20 kV, distância de trabalho em torno de 15 mm e intensidade de feixe ajustada para manter a taxa de tempo morto próxima a 20%), assegurando boa qualidade espectral. Além disso, as medidas foram realizadas com um tempo de aquisição de aproximadamente 130 s e um detector X-Act.

Essa etapa foi fundamental para a observação de aspectos como rugosidade superficial, empilhamento de folhas, formação de agregados e defeitos estruturais, bem como para a identificação dos elementos químicos associados às diferentes formulações.

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar o grau de desordem estrutural, a densidade de defeitos e a qualidade da redução do óxido de grafeno nas amostras.

3.3.1 Preparação das Amostras

Para a realização das medidas, foi necessário obter as amostras na forma sólida (filmes). Utilizaram-se alíquotas de 20 mL das dispersões de reserva (GO e rGO). As amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa à 70 °C até a evaporação completa do solvente. O material sólido residual depositado no fundo dos recipientes foi coletado e posicionado em lâminas de vidro para a análise microscópica.

3.3.2 Parâmetros Experimentais

As medidas foram realizadas no Laboratório de Física (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia (Campus Santa Mônica). O equipamento utilizado foi um espectrômetro micro-Raman modelo LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific), equipado com um microscópio óptico confocal Olympus BX41. As medidas foram realizadas pelo Técnico do Laboratório Multiusuário do Instituto de Física, Guilherme de Lima Fernandes.



Figura 3.2 – Espectrômetro micro-Raman modelo LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific), equipado com um microscópio óptico confocal Olympus BX41.

A excitação das amostras foi realizada utilizando um laser de estado sólido com comprimento de onda de 532 nm (verde), com potência nominal de 50 mW (potência medida de 78 mW na saída da fonte). Para evitar a degradação térmica ou a oxidação indesejada das amostras de carbono devido à alta potência do laser, utilizou-se um filtro de densidade neutra para atenuar a potência incidente sobre a amostra para 10% da potência total.

O feixe foi focalizado na superfície da amostra utilizando-se uma objetiva de $100\times$ (x100Vis), resultando em um tamanho de ponto de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. O sinal espalhado foi coletado em geometria de retroespalhamento e disperso por uma grade de difração de 600 gr/mm antes de atingir o detector. A detecção foi realizada por um sensor CCD (OSD Sincerity) resfriado termoeletricamente para redução de ruído térmico.

O controle do equipamento, bem como a aquisição e o processamento preliminar dos dados, foram realizados através do software *LabSpec 6 Spectroscopy Suite* (HORIBA Scientific). Os espectros foram coletados na faixa de 80 a $4000\ \text{cm}^{-1}$, cobrindo as principais bandas de interesse para materiais carbonosos (Bandas D, G e 2D).

3.4 MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA

A análise de absorvância é uma ferramenta essencial para investigar propriedades eletrônicas e estruturais, especialmente em sistemas coloidais como as dispersões de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). A seguir, descreve-se o procedimento experimental utilizado para obter os espectros de absorvância das amostras.

3.4.1 Procedimento Experimental

As medições de absorvância foram realizadas utilizando amostras separadas em volumes de aproximadamente 1 mL. Para a análise, a dispersão foi transferida para uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. A escolha do quartzo em detrimento do vidro é fundamental para garantir a transparência na região do ultravioleta, onde o óxido de grafeno apresenta bandas de absorção características. Antes das medições das amostras, foi realizada a leitura de referência (linha de base) utilizando água destilada pura na mesma cubeta.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU UV-2600i, equipado com um acessório de esfera integradora, conforme ilustrado na Figura 3.3. A esfera integradora consiste em uma cavidade esférica oca revestida internamente por um material de alta refletividade difusa. A utilização deste acessório é crítica para a análise de dispersões coloidais turvas ou que apresentam espalhamento de luz significativo. Em uma configuração padrão (detecção direta), a luz espalhada pelas partículas da amostra não atingiria o detector, resultando em valores de absorvância artificialmente elevados. A esfera integradora coleta tanto a luz transmitida diretamente quanto a luz espalhada difusamente, permitindo uma medição mais precisa da absorção real do material.

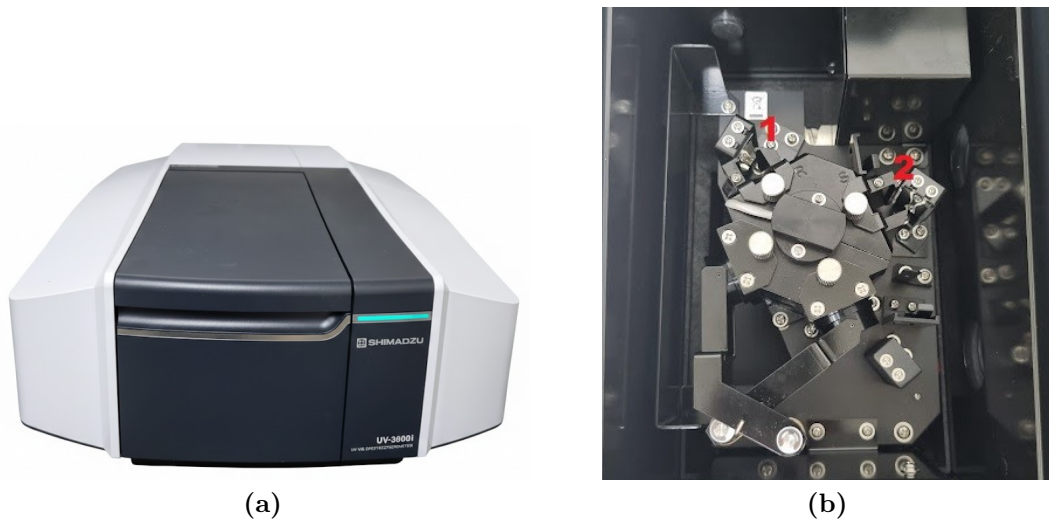


Figura 3.3 – (a) Espectrofotômetro utilizado durante as medidas, (b) Disposição das cubetas na esfera integradora acoplada ao espectrofotômetro, sendo (1) a cubeta contendo água destilada e (2) a cubeta contendo a amostra a ser analisada. As cubetas de quartzo são posicionadas nas janelas de entrada da esfera para a coleta da radiação transmitida e espalhada.

Fonte: Autor desta dissertação, 2025.

As varreduras espectrais foram conduzidas utilizando velocidade média, resultando em um tempo de aquisição de aproximadamente 3 minutos por amostra. Este parâmetro foi ajustado para otimizar a relação entre a resolução espectral e o tempo de análise, mantendo a sensibilidade adequada para a detecção das transições eletrônicas do material.

3.5 LENTE TÉRMICA: ARRANJO EXPERIMENTAL (DUPLO FEIXE)

As medidas de difusividade térmica apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando a técnica de Lente Térmica (LT) na configuração de duplo feixe descasado, conforme o modelo teórico proposto por Shen et al. [76, 79]. Esta configuração foi escolhida por oferecer maior sensibilidade na detecção das variações do índice de refração induzidas termicamente, quando comparada à configuração de feixe único.

O arranjo experimental utilizado encontra-se no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM) e é composto pelos sistemas de excitação, prova e detecção detalhados a seguir. As medidas foram realizadas com o apoio do aluno Nilmar Camilo.

3.5.1 Sistemas de Excitação e Prova

Como fonte de excitação, responsável por induzir o gradiente de temperatura na amostra, utilizou-se um laser de Argônio contínuo (CW) da marca *Coherent*, modelo *Innova 300C Power Track*, operando no comprimento de onda de $\lambda_e = 514$ nm. A potência incidente na amostra foi

monitorada antes e após a passagem pela cubeta utilizando um medidor de potência *FieldMax 2* (Coherent), permitindo o cálculo preciso da potência absorvida. O aparato experimental de lente térmica foi configurado no modo descasado utilizando um laser de excitação em 514 nm. Os parâmetros geométricos obtidos através da calibração do sistema foram $m = 65,08$ e $V = 1,7$. O feixe de excitação apresentou um raio de cintura (w_{0e}) de 20,7 μm , posicionado a uma distância $z_1 = 37,94$ cm da cintura do feixe de prova.

Para a modulação temporal do feixe de excitação, utilizou-se um modulador mecânico (*chopper*) da *Thorlabs* (modelo MC2000), operando em frequências ajustadas para garantir a completa resolução do transiente térmico.

O feixe de prova, que deve monitorar a variação do índice de refração sem induzir aquecimento adicional, provém de um laser de Hélio-Neônio (HeNe) da *Thorlabs*, modelo *HNL050L*, operando em $\lambda_p = 632,8$ nm. A geometria descasada foi garantida pelo posicionamento da amostra na região focal do feixe de excitação, enquanto o feixe de prova foi colimado e focalizado de modo que sua cintura estivesse deslocada em relação à posição da amostra, otimizando a relação sinal-ruído.

3.5.2 Aquisição e Processamento de Sinais

A Figura 3.4 apresenta o esquema do arranjo experimental utilizado. Após atravessar a amostra e sofrer o efeito da lente térmica (espalhamento ou focalização, dependendo do coeficiente termo-óptico do material), o feixe atinge um fotodetector posicionado atrás de um orifício (*pinhole*) no campo distante.

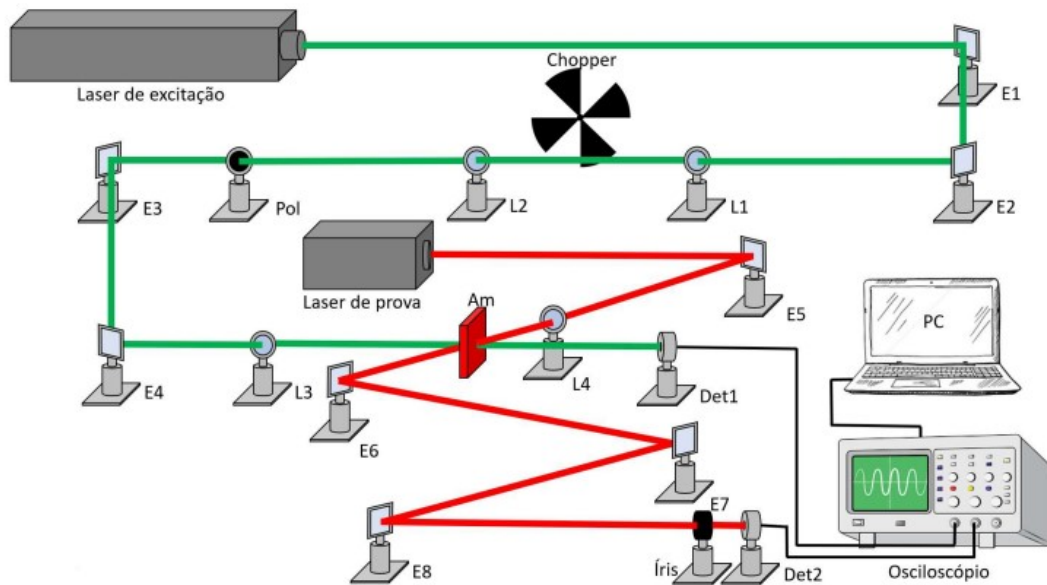


Figura 3.4 – Representação esquemática da montagem experimental de Lente Térmica de duplo feixe utilizada para as medidas definitivas. LE: Laser de Excitação (Argônio); LP: Laser de Prova (HeNe); C: Chopper; A: Amostra; D: Fotodetector; O: Osciloscópio.

O sinal fotodetectado é enviado a um osciloscópio digital *Agilent Technologies*, modelo DSO1012A, acoplado ao fotodetector. A aquisição dos dados transientes (intensidade em função do tempo) foi automatizada através de um computador utilizando um instrumento virtual desenvolvido em ambiente *LabVIEW*. Este software realiza a aquisição dos dados do osciloscópio e o ajuste em tempo real das curvas experimentais à equação teórica da Lente Térmica, extraindo os parâmetros de tempo característico (t_c) e a amplitude do sinal (θ), fundamentais para o cálculo da difusividade térmica (D) das amostras.

3.6 MEDIDA DE EVAPORAÇÃO

3.6.1 Materiais e Equipamentos

Para a etapa de medição da evaporação, foi implementado um arranjo experimental que envolve a utilização de diversos instrumentos com o objetivo de monitorar a variação de massa da amostra sob irradiação controlada.

Os principais equipamentos empregados foram:

- Balança de precisão digital SHIMADZU ATX224;

- Porta-amostras confeccionado em isopor (isolante térmico);
- Béquer de vidro de 31,90 mm de diâmetro;
- Medidor de potência (THORLABS PM100);
- Termômetro digital infravermelho (IR thermometer $-50^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$);
- Cronômetro digital;
- Simulador solar (fonte de luz da lâmpada de xenônio PLS-SXE300E/300EUV);
- Elevador para posicionamento do simulador solar.

O simulador solar foi disponibilizado pelo LAFOT-CM — Laboratório de Fotoquímica e Ciências de Materiais da UFU, com o apoio do professor Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio. Portanto, as medidas foram todas realizadas no LAFOT-CM. O simulador opera em uma faixa espectral padrão de 320 a 780 nm, cobrindo a região do ultravioleta (UV) e do visível (VIS), com possibilidade de extensão até 2500 nm, incluindo o infravermelho próximo (NIR). Essa ampla cobertura espectral é especialmente vantajosa para materiais como o óxido de grafeno reduzido (rGO), que apresenta forte absorção óptica no intervalo VIS-NIR, favorecendo a conversão eficiente da luz em calor. Além disso, o sistema conta com uma lâmpada de xenônio de 300 W, capaz de fornecer 50 W de potência óptica, garantindo fluxo de radiação suficiente para induzir aquecimento localizado e promover a evaporação em suspensões nanofluídicas contendo GO e rGO [80].

3.6.2 Espectro de emissão do simulador solar

Além dos parâmetros técnicos já apresentados, foi obtida junto ao fabricante (Perfectlight Technology Co., Ltd.) a curva espectral de emissão do simulador solar PLS-SXE300E/300EUV, tanto no modo padrão (filtro de reflexão fria – BF) quanto com o filtro de reflexão fria para ultravioleta (UV).

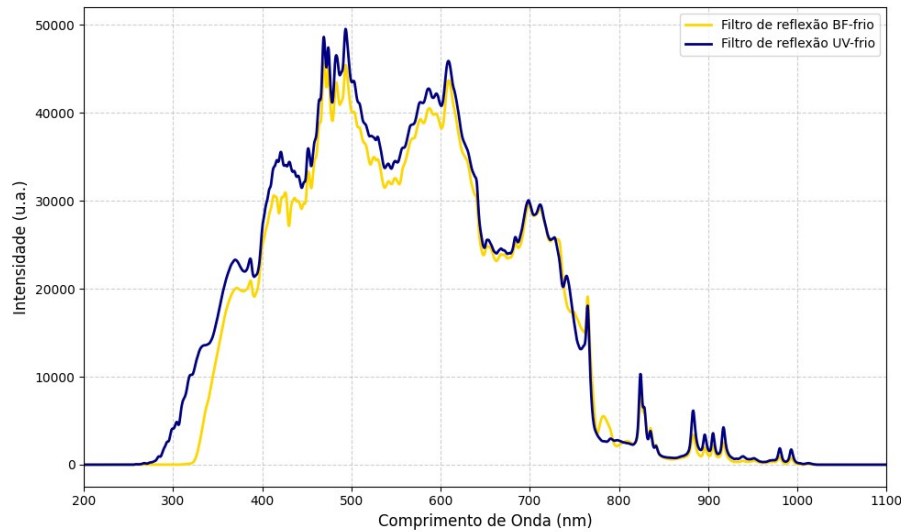


Figura 3.5 – Espectros de emissão do simulador solar PLS-SXE300E/300EUV em diferentes modos de operação: modo padrão (BF) e modo UV.

Fonte: Fornecido pela empresa Beijing Perfectlight Technology Co., Ltd. [??] e adaptado.

A Figura 3.5 apresenta os espectros de emissão em função do comprimento de onda para as duas configurações do simulador solar equipado com lâmpada de xenônio. No espectro padrão (BF), observa-se uma emissão contínua na faixa de aproximadamente 300 a 800 nm, cobrindo integralmente o espectro visível com máximos de intensidade concentrados entre 400 e 600 nm. Na configuração UV, o simulador opera sem filtros de corte de ultravioleta, resultando em uma distribuição espectral que preserva o perfil do visível, mas apresenta um incremento significativo na irradiância na região do ultravioleta próximo (UVA e UVB), compreendida entre 280 e 400 nm. Embora o sistema não reproduza com exatidão a irradiância AM1.5 global, a radiação emitida cobre uma faixa espectral abrangente e promove um efeito de aquecimento fototérmico comparável ao da luz solar natural para os propósitos deste estudo.

3.6.3 Montagem Experimental

A montagem experimental encontra-se representada na Figura 3.6. A balança de precisão foi posicionada sobre a bancada e, ao lado, o simulador solar foi posicionado utilizando um elevador, de forma que o feixe de luz incidisse verticalmente sobre a amostra, atravessando o vidro superior da balança. Essa configuração permitiu que a irradiação ocorresse sem interferir diretamente na estrutura da balança, mantendo a precisão das medições.

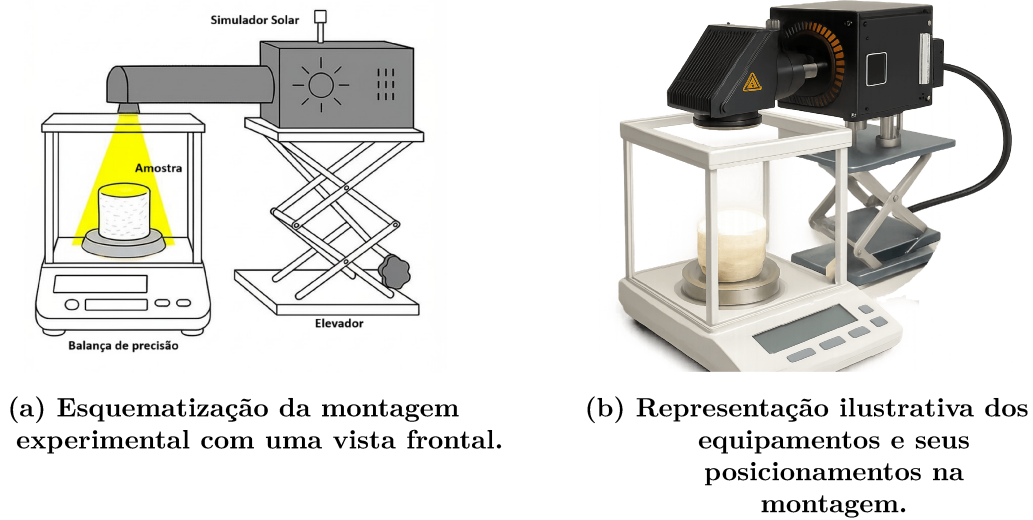


Figura 3.6 – Montagem experimental utilizada na etapa de evaporação.

Fonte: Autor desta dissertação, 2025.

3.6.4 Procedimento Experimental

Antes do início das medidas de massa, foi realizada a aferição da irradiância incidente na posição da amostra utilizando um medidor de potência óptica. Para essa etapa, foram efetuadas cinco medições consecutivas de potência, das quais se obteve o valor médio. A irradiância foi então determinada pela razão entre a potência medida e a área da cabeça sensora do medidor, de diâmetro igual a 16,00 mm, tendo assim a área circular do detector ($2,0106 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$). Esse procedimento garantiu o controle da densidade de potência luminosa incidente sobre as amostras. Os valores obtidos encontram-se apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Média de potências medidas para cada conjunto de amostras e Irradiância (Q) calculada.

	4 mL H_2O	4 mL PdCl_2	3 PdCl_2 + 1 ALA	2 PdCl_2 + 2 ALA	1 PdCl_2 + 3 ALA	4 mL ALA
Potência (mW)	$312,7 \pm 0,1$	$290,1 \pm 0,1$	$254,1 \pm 0,1$	$237,4 \pm 0,1$	$248,3 \pm 0,1$	$279,2 \pm 0,1$
$Q \text{ (W/m}^2\text{)}$	1555 ± 9	1442 ± 9	1263 ± 8	1181 ± 7	1235 ± 8	1389 ± 9

Em seguida, foi realizada a medição da massa do suporte e do béquer vazio, com cinco repetições para obtenção de um valor médio. Após essa etapa, a amostra foi adicionada ao béquer. Para todas as séries experimentais, as medições foram iniciadas com água destilada, utilizada como referência para comparação com as amostras contendo folhas.

Adicionalmente, foi realizado um ensaio em modo escuro (água *dark*), com água pura e sem a incidência do simulador solar, com o objetivo de quantificar a taxa de evaporação natural do sistema associada exclusivamente às trocas térmicas com o ambiente. Esse procedimento foi

conduzido de forma idêntica aos demais ensaios, com registro da variação de massa ao longo de 60 minutos.

O procedimento experimental seguiu as etapas:

1. Inserção da amostra no béquer (iniciando com água);
2. Medição da temperatura inicial com termômetro infravermelho;
3. Posicionamento do conjunto sobre a balança;
4. Acionamento do simulador solar (quando aplicável);
5. Registro da massa a cada minuto durante 60 minutos.

Ao final do intervalo de medição, a amostra foi retirada, a temperatura final registrada e o béquer limpo cuidadosamente, evitando contaminação cruzada. O mesmo protocolo foi repetido para todas as amostras, assegurando a reprodutibilidade experimental.

3.6.5 Fontes de Incerteza e Ajustes Realizados

Durante as medições, foi identificada como principal fonte de incerteza a presença de vibrações mecânicas provenientes do exaustor da capela e de outros equipamentos em operação no laboratório LAFOT. Essas vibrações afetavam a estabilidade da balança analítica, introduzindo oscilações indesejadas nos registros de massa.

Para mitigar esse efeito, foi utilizado um material amortecedor de EVA sob a balança, reduzindo significativamente a transmissão das vibrações e melhorando a estabilidade dos dados adquiridos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos ao longo da realização deste trabalho, abrangendo as análises estruturais, químicas, ópticas e térmicas das amostras estudadas. O objetivo é integrar os dados experimentais às expectativas teóricas, destacando as tendências observadas, as limitações encontradas e as implicações dos resultados para a compreensão dos processos de redução e do desempenho termo-óptico dos fluidos desenvolvidos.

4.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR E DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS

A Figura 4.1 apresenta as 6 amostras de rGO e GO resultantes (além dessas 6 foram feitas mais 6 exatamente iguais que são amostras reservas utilizadas na espectroscopia Raman). A avaliação preliminar da eficácia dos agentes redutores foi realizada qualitativamente através da inspeção visual da mudança de coloração das dispersões, um indicativo macroscópico padrão da transição de GO para rGO.

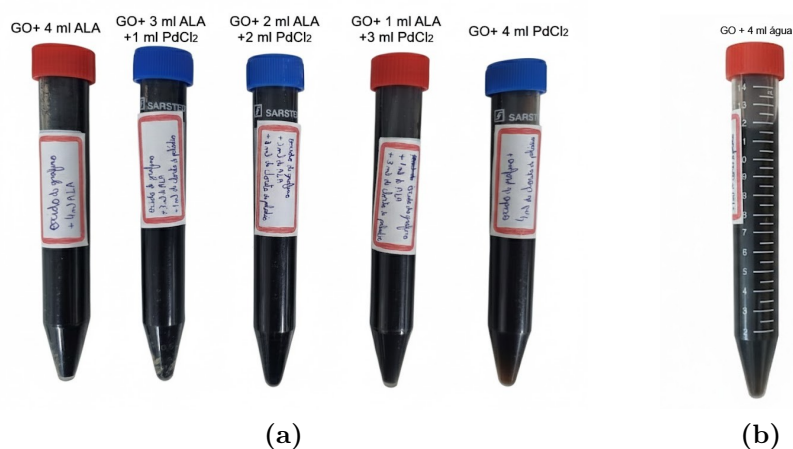


Figura 4.1 – Frascos contendo as amostras de (a) rGO e (b) GO.

Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

Enquanto a dispersão de GO original exibe uma coloração característica castanho-amarelada, a redução efetiva é evidenciada pela transição para uma tonalidade preta opaca, resultado da restauração parcial da conjugação eletrônica π e do consequente aumento da absorção óptica na região do visível. Com base nesse critério e nos testes realizados, observou-se que:

- O uso isolado de ácido cítrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação a temperatura ambiente, não

resultou em alteração significativa da coloração marrom característica do GO. Isso indica que, para este sistema e sem aporte térmico adicional ou catálise, o ácido cítrico não apresenta potencial redutor suficiente para promover a desoxigenação efetiva, o que levou ao seu descarte para as etapas subsequentes de evaporação.

- O ácido L-ascórbico (ALA) isolado promoveu um escurecimento parcial. Esta análise qualitativa sugere que, sob as condições experimentais adotadas (25 °C), a capacidade redutora do ALA isoladamente não foi suficiente para a desoxigenação completa das folhas de GO. De acordo com a literatura, a remoção de certos grupos oxigenados no plano basal apresenta barreiras energéticas que exigem ou a presença de um catalisador para diminuir a energia de ativação — como o $PdCl_2$ utilizado nos demais grupos — ou um aporte térmico mais elevado para processar integralmente [57]. Nesse contexto, o ALA pode estar atuando predominantemente como um estabilizante estrutural, auxiliando na dispersão e evitando aglomerações.
- A utilização de $PdCl_2$ como catalisador, especialmente quando inserido após o "enfeite" das folhas com ALA, resultou em dispersões intensamente negras. A combinação demonstrou uma ótima redução na proporção volumétrica de 1:1, confirmando a eficácia superior dessas rotas na restauração da rede sp^2 do grafeno.

4.1.1 Procedimento de Diluição e Concentrações Finais

Para a caracterização óptica e os experimentos de evaporação, após o processo de redução, as amostras foram submetidas a um processo de diluição sucessiva (Figura 4.2). Foram adicionados inicialmente 27 mL de água destilada às amostras originais de 15 mL, totalizando 42 mL. Após isso foram realizadas sucessivas reduções: retiraram-se 21 mL dessa solução, formando a primeira diluição 1:1, enquanto os 21 mL restantes foram mantidos para a etapa seguinte. O mesmo processo foi repetido, adicionando-se 21 mL de água destilada à solução restante e retirando 21 mL para formar a diluição 1:2. Esse procedimento foi sucessivamente aplicado para obter as diluições 1:4, 1:8 e 1:16, garantindo que a concentração fosse reduzida pela metade a cada etapa.

As concentrações finais obtidas para cada nível de diluição estão apresentadas na Tabela 4.1. Ressalta-se que a amostra "GO + 3 mL $PdCl_2$ + 1 mL ALA" apresentou uma concentração ligeiramente superior devido a um desvio experimental no volume de água adicionado (21 mL em vez de 27 mL), fato que foi devidamente considerado nas análises subsequentes.

Após a diluição, 1 mL de cada amostra foi reservado para medições de lente térmica e espectroscopia de absorção, enquanto os 20 mL restantes foram utilizados nos experimentos de evaporação.

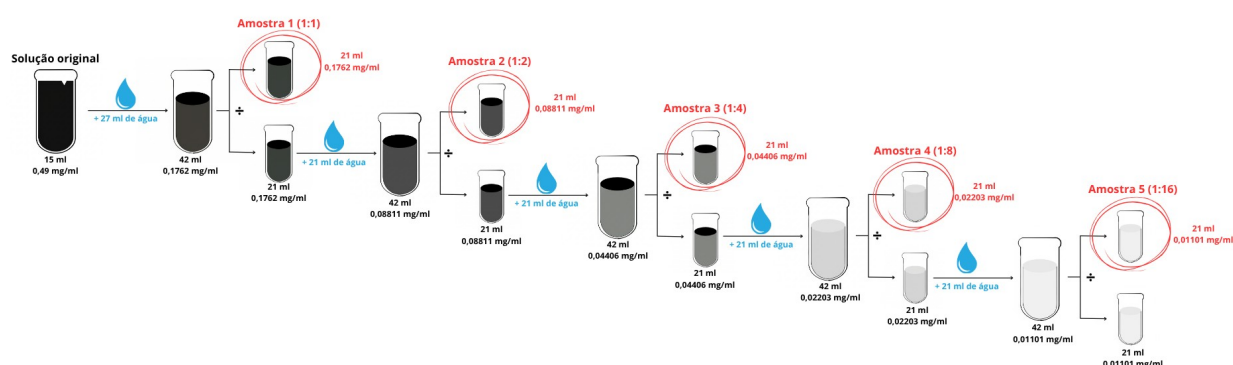


Figura 4.2 – Representação visual do processo de diluição realizado.

Fonte: Autor desta dissertação, 2025.

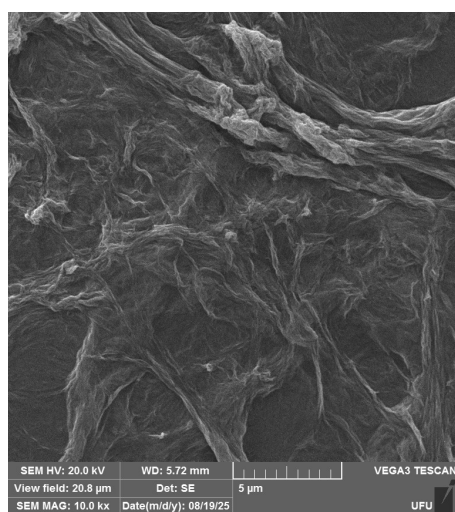
Tabela 4.1 – Concentração do de óxido de grafeno (GO e rGO) em diferentes amostras (mg mL^{-1}).

Amostra	Concentração (mg mL^{-1})				
	1:1	1:2	1:4	1:8	1:16
rGO: GO + 4 mL PdCl_2	0,1762	0,0881	0,0441	0,0220	0,0110
rGO: GO + 3 mL PdCl_2 + 1 mL ALA	0,2056	0,1028	0,0514	0,0257	0,0129
rGO: GO + 2 mL PdCl_2 + 2 mL ALA	0,1762	0,0881	0,0441	0,0220	0,0110
rGO: GO + 1 mL PdCl_2 + 3 mL ALA	0,1762	0,0881	0,0441	0,0220	0,0110
rGO: GO + 4 mL ALA	0,1762	0,0881	0,0441	0,0220	0,0110
GO: GO + 4 mL água	0,1762	0,0881	0,0441	0,0220	0,0110

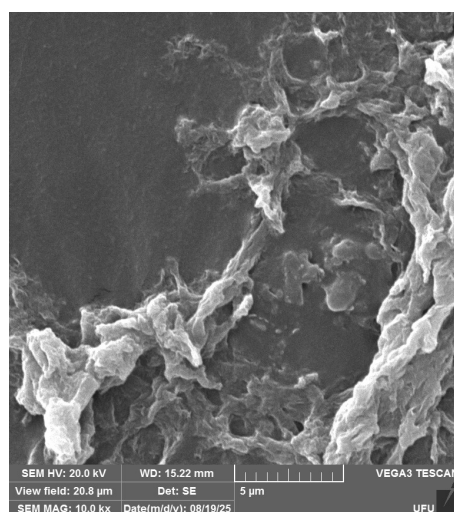
Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

4.2 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de avaliar as alterações estruturais na matriz de óxido de grafeno (GO) induzidas pelas diferentes combinações de agentes (ALA e PdCl_2). Diferentemente da abordagem de contagem de partículas isoladas, a análise priorizou a observação da morfologia macroscópica das folhas, focando em aspectos como o empilhamento ("*stacking*"), a formação de rugosidades e a continuidade do filme, parâmetros indicativos do grau de esfoliação e da auto-organização do material [81, 82].



(a) GO + Água (Referência)



(b) GO + 4 mL ALA

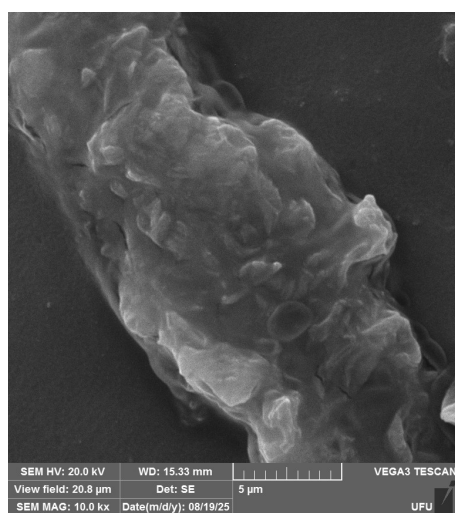
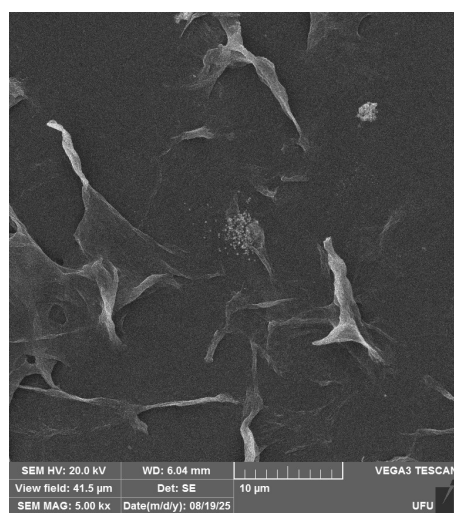
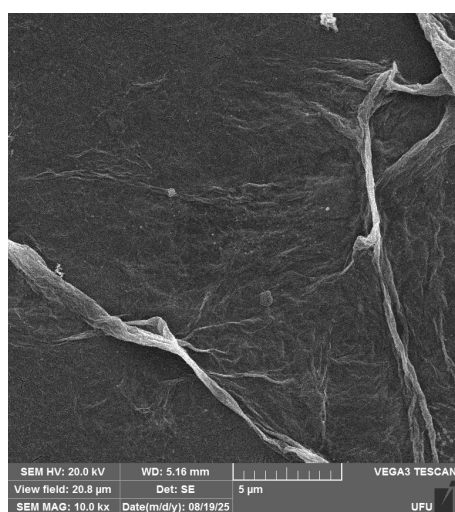
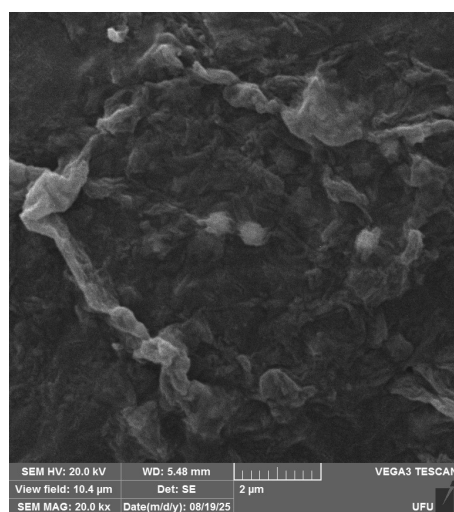
(c) GO + 3 mL ALA + 1 mL PdCl₂(d) GO + 2 mL ALA + 2 mL PdCl₂(e) GO + 1 mL ALA + 3 mL PdCl₂(f) GO + 4 mL PdCl₂

Figura 4.3 – Evolução morfológica por meio do MEV das amostras de GO sob diferentes concentrações de redutores: (a) Controle em água, exibindo filme contínuo; (b) Efeito do ALA puro, formando agregados esponjosos; (c-e) Amostras híbridas mostrando a transição de agregados densos para filmes tencionados; (f) Amostra com PdCl₂ puro, retomando a estrutura de filme compactado.

A Figura 4.3 apresenta o painel comparativo das micrografias para todas as condições estudadas. A amostra de referência (Fig. 4.3 a) revela a morfologia característica do GO: um filme contínuo com aspecto de "papel amassado" ou seda drapeada. As dobras e ondulações observadas são intrínsecas ao material, resultantes da flexibilidade das folhas bidimensionais e das interações capilares durante a secagem, sem a presença de fases particuladas distintas.

Ao introduzir o ácido ascórbico (ALA) como agente único ou majoritário (Figura 4.3 b e 4.3 c), observa-se uma ruptura na continuidade do filme. A morfologia torna-se descontínua, caracterizada pela formação de agregados com aspecto poroso e bordas irregulares. Esse comportamento indica que a interação do ALA com as folhas de grafeno altera significativamente a sua morfologia superficial. De acordo com a literatura [83], a redução via ácido ascórbico tende a aumentar o grau de enrugamento das folhas de rGO em comparação ao uso de outros redutores. Além disso, a presença do ALA favorece uma estrutura com maior agregação das folhas stacked (empilhadas) de forma desordenada, o que impede a formação de um filme planar contínuo e resulta na textura volumosa observada nas micrografias [83, 84, 85].

À medida que a proporção de PdCl_2 aumenta no sistema híbrido, nota-se uma recuperação progressiva da estrutura laminar. Na amostra intermediária ($\text{GO} + 2\text{mL ALA} + 2\text{mL PdCl}_2$, Fig. 4.3 d), observa-se uma fase de transição com a formação de cristas verticais acentuadas, indicando tensão na acomodação das folhas. Já na amostra com predominância de precursor metálico ($\text{GO} + 1\text{mL ALA} + 3\text{mL PdCl}_2$, Figura 4.3 e), o material retoma a morfologia de filme contínuo observada na referência (Figura 4.3 a), porém com uma rede de dobras longas e bem definidas, sugerindo um empacotamento mais denso mediado pela redução química mais agressiva do paládio.

Finalmente, a amostra tratada exclusivamente com PdCl_2 (Fig. 4.3 f) exibe uma superfície rugosa e notavelmente compacta, caracterizada pelo forte empacotamento e sobreposição das folhas de rGO. Diferentemente das amostras contendo ALA, não se observa a formação de estruturas esponjosas abertas, mas sim uma morfologia densa. Este comportamento sugere que a presença do cloreto de paládio atua de forma catalítica na desestabilização dos grupos oxigenados, favorecendo o colapso estrutural das folhas basais. Na ausência de agentes de funcionalização como o ALA, que poderiam atuar impedindo a aproximação, ocorre a restauração das interações de Van der Waals (empilhamento $\pi - \pi$). Esse arranjo é consistente com a literatura para materiais que sofrem remoção de grupos funcionais sem o auxílio de estabilizantes estéricos, resultando na reaproximação das lâminas [86, 87].

4.2.1 Discussão Geral

A análise comparativa das micrografias de MEV permite inferir que o tratamento químico promoveu alterações profundas na organização da matriz de óxido de grafeno, indicativas do

processo de redução. A transição da morfologia de filmes contínuos e hidrofílicos (observada na amostra de referência) para estruturas mais aglomeradas, enrugadas ou descontínuas nas amostras tratadas sugere a remoção de grupos funcionais oxigenados. Essa remoção tende a restaurar o caráter hidrofóbico do material e intensificar as interações π - π entre os planos basais, forçando o re-empilhamento ou a agregação das folhas [81, 82].

Foi possível constatar que a morfologia final do compósito é modulada pela competição funcional entre os agentes utilizados:

- O **ALA** demonstrou atuar como um agente de funcionalização que dificulta o re-empilhamento planar face-a-face (π - π *stacking*), resultando em morfologias descontínuas com agregados porosos e alto grau de enrugamento (*wrinkling*), conforme observado na literatura para reduções em condições brandas [83].
- O **PdCl₂**, atuando de forma catalítica na remoção de grupos funcionais, favoreceu a formação de filmes mais compactos e densos. Na ausência de estabilizantes orgânicos, ocorre a reaproximação das folhas por forças de Van der Waals, gerando um empacotamento severo e uma superfície notavelmente compacta [86].
- As **amostras híbridas** apresentaram as morfologias mais convenientes para os objetivos deste trabalho. O equilíbrio entre a desagregação promovida pelo ALA e a eficiência catalítica do paládio resultou em estruturas complexas, com cristas verticais e dobras acentuadas. Este arranjo é ideal para otimizar a área superficial efetiva sem atingir o colapso estrutural total.

Embora as imagens de MEV forneçam indícios qualitativos da redução e evidenciem a mudança textural do material, a confirmação da extensão dessa redução e a análise detalhada da estrutura cristalina exijam técnicas complementares. A alteração na densidade de defeitos estruturais e a restauração da conjugação eletrônica da rede de carbono, inferidas aqui pela mudança morfológica, serão investigadas quantitativamente nas próximas seções através das espectroscopias Raman e de Absorção no UV-Visível, respectivamente.

4.3 RESULTADOS DA ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X (EDS)

A análise de EDS foi realizada com o objetivo de identificar qualitativamente os elementos presentes e monitorar as variações no teor relativo de oxigênio nas diferentes formulações. Essa técnica complementa as observações morfológicas do MEV, permitindo correlacionar a textura das amostras com sua composição química superficial e verificar a incorporação efetiva dos agentes e precursores (PdCl₂ e ALA) na matriz de óxido de grafeno.

É importante ressaltar que, devido ao recobrimento das amostras com um filme condutor de ouro ("sputtering") para a análise de MEV, a quantificação absoluta de carbono foi prejudicada pela sobreposição de sinais e pela influência do substrato. Portanto, a discussão a seguir foca na variação relativa dos elementos O, Cl e Pd, normalizada pela presença dominante do Au, utilizando o teor de oxigênio como um indicativo qualitativo da eficiência de redução e da presença de grupos funcionais ou moléculas adsorvidas.

4.3.1 Espectros EDS das amostras

A Figura 4.4 apresenta os espectros obtidos. Observa-se, em todas as amostras, a predominância dos picos de Au (do recobrimento) e a variação da intensidade dos picos de Oxigênio (O) e Paládio (Pd) conforme a formulação utilizada.

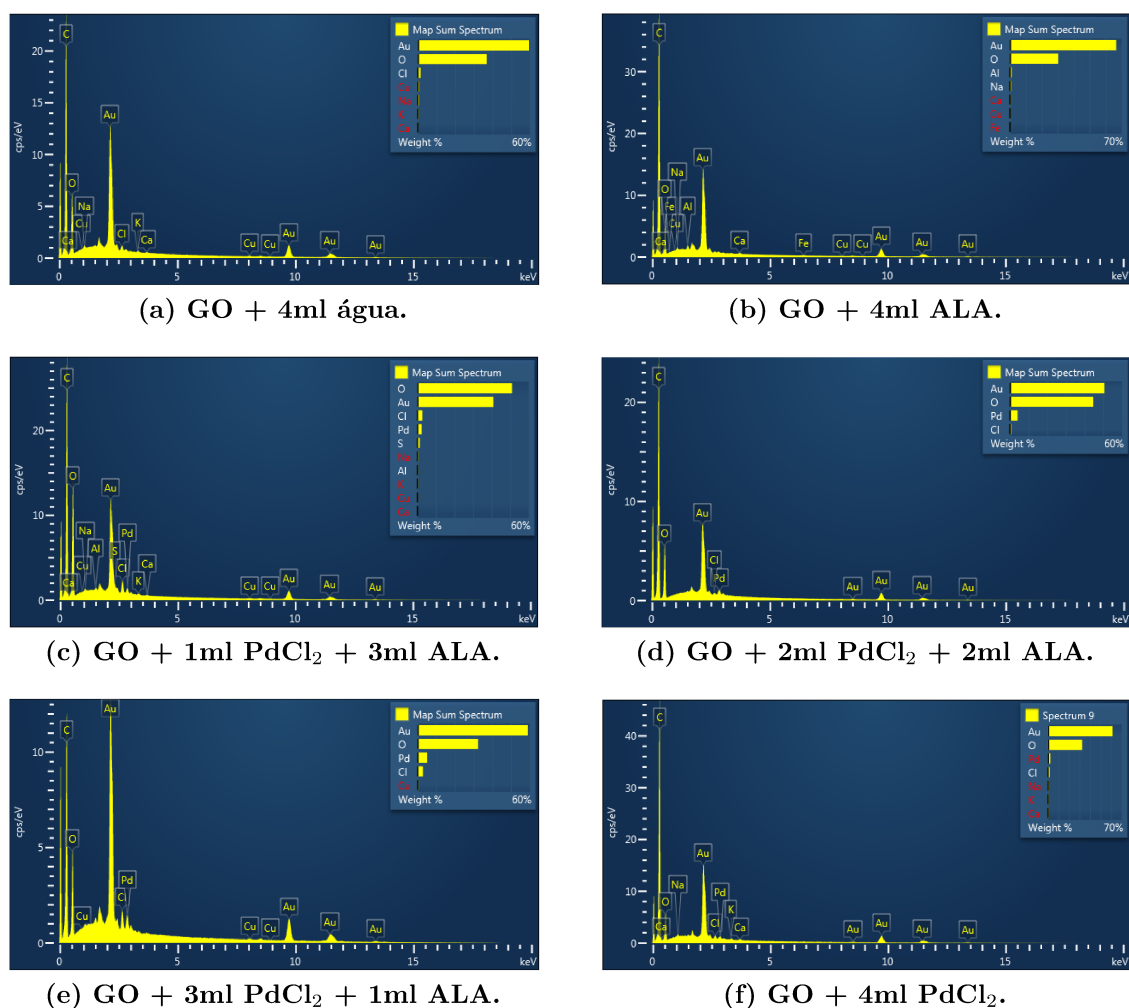


Figura 4.4 – Espectros EDS obtidos para as diferentes amostras analisadas.

A Tabela 4.2 compila os dados composicionais (wt%). Nota-se a presença de contaminantes traço típicos de processos de oxidação química (Na, Al, S, Cl, Ca), cujas variações

não apresentam correlação direta com o processo de redução, exceto pelo Cloro, oriundo do precursor PdCl_2 .

Tabela 4.2 – Composição elementar (wt%) obtida por EDS (excluindo Carbono).

Elemento	GO + 4 mL PdCl_2	GO + 3 mL PdCl_2 + 1 mL ALA	GO + 2 mL PdCl_2 + 2 mL ALA	GO + 1 mL PdCl_2 + 3 mL ALA	GO + 4 mL ALA	GO + água
O	32,44	32,41	44,52	51,04	30,23	36,97
Na	0,89	–	–	0,48	0,88	0,62
Al	–	–	–	0,37	1,09	–
Si	–	–	–	–	–	–
S	–	–	–	1,27	–	–
Cl	1,68	2,90	0,72	2,71	–	1,42
K	0,66	–	–	0,35	–	0,40
Ca	0,63	–	–	0,20	0,51	0,29
Fe	–	–	–	–	0,35	–
Cu	–	0,55	–	0,32	0,40	0,75
Pd	2,37	5,10	4,22	2,33	–	–
Au	61,33	59,04	50,54	40,94	66,54	59,55

4.3.2 Discussão dos resultados de EDS

A análise dos dados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) revela um comportamento não linear no teor de oxigênio, exigindo uma interpretação cuidadosa da natureza da técnica. É importante ressaltar que o EDS é uma técnica de análise de superfície (com profundidade de penetração limitada); portanto, os valores obtidos refletem a composição da região mais externa da amostra, que inclui tanto a rede do grafeno quanto as moléculas adsorvidas, podendo não representar integralmente o grau de redução real do "bulk" do material.

A análise revela a interação competitiva entre a redução química e a adsorção de moléculas estabilizantes:

- **Aumento de Oxigênio e Adsorção:** Observou-se que amostras como a (GO + 1 mL PdCl_2 + 3 mL ALA) apresentaram um aumento no sinal de oxigênio (51,04%). Este fenômeno não indica uma falha na redução, mas sim a presença residual de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) e seus subprodutos de oxidação ancorados à superfície. Como o ALA atua como estabilizante estérico para evitar a reaglomeração, essa camada orgânica rica em oxigênio mascara a redução da rede de carbono subjacente [84]. Para confirmar a eficiência da redução nesses casos, técnicas complementares como Espectroscopia Raman (razão I_D/I_G) ou XPS são mais indicadas, uma vez que o ALA passa a fazer parte da estrutura híbrida do material e não é totalmente removido no processo de secagem.
- **Papel do Paládio:** A amostra (GO + 3 mL PdCl_2 + 1 mL ALA) apresentou o maior teor de Pd (5,10%) e um baixo teor de oxigênio (32,41%). Este baixo valor de oxigênio, quando comparado às amostras com mais ALA, ocorre porque a menor concentração de ácido ascórbico é insuficiente para passivar as folhas com uma camada orgânica espessa. Assim, o sinal detectado provém de uma superfície com menos moléculas adsorvidas. Vale ressaltar que o PdCl_2 atua catalisando a desoxigenação da rede; o oxigênio não "participa" da redução como agente, mas sua remoção da rede cristalina é acelerada pela presença do metal.

A Figura 4.5 resume essa tendência. Conclui-se que o teor de oxigênio medido por EDS é uma resultante de dois fatores competitivos: (1) a desoxigenação da rede de GO, que tende a baixar o sinal de O; e (2) a presença de moléculas de ALA adsorvidas, que elevam o sinal de O. A amostra otimizada (2 mL ALA + 2 mL PdCl₂), apesar do oxigênio elevado (44,52%), é a que apresenta o melhor equilíbrio morfológico, comprovando que este oxigênio excedente é proveniente da camada de estabilização que garante a esfoliação das folhas [81].

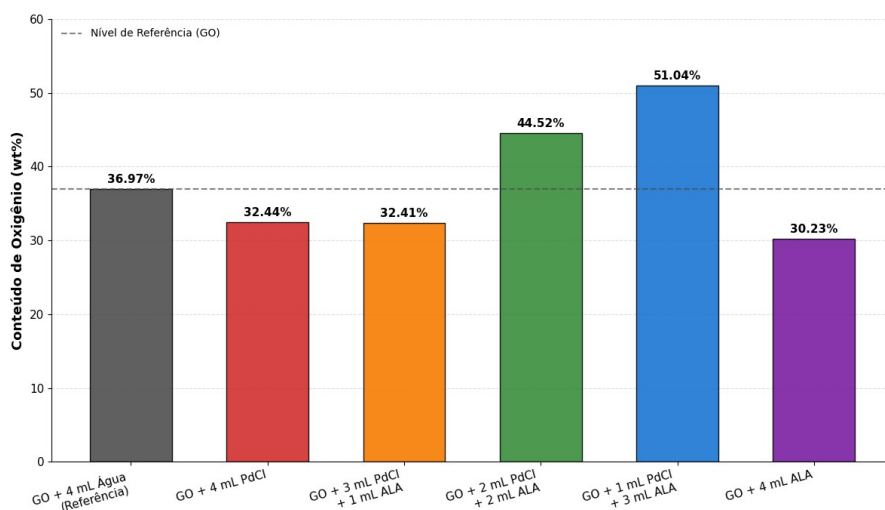
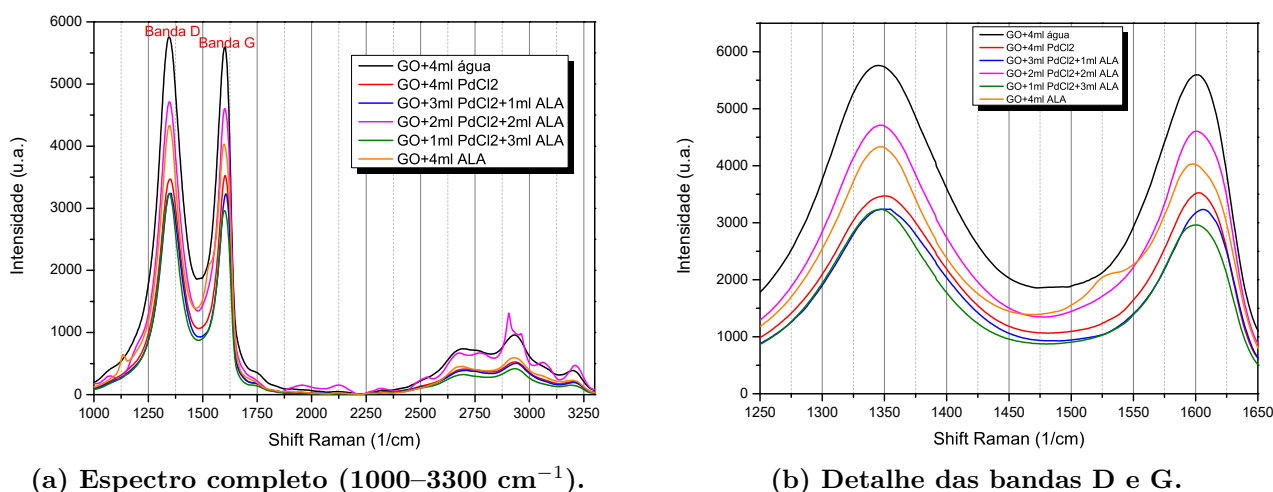


Figura 4.5 – Comparação do teor de oxigênio (Wt%) entre as diferentes amostras analisadas por EDS.

4.4 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

A integridade estrutural e o grau de desordem da rede cristalina das amostras de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) foram avaliados por espectroscopia Raman. Esta técnica é particularmente sensível às mudanças na hibridização do carbono, permitindo monitorar a restauração da estrutura sp^2 após os processos de redução.

A Figura 4.6 apresenta os espectros experimentais obtidos. Observam-se em todas as amostras as duas bandas características de materiais carbonosos: a banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) e a banda G ($\sim 1585\text{ cm}^{-1}$). Adicionalmente, nota-se a presença de bandas de segunda ordem na região de 2700 cm^{-1} (Banda 2D), cuja baixa intensidade e alargamento são típicos de estruturas de grafeno com múltiplas camadas e empilhamento desordenado [88].

(a) Espectro completo (1000–3300 cm⁻¹).

(b) Detalhe das bandas D e G.

Figura 4.6 – Espectros Raman das amostras analisadas (Laser $\lambda = 532$ nm). Em (a) visão geral evidenciando a região de alta frequência; em (b) detalhe da região de primeira ordem utilizada para o cálculo da razão de intensidades.

A banda G corresponde ao modo de estiramento E_{2g} das ligações C-C em anéis aromáticos e é característica de sistemas grafiticos cristalinos. A banda D, associada ao modo de respiração A_{1g} , é proibida em cristais perfeitos e sua ativação ocorre devido à quebra de simetria causada por defeitos estruturais [89]. O perfil espectral obtido está em concordância com padrões reportados na literatura (Figura 4.7), validando a natureza do material sintetizado.

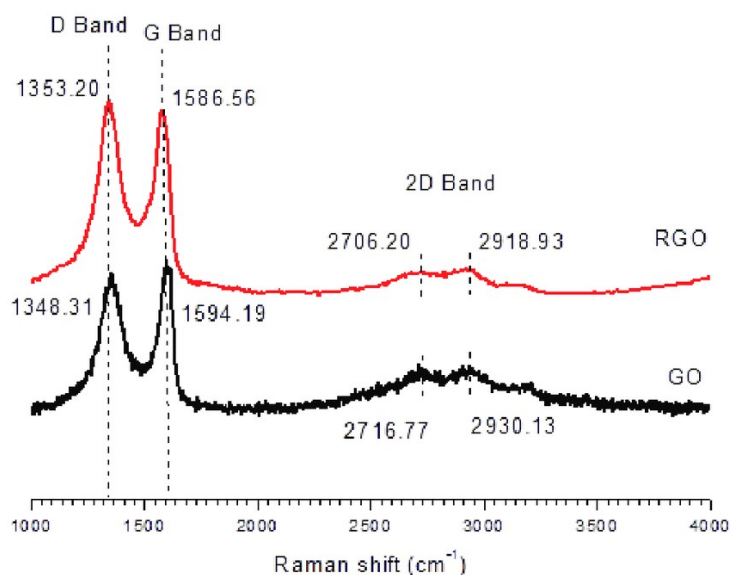


Figura 4.7 – Espectros Raman típicos de referência para GO e rGO reportados na literatura, utilizados para validação das bandas observadas.

Fonte: Adaptado de [90].

A razão entre as intensidades máximas dessas bandas (I_D/I_G) é o parâmetro padrão para quantificar a densidade de defeitos. Os dados quantitativos extraídos dos espectros são apresentados na Tabela 4.3 e a variação da razão I_D/I_G é ilustrada na Figura 4.8.

Tabela 4.3 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através da espectroscopia Raman e a razão I_D/I_G para cada amostra.

Amostra	I_D (u.a.)	I_G (u.a.)	Razão I_D/I_G
GO + 4 mL Água (Ref)	5760	5595	1,03
GO + 4 mL ALA	4332	4031	1,07
GO + 1 mL PdCl ₂ + 3 mL ALA	3238	2961	1,09
GO + 2 mL PdCl ₂ + 2 mL ALA	4713	4606	1,02
GO + 3 mL PdCl ₂ + 1 mL ALA	3240	3232	1,00
GO + 4 mL PdCl ₂	3471	3526	0,98

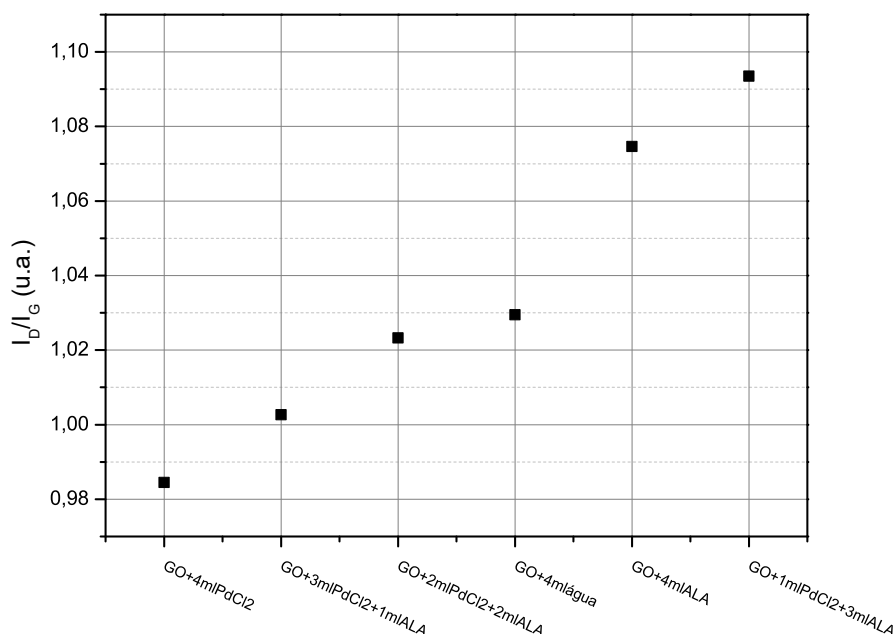


Figura 4.8 – Comparativo da razão de intensidades (I_D/I_G) entre as diferentes amostras.

4.4.1 Análise de Espectroscopia Raman: Razão I_D/I_G

A caracterização por Espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar o grau de desordem estrutural e a integridade da rede hexagonal de carbono após os tratamentos químicos. A principal ferramenta de análise é a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), que correlaciona a densidade de defeitos e a extensão dos domínios sp^2 . A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos e sua contextualização com a literatura.

Tabela 4.4 – Comparação das razões I_D/I_G obtidas neste trabalho com faixas típicas da literatura.

Amostra	I_D/I_G	Estado Estrutural Esperado	Referência
GO + 4 mL H ₂ O (Ref)	1,03	GO original (oxidado)	[91]
GO + 4 mL ALA	1,07	GO funcionalizado / rGO suave	[92]
GO + 1 mL PdCl ₂ + 3 mL ALA	1,09	rGO com maior densidade de bordas	[93]
GO + 2 mL PdCl ₂ + 2 mL ALA	1,02	rGO com preservação de rede	[93]
GO + 4 mL PdCl ₂	0,98	rGO catalítico (tendência à restauração)	[91]
rGO (redução forte/agressiva)	—	1,3 – 1,9 (alta fragmentação)	[94]

A estabilidade dos valores de I_D/I_G (entre 0,98 e 1,09) indica que os procedimentos adotados resultaram em uma **redução suave**. Diferentemente de processos redutores agressivos (como o uso de hidrazina a altas temperaturas), que elevam a razão I_D/I_G acima de 1,5 devido à criação de uma miríade de novos domínios sp^2 reduzidos porém diminutos, os métodos aplicados neste trabalho preservaram a estrutura base do material [93].

Essa "faixa estreita" de valores responde ao questionamento sobre a efetividade da redução: o material não foi pulverizado. A transição de GO para rGO ocorreu de forma a manter a cristalinidade inicial do precursor grafítico, o que é um indicativo de um material de alta qualidade. A diferenciação entre as amostras, portanto, não reside em uma mudança drástica na contagem de defeitos, mas na forma como esses defeitos estão distribuídos e como a rede foi funcionalizada.

4.4.2 Discussão: Modulação da Estrutura Cristalina

Embora as variações sejam sutis, as tendências observadas correlacionam-se com a ação catalítica e estabilizadora dos agentes:

- **Efeito de Exposição de Bordas (ALA):** As amostras com maior concentração de ALA apresentaram os maiores valores de I_D/I_G (1,09). Isso se deve à atuação do ALA como estabilizante estérico, que promove a separação das folhas (morfologia esponjosa). Essa maior esfoliação aumenta a exposição de bordas das lâminas, que contribuem para o sinal da banda D, simulando um aumento de desordem estrutural [56].
- **Efeito de Restauração Catalítica (PdCl₂):** A amostra contendo apenas PdCl₂ exibiu a menor razão I_D/I_G (0,98). A ação catalítica do Paládio favorece a remoção de grupos oxigenados de forma eficiente e, na ausência de ALA, permite que as folhas se reorganizem em filmes densos. Esse rearranjo minimiza a contribuição de bordas e sugere uma tendência à restauração da continuidade estrutural da rede sp^2 , aproximando o espectro Raman do perfil de materiais grafíticos mais ordenados.

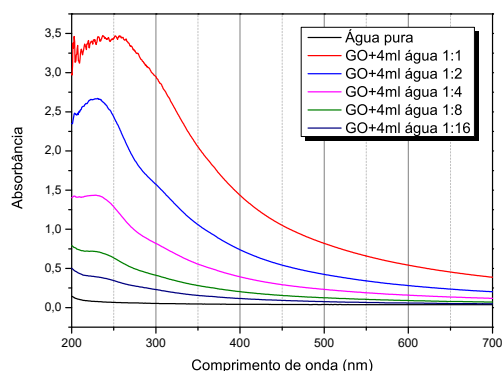
Dessa forma, a amostra balanceada (2 mL ALA + 2 mL PdCl₂, com $I_D/I_G = 1,02$) representa o ponto de equilíbrio ideal: garante a redução suave necessária para a funcionalização térmica (conforme os dados de EDS e MEV), sem comprometer a integridade estrutural das folhas de grafeno.

4.5 MEDIDA DE ABSORBÂNCIA

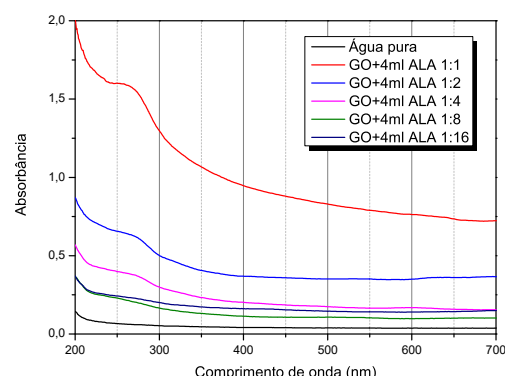
Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis para avaliar o comportamento óptico e a transição eletrônica das amostras. A utilização de esfera integradora foi fundamental para minimizar os efeitos de espalhamento excessivo das dispersões de grafeno.

4.5.1 Espectros de Absorbância e Transições Eletrônicas

A Figura 4.9 apresenta os espectros de absorbância para as seis condições de síntese em diversas diluições. Observa-se que o perfil espectral mantém sua forma característica nas diluições mais altas (1:4 a 1:16). Contudo, nas amostras mais concentradas (1:1), ocorrem desvios notáveis da linearidade. Como a absorbância nestas condições ultrapassa os limites de detecção ideal e a densidade de partículas aumenta o espalhamento múltiplo, a Lei de Beer-Lambert deixa de ser válida para as dispersões 1:1, resultando em um deslocamento vertical acentuado da linha de base e distorção dos picos.



(a) GO + 4 mL Água destilada



(b) GO + 4 mL ALA

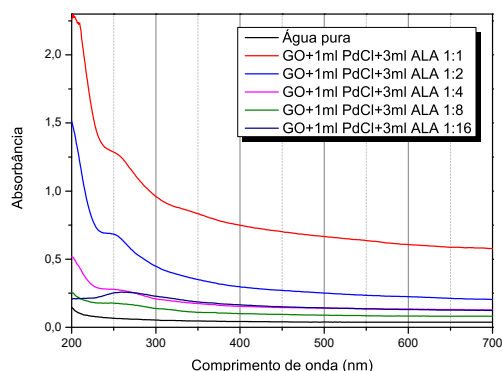
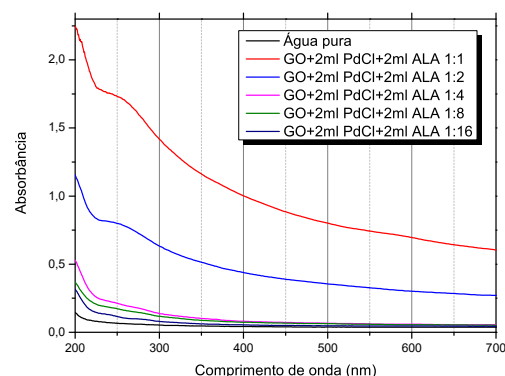
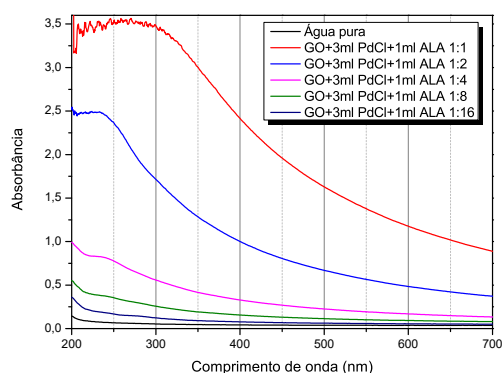
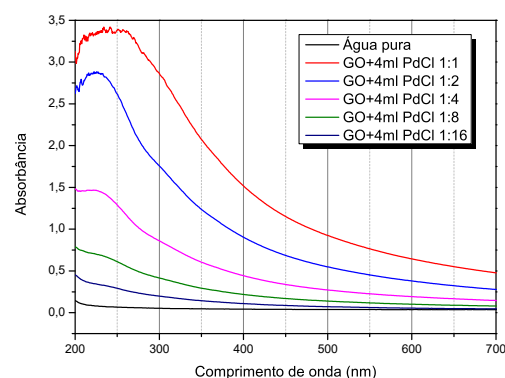
(c) GO + 1 mL PdCl₂ + 3 mL ALA(d) GO + 2 mL PdCl₂ + 2 mL ALA(e) GO + 3 mL PdCl₂ + 1 mL ALA(f) GO + 4 mL PdCl₂

Figura 4.9 – Espectros de absorvância das amostras obtidos com esfera integradora. Observa-se a evolução da banda de absorção principal na região do UV e o perfil de decaimento na região do visível.

A amostra de controle (Figura 4.9 a) exibe o pico em ≈ 230 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) e o ombro em ≈ 300 nm ($n \rightarrow \pi^*$), característicos do GO oxidado, comportamento clássico relatado na literatura (Figura 4.10). Nas amostras submetidas ao tratamento químico, o parâmetro de

interesse é o *redshift* do pico de 230 nm para maiores comprimentos de onda, indicando a restauração da conjugação eletrônica do sistema π .

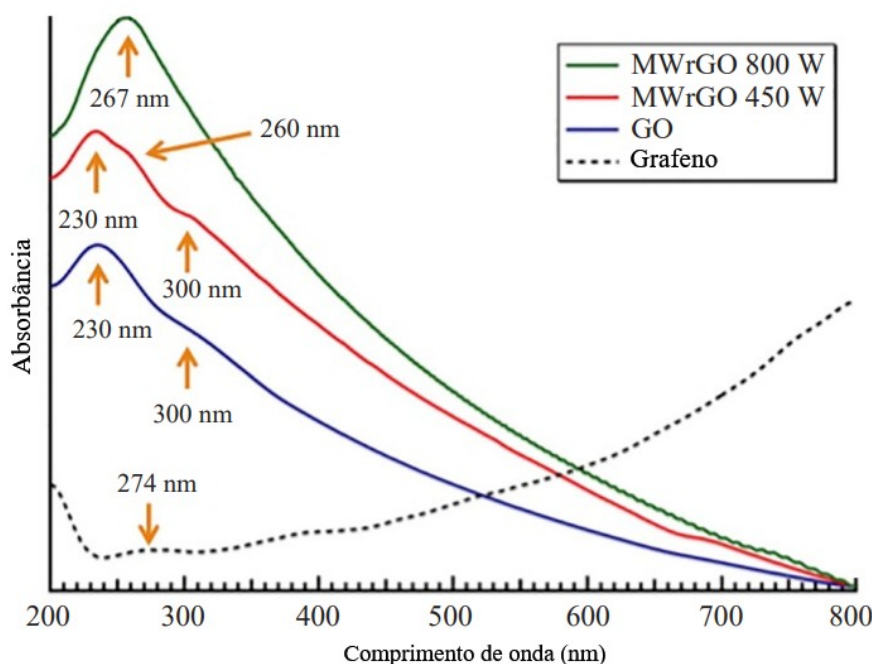


Figura 4.10 – Espectros de absorção UV-vis de grafite, GO, MWrGO 450 W e MWrGO 800 W. Os espectros mostram a mudança no perfil de absorção da grafite em GO e MWrGO.

Fonte: Adaptado de [67].

- **Efeito do ALA (Redutor):** A amostra contendo apenas ALA (Figura 4.9 b) apresentou o maior deslocamento espectral (≈ 265 nm). Embora no MEV o ALA tenha gerado uma morfologia porosa e descontínua, quimicamente ele agiu de forma eficiente na remoção de grupos cromóforos, resultando em um rGO de caráter mais isolante ou "funcionalizado", mas com rede eletrônica parcialmente restaurada [67].
- **Efeito do $PdCl_2$ (Catalisador):** Em contraste, a amostra apenas com $PdCl_2$ (Figura 4.9 f) manteve o pico próximo a 230 nm. Isso confirma que o cloreto de paládio não atua como agente redutor direto. A morfologia densa observada no MEV para esta amostra decorre do colapso das folhas por remoção catalítica de grupos instáveis, mas a restauração eletrônica profunda (que causa o *redshift*) depende da presença de um doador de elétrons como o ácido ascórbico.
- **Amostras Híbridas:** Conforme detalhado na Figura 4.9 (seção posterior), as amostras híbridas apresentam deslocamentos intermediários. A amostra balanceada (2 mL ALA + 2 mL $PdCl_2$) concilia o deslocamento para ≈ 255 nm com a preservação da integridade

estrutural vista no Raman, caracterizando o material como um GO funcionalizado e suavemente reduzido.

4.5.2 Comparação entre as Amostras

A diluição de 1:4 foi selecionada como a condição ótima para a análise comparativa entre as diferentes sínteses. Nesta concentração, minimizam-se os efeitos de saturação e espalhamento múltiplo observados nas amostras mais concentradas, ao mesmo tempo em que se mantém a intensidade de sinal suficiente para a identificação clara das bandas de absorção e seus respectivos máximos.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de absorbância de todas as amostras sobrepostos. Para fundamentar essa análise de forma quantitativa, a Figura 4.12 apresenta o cálculo do parâmetro $\Delta\lambda$, definido como a diferença entre o comprimento de onda do máximo de absorção da amostra reduzida (λ_{rGO}) e o da amostra de controle ($\lambda_{GO} \approx 230$ nm), fazendo-se uma média das diluições.

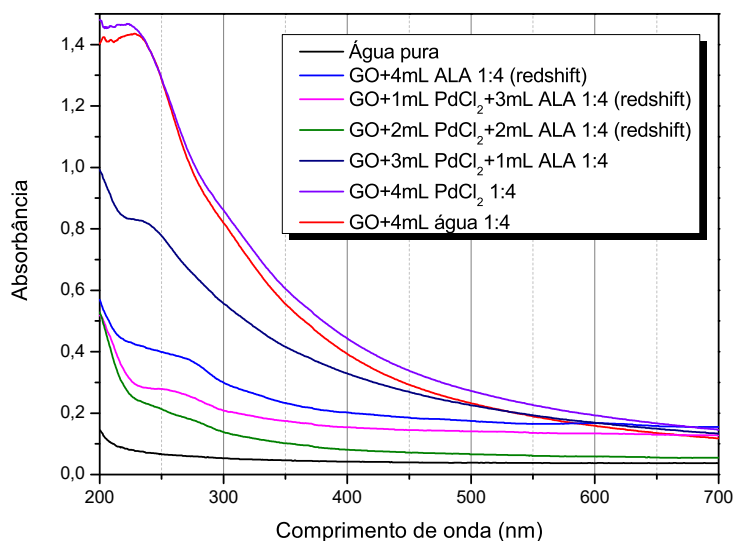


Figura 4.11 – Comparação dos espectros de absorbância das amostras na diluição 1:4. As curvas foram ordenadas na legenda de acordo com a magnitude do deslocamento redshift observado no pico principal.

A análise conjunta das curvas e do comportamento de $\Delta\lambda$ revela dois comportamentos distintos, governados pela natureza química de cada agente. O primeiro grupo, composto pelas amostras com presença de ácido L-ascórbico (ALA), exibiu o deslocamento batocrômico esperado para a transição de GO para rGO. A amostra (GO + 4 mL ALA) apresentou o maior deslocamento, com o pico migrando para aproximadamente 268 nm.

Embora os dados de Raman situem essa amostra em uma faixa comumente associada ao GO funcionalizado na literatura, é fundamental destacar que a redução via ácido ascórbico, sob as condições de temperatura ambiente adotadas neste trabalho, caracteriza-se como uma *redução suave*. Diferente de processos redutores agressivos que podem fragmentar a rede cristalina (resultando em um aumento drástico da razão I_D/I_G) o uso do ALA permite a remoção seletiva de grupos oxigenados preservando a integridade dos domínios sp^2 originais. Portanto, o deslocamento observado no espectro UV-Vis confirma que, embora a estrutura cristalina tenha sido preservada (caracterizando a funcionalização do material), houve uma restauração efetiva da conjugação eletrônica π do sistema aromático.

Como observado na Figura 4.12, esta amostra atinge o maior valor de $\Delta\lambda$ (aproximadamente 30 nm). Nesse sentido, o ALA pode ser classificado como o agente redutor mais eficiente entre os testados, uma vez que é o único capaz de fornecer o potencial redutor necessário para a desoxigenação química. Em contrapartida, o $PdCl_2$ atua de forma complementar como catalisador da reação, facilitando a cinética do processo sem atuar como doador primário de elétrons.

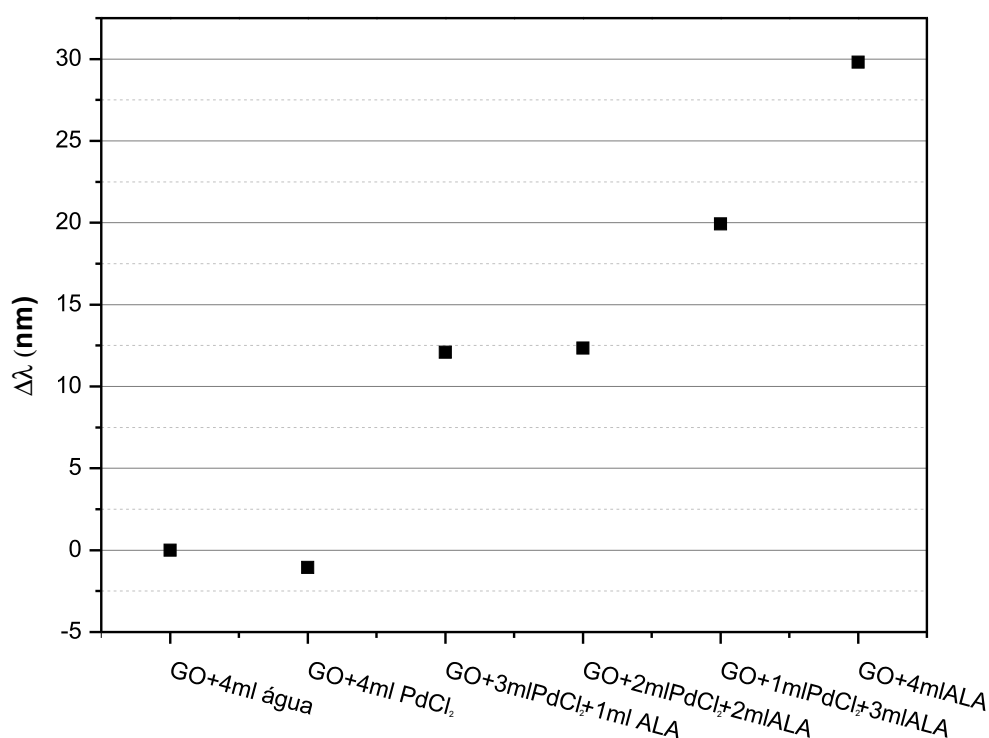


Figura 4.12 – Análise do deslocamento do pico principal ($\Delta\lambda$). O gráfico correlaciona o aumento de $\Delta\lambda$ com a predominância de ALA na síntese.

Seguindo a mesma tendência, as amostras híbridas com maior proporção de ALA

também apresentaram deslocamentos significativos, com valores de $\Delta\lambda$ situados entre 20 nm e 25 nm para as proporções de 3:1 e 2:2 de ALA/PdCl₂, respectivamente. Nota-se uma correlação direta: o aumento da concentração de ALA na mistura eleva proporcionalmente o valor de $\Delta\lambda$, indicando um progresso gradual no grau de redução química.

O segundo comportamento é observado nas amostras onde o PdCl₂ é predominante. Nestes casos, o máximo de absorção permaneceu estático em torno de 230 nm, resultando em um $\Delta\lambda$ próximo a zero, como evidenciado na Figura 4.12 para a amostra GO + 4 mL PdCl₂. Embora esta amostra apresente uma intensidade de absorbância global elevada, a ausência de deslocamento do pico (e, conseqüentemente, de um $\Delta\lambda$ expressivo) sugere que não houve restauração efetiva da estrutura eletrônica do grafeno. A alta absorbância, portanto, deve-se a fenômenos de espalhamento de luz ou absorção parasita das nanopartículas de paládio, sem a concomitante redução da folha de óxido de grafeno.

4.6 LENTE TÉRMICA

Os dados de Lente Térmica (LT) apresentados nesta seção foram coletados utilizando a configuração de duplo feixe em modo descasado, conforme descrito na seção de metodologia. A Figura 4.13 exemplifica o transiente do sinal de lente térmica obtido para uma das amostras representativas. O comportamento observado (uma queda na intensidade do sinal no centro do feixe de prova) indica a formação de uma lente térmica divergente ($dn/dT < 0$), característica esperada para dispersões em meio aquoso, onde o coeficiente termo-óptico é negativo.

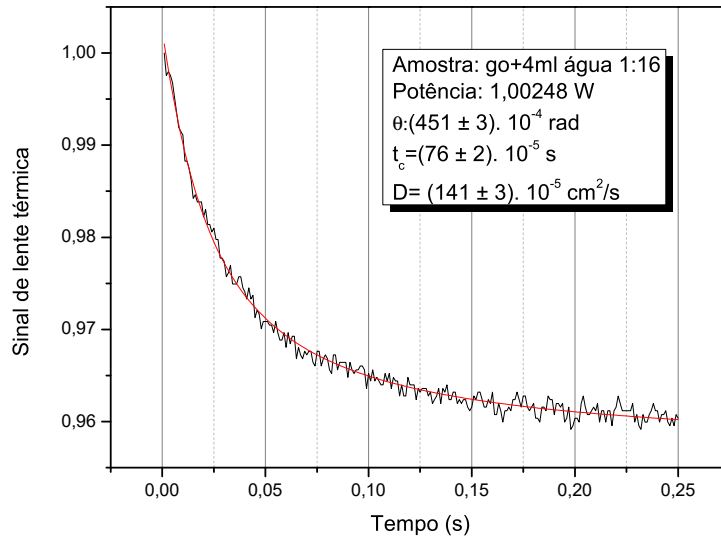


Figura 4.13 – Sinal transiente de Lente Térmica normalizado para amostra de GO + mL água 1:16. A linha sólida vermelha representa o ajuste teórico utilizando o modelo de Shen para feixe gaussiano.

Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

Para assegurar que os experimentos foram conduzidos dentro do regime de validade do modelo teórico (ausência de convecção ou efeitos não lineares de absorção), foi realizado o estudo da dependência da amplitude da lente térmica (θ) em função da potência de excitação (P_e). A teoria de lente térmica prevê uma dependência linear, dada por $\theta \propto P_e \cdot A$, onde A é a absorbância da amostra. A Figura 4.14 apresenta os valores de θ extraídos dos ajustes transientes para diferentes potências de excitação.

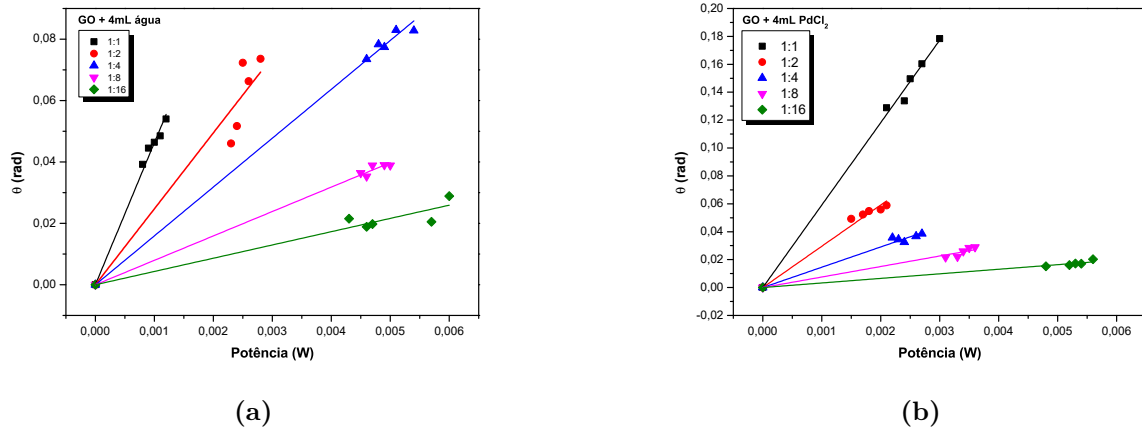


Figura 4.14 – Dependência da amplitude da lente térmica (θ) com a potência de excitação para as amostras a) GO + 4 mL água e b) GO + 4 mL PdCl₂. A linearidade das curvas confirma a natureza puramente térmica do fenômeno e a ausência de efeitos de saturação ou danos à amostra.

Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

Como observado na Figura 4.14, o comportamento linear foi confirmado para todas as amostras na faixa de potência utilizada, validando os parâmetros obtidos. A inclinação das retas está diretamente relacionada à absorção óptica e à eficiência de conversão fototérmica de cada dispersão de rGO.

Uma vez validado o regime experimental, determinou-se a difusividade térmica (D) das amostras a partir do tempo característico de formação da lente (t_c), obtido através do ajuste da Equação:

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c} \quad (10)$$

Os valores médios de difusividade térmica encontrados estão sumarizados na Figura 4.15. A análise dos dados revela um comportamento não linear da difusividade térmica em função da concentração das amostras. Observa-se, em diversos casos, uma queda inicial nos valores de D em relação ao solvente puro (Água: $1,31 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$), seguida de uma recuperação em concentrações mais elevadas. Este fenômeno é particularmente evidente na amostra GO + 2ml PdCl₂ + 2ml ALA, onde D parte de $\sim 0,99$ na diluição 1:16, atinge um mínimo de 0,72 na diluição 1:4 e recupera-se abruptamente para $1,34 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ na concentração máxima (1:1).

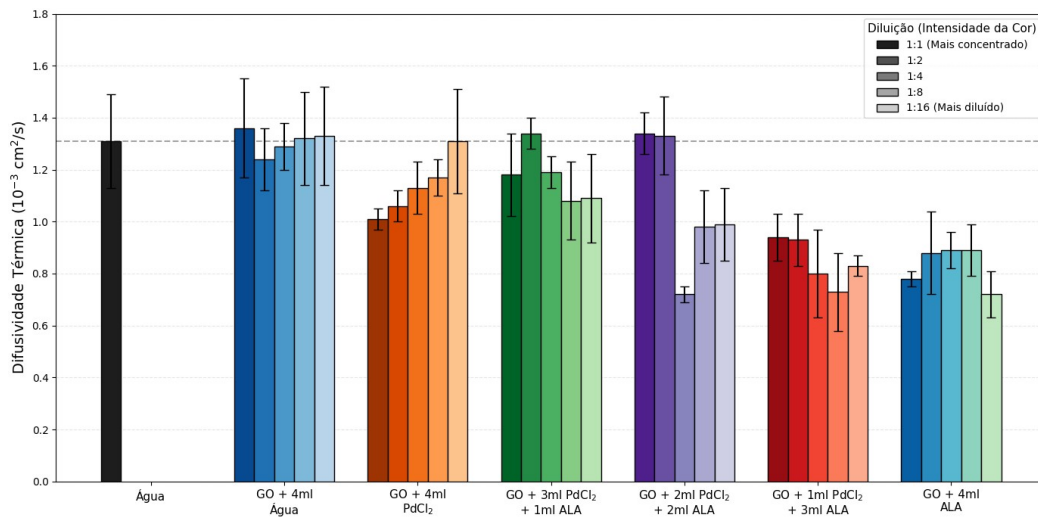


Figura 4.15 – Difusividade térmica (D) obtidos para todas as amostras em diferentes diluições via Lente Térmica. Dados em $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Fonte: Autor desta dissertação, 2026.

Tal comportamento anômalo, caracterizado por uma curva em forma de "U" ou um mínimo local de difusividade, corrobora observações recentes na literatura para dispersões de óxido de grafeno com baixa concentração, conforme ilustrado na Figura 4.16 (a).

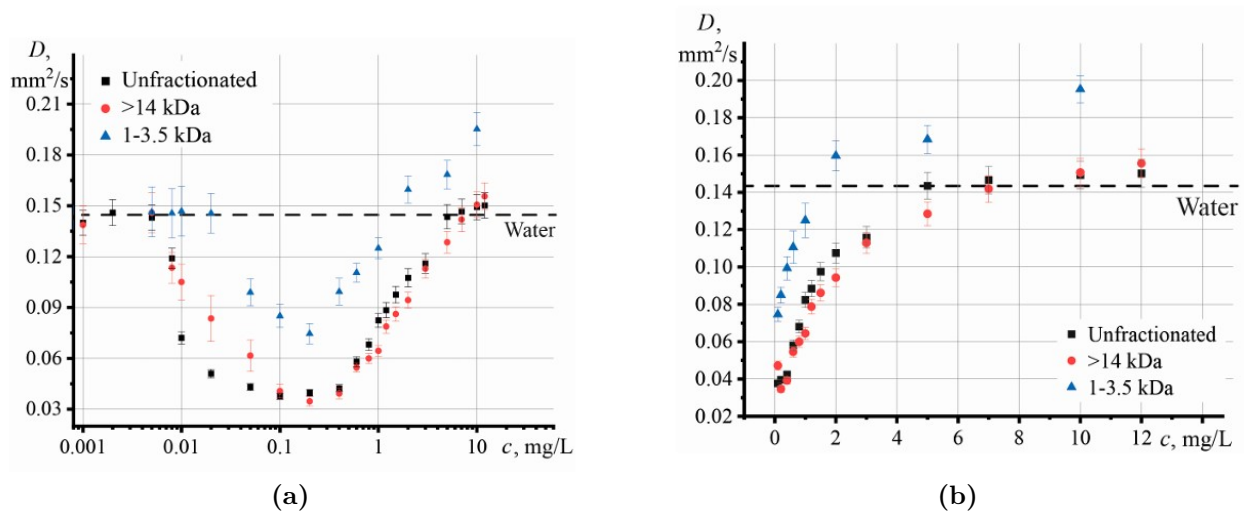


Figura 4.16 – Efeito da concentração de óxido de grafeno na difusividade térmica para uma amostra não fracionada e duas frações: $>14 \text{ kDa}$ e $1-3,5 \text{ kDa}$ ($n=5, p=0,95$), onde (a) em toda a faixa de concentração, (b) em $c > 0,1 \text{ mg/L}$. Note o decaimento inicial seguido de recuperação em concentrações mais altas ($> 0,1 \text{ mg/L}$), similar ao observado experimentalmente neste trabalho.

Fonte: Adaptado de [95].

Segundo Khabibullin *et al.* [95], essa dependência pode ser atribuída à competição entre

diferentes mecanismos de transporte térmico em nanoescala:

- **Regime de Supressão (Baixa/Média Concentração):** Em concentrações intermediárias, a presença dispersa de folhas de GO e seus grupos funcionais atua perturbando a rede de ligações de hidrogênio e o movimento Browniano das moléculas de água, que é o principal mecanismo de condução no fluido base. Além disso, a interface água-GO introduz resistências térmicas adicionais (espalhamento de fônons ou resistência de Kapitza), reduzindo a difusividade térmica efetiva do sistema para valores abaixo da água pura [95].
- **Regime de Percolação (Alta Concentração):** À medida que a concentração aumenta (diluição 1:1), a densidade de partículas torna-se suficiente para a formação de uma rede percolada ou aglomerados condutores. Neste ponto, a alta condutividade intrínseca da rede de carbono reduzido passa a dominar sobre os efeitos resistivos da interface, facilitando a transferência de calor e elevando a difusividade térmica. Esse aumento monotônico em regimes de alta concentração é consistente com os resultados reportados por Jiménez-Pérez *et al.* [96].

É relevante notar que, no trabalho de Khabibullin *et al.*, o regime de supressão ocorre em concentrações extremamente baixas (0,01 a 0,1 mg/L), enquanto os resultados experimentais deste trabalho apresentam essa anomalia em uma faixa significativamente superior (11,0 a 176,2 mg/L). Essa discrepância de ordens de grandeza pode ser atribuída à natureza química das amostras: enquanto a literatura foca no GO puro e altamente oxidado, as amostras aqui analisadas consistem em rGO levemente reduzido. A remoção parcial de grupos oxigenados aumenta a hidrofobicidade das folhas, o que pode alterar a dinâmica de hidratação na interface e deslocar o ponto crítico de percolação para concentrações maiores. Além disso, a presença de subprodutos da reação de redução e de estabilizantes (como o ALA) pode atuar como uma barreira adicional ao transporte térmico, exigindo uma carga maior de material para que a condutividade da fase sólida se sobreponha à resistência de Kapitza do sistema disperso.

Ao manter as folhas dispersas e isoladas, o ALA evita a formação de redes condutoras de longo alcance (caminhos de percolação). Nessa configuração dispersa, o transporte de calor é limitado pela resistência térmica interfacial entre as nanoestruturas e o fluido base, impedindo o aumento da difusividade térmica que seria esperado pela simples adição de um material condutor. Esta característica é vantajosa para aplicações de geração solar de vapor, onde a localização de calor na superfície e a redução das perdas térmicas para o volume do fluido são desejáveis.

Por outro lado, as amostras ricas em PdCl₂ ou com proporção equilibrada (2:2) tendem a recuperar a difusividade mais rapidamente na concentração 1:1, indicando uma maior tendência

à agregação e empilhamento das folhas (efeito *stacking*), o que favorece a condução térmica através da fase sólida [96].

4.7 MEDIDAS DE EVAPORAÇÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir da análise da variação de massa por evaporação das amostras contendo diferentes agentes redutores, além da amostra de água destilada utilizada como controle. Os resultados apresentados a seguir permitem avaliar a influência da composição das amostras no processo de geração de vapor.

4.7.1 Variação de Massa em Função do Tempo

As Figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, apresentam a evolução temporal da Variação de massa (Δm) para cada uma das formulações estudadas sob irradiação contínua. A inspeção das curvas evidencia tendências claras de perda de massa ao longo dos 60 minutos de experimento, permitindo caracterizar a eficiência térmica de cada composição e comparar o desempenho relativo entre elas.

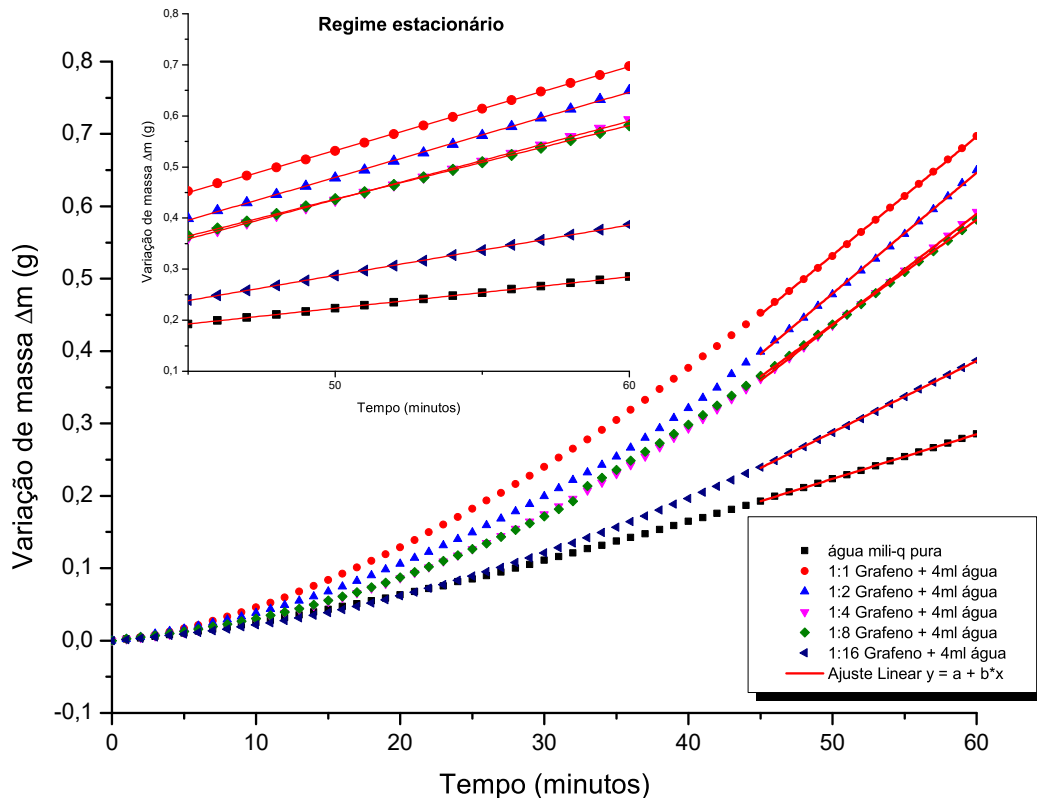


Figura 4.17 – Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 4 mL de água destilada.

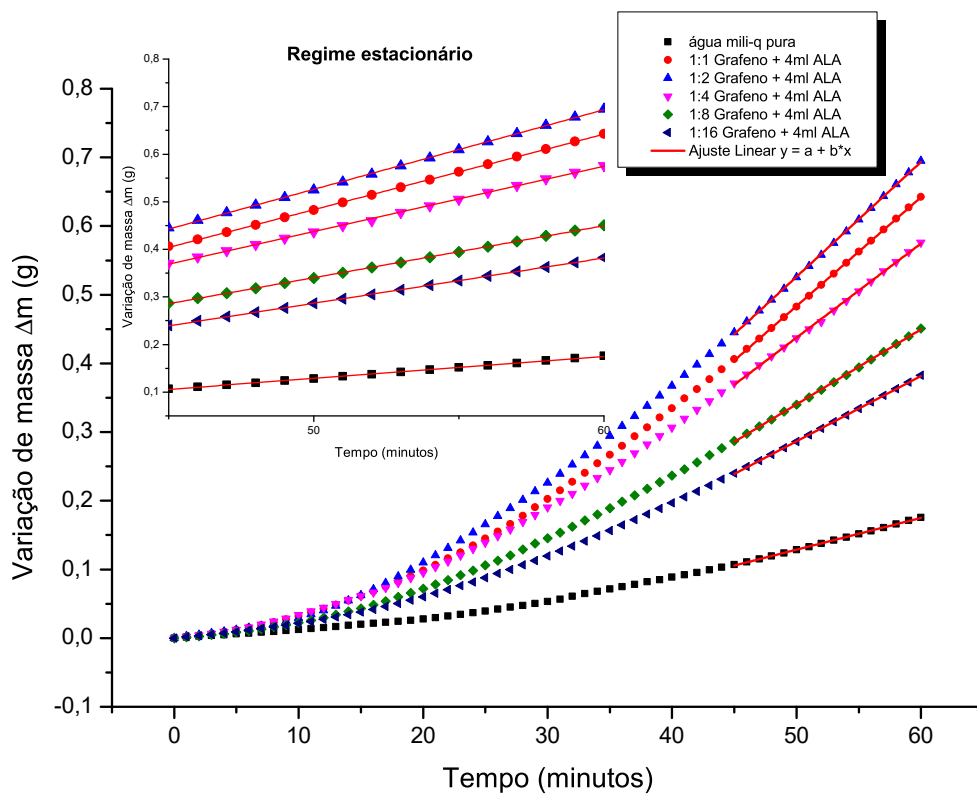


Figura 4.18 – Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 4 mL de ALA.

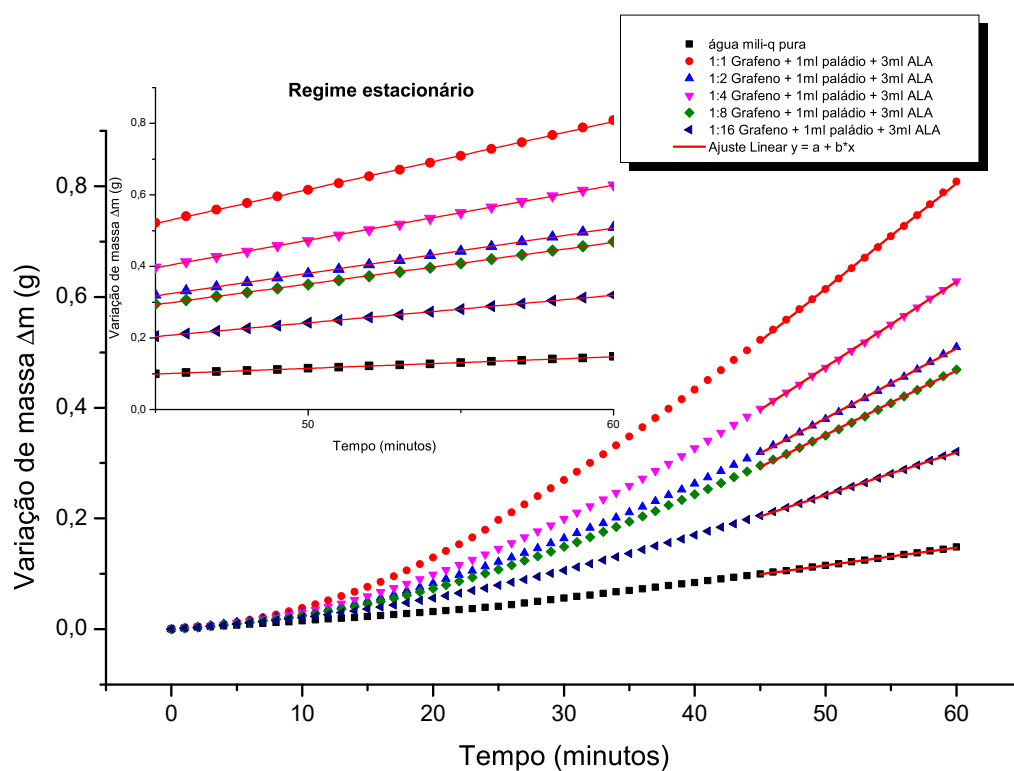


Figura 4.19 – Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 1 mL de PdCl_2 + 3 mL de ALA.

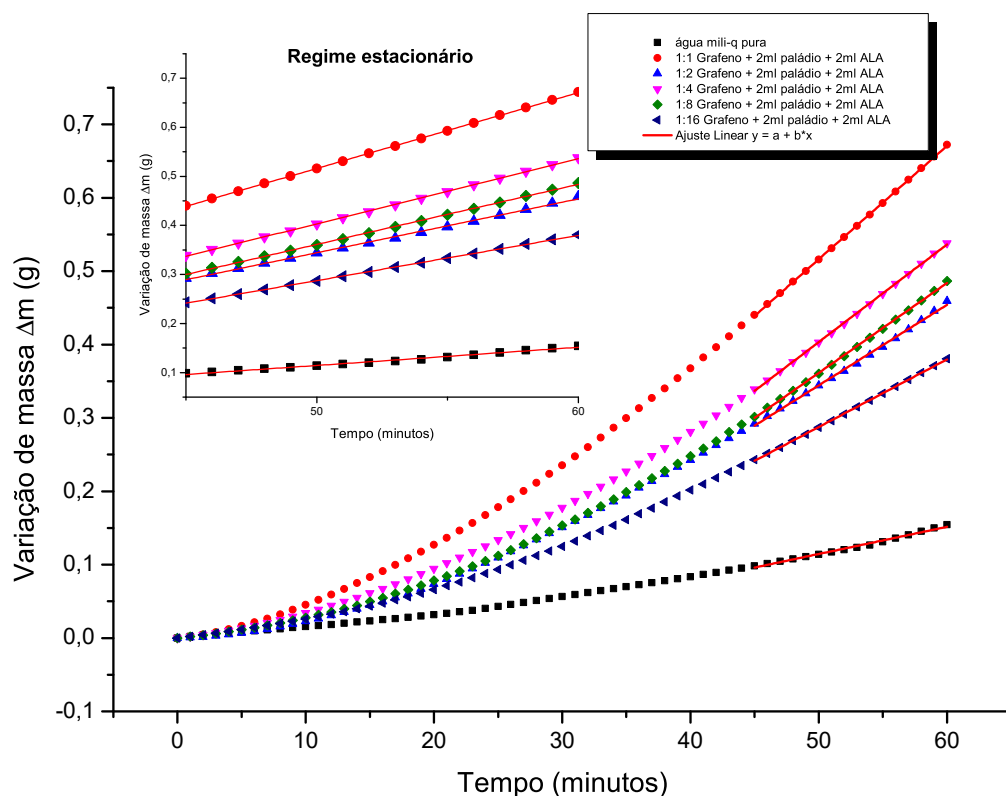


Figura 4.20 – Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 2 mL de PdCl_2 + 2 mL de ALA.

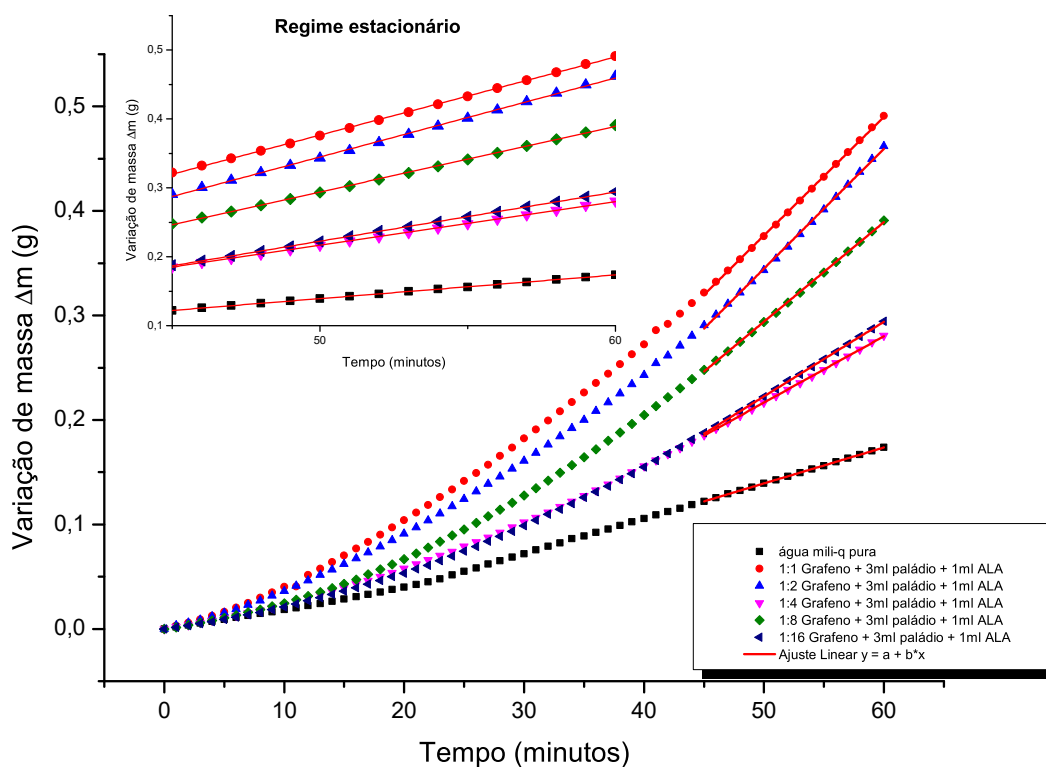


Figura 4.21 – Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 3 mL de PdCl_2 + 1 mL de ALA.

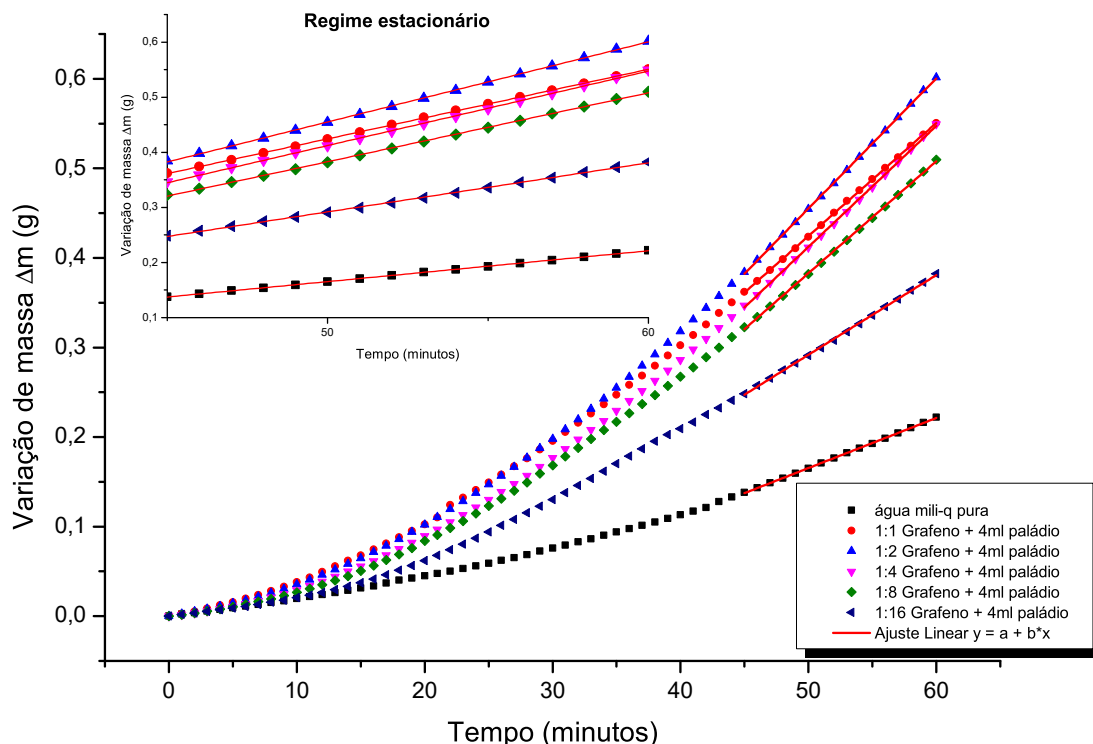


Figura 4.22 – Variação da massa Δm em função do tempo para a amostra GO + 4 mL de PdCl_2 .

Em todas as curvas transientes observa-se que, a partir de aproximadamente 45 min, a taxa de perda de massa dm/dt atinge o regime estacionário. Assim, o intervalo entre 45 e 60 min foi adotado para a determinação das taxas de evaporação. A partir dos coeficientes angulares obtidos nos ajustes lineares das curvas de variação de massa, determinaram-se dm/dt para cada amostra e para cada proporção de diluição. Como esses valores são inicialmente obtidos em g/min, foi necessária a conversão para a unidade padronizada de análise, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Após essa etapa, foram calculadas as taxas normalizadas de evaporação, incluindo a propagação adequada das incertezas associadas.

Os valores obtidos, expressos em $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$, quantificam a eficiência com que cada amostra é capaz de converter a radiação incidente em vapor de água sob condições experimentais controladas. A Tabela 4.5 reúne as taxas extraídas para todas as formulações analisadas, incluindo as diferentes diluições e o controle com água pura (evaporação da água pura com a mesma irradiação do simulador). Adicionalmente, foi determinada a taxa de perda de massa da água na condição “dark” (ausência total de iluminação), informação fundamental para estabelecer o nível basal do processo evaporativo. Para essa condição, obteve-se $\frac{dm}{dt}_{\text{dark}} = (264 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Para eliminar a contribuição da evaporação natural do sistema, foi realizada a correção

dm/dt medida por meio da subtração da taxa basal obtida na condição *dark*, segundo:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{medido}} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{basal}}. \quad (11)$$

Esse procedimento permite descontar os efeitos ambientais, como temperatura e umidade do ar, isolando a contribuição específica da radiação solar e da presença das folhas no processo de evaporação. Caso essa correção não seja aplicada, a eficiência pode ser superestimada.

Tabela 4.5 – Taxas de evaporação $\frac{dm}{dt}$ das amostras sob simulador solar. Nota: Taxas expressas em $10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; Dil. = Proporção de diluição; Volumes de aditivos expressos em mL.

Dil.	4 H ₂ O	4 PdCl ₂	3 Pd + 1 ALA	2 Pd + 2 ALA	1 Pd + 3 ALA	4 ALA
H ₂ O	616 ± 2	559 ± 2	344 ± 1	370 ± 9	321 ± 2	462 ± 3
1:1	1640 ± 5	1262 ± 4	1135 ± 5	1546 ± 4	1900 ± 9	1586 ± 5
1:2	1669 ± 9	1454 ± 5	1146 ± 9	1098 ± 1	1264 ± 8	1671 ± 7
1:4	1536 ± 8	1351 ± 7	634 ± 2	1330 ± 7	1540 ± 6	1371 ± 9
1:8	1445 ± 2	1249 ± 6	954 ± 5	1226 ± 7	1161 ± 7	1091 ± 4
1:16	987 ± 3	890 ± 6	714 ± 2	922 ± 4	770 ± 3	951 ± 3

Nota: Todos os volumes de aditivos (H₂O, PdCl₂ e ALA) no cabeçalho estão expressos em mililitros (mL).

Os resultados de taxa de evaporação revelam tendências que devem ser analisadas à luz das variações de concentração e morfologia. As amostras ricas em catalisador (PdCl₂), como a formulação (GO + 3 mL PdCl₂ + 1 mL ALA), apresentaram taxas elevadas nas diluições iniciais (1135 ± 5 na 1:1), porém inferiores às amostras com maior teor de redutor orgânico. O comportamento da amostra (GO + 1 mL PdCl₂ + 3 mL ALA), que atingiu a taxa máxima de 1900 ± 9 na diluição 1:1, destaca-se como o valor mais alto do conjunto. Contudo, é fundamental ressaltar que este valor específico decorre de um desvio experimental no procedimento de diluição sucessiva, onde foram incorporados apenas 21 mL de água em vez dos 27 mL padronizados, resultando em uma concentração de GO significativamente superior (0,2056 mg/mL) às demais amostras nesta faixa.

Já as amostras que apresentam um equilíbrio sinérgico (especificamente as formulações híbridas do Grupo B, como a PdCl₂ + 2 mL ALA (proporção 1:1)) exibem valores consistentes e estáveis ao longo das diluições intermédias. Diferente das amostras colapsadas ricas em paládio ou das estruturas porosas isoladas ricas em ALA, essa proporção 1:1 preserva a integridade do filme (conforme observado no MEV) e mantém uma restauração eletrônica satisfatória (conforme o *redshift* no UV-Vis), garantindo um regime de absorção fototérmica mais homogêneo e reprodutível para a geração de vapor.

4.7.2 Taxas de Evaporação e Eficiência de Conversão Fototérmica

As taxas de evaporação foram determinadas a partir dos coeficientes angulares dos ajustes lineares das curvas de massa em função do tempo no regime estacionário. Esses valores foram normalizados pela área superficial da interface líquido-ar, resultando nas taxas expressas em $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ apresentadas na Figura 4.23.

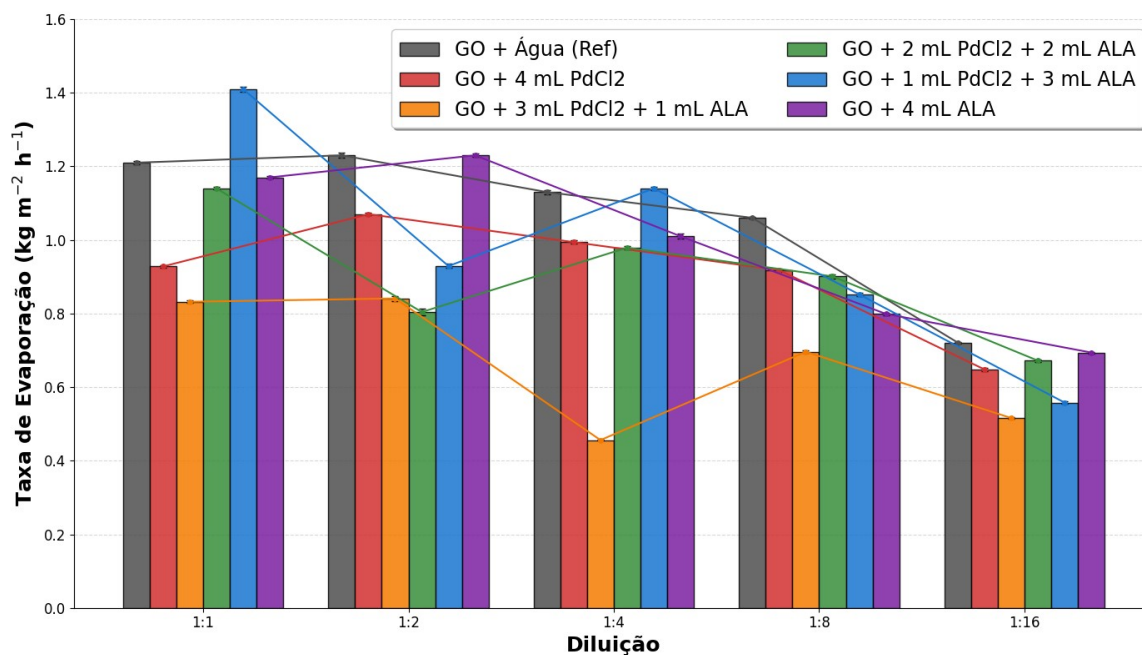


Figura 4.23 – Taxa de evaporação ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) obtida para cada amostra em diferentes diluições.

As dispersões de GO e rGO apresentam taxas variando entre aproximadamente 0,7 e 1,3 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ em todo o intervalo de diluições. Os máximos ocorrem predominantemente na condição de maior concentração (1:1), com destaque para as amostras GO puro, GO + 1 mL PdCl₂ + 3 mL ALA e GO + 4 mL ALA, que atingem valores de $\sim 1,2\text{--}1,3 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

À medida que a concentração de material disperso diminui (maior diluição), observa-se um declínio quase monotônico das taxas para todas as formulações, convergindo para valores próximos de 0,7 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ na diluição 1:16. Não foi observada a presença de um ponto de máximo em concentrações intermediárias. Esse comportamento indica que, para as suspensões de folhas de carbono estudadas, a taxa de evaporação é controlada majoritariamente pela massa total de material fototérmico disponível no volume óptico de interação. Isso difere de sistemas baseados em nanopartículas de óxidos, como o NiO, onde o espalhamento de luz pode levar a uma concentração ótima bem definida antes da saturação [24].

Comparando com resultados da literatura para evaporadores interfaciais baseados em carbono, as taxas máximas obtidas ($1,2\text{--}1,3 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$) situam as presentes dispersões de GO/rGO na mesma ordem de grandeza de sistemas como espumas de carbono, *biochars* e compósitos com pontos quânticos de carbono (*carbon dots*) sob iluminação de 1 sol, cujas taxas típicas variam entre $1,1$ e $2,3 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ [6, 97, 98, 99, 100].

Em regime estacionário, a eficiência de geração de vapor, η , foi calculada relacionando a energia consumida na mudança de fase com a energia óptica incidente, conforme a equação [101, 102]:

$$\eta = \frac{\frac{dm}{dt} \cdot h_L}{Q \cdot S} \quad (12)$$

onde $\frac{dm}{dt}$ é a taxa de perda de massa (kg s^{-1}), h_L é o calor latente de vaporização da água ($2,257 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$), Q é a irradiância solar incidente (W m^{-2}) e S é a área da superfície iluminada. O denominador $Q \cdot S$ representa a potência óptica total fornecida ao sistema. A área S foi calculada com base no diâmetro interno do recipiente (31,90 mm), resultando em $7,99 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Os valores de Q utilizados para cada experimento estão detalhados na Tabela 3.2.

A Figura 4.24 ilustra que a eficiência de geração de vapor das suspensões varia entre 25% e 70%. As formulações híbridas GO + 1 mL PdCl₂ + 3 mL ALA e GO + 2 mL PdCl₂ + 2 mL ALA apresentaram os melhores desempenhos na concentração 1:1, alcançando eficiências próximas a 65-70%. Em contraste, as demais composições nesta mesma concentração situaram-se na faixa de 40-55%.

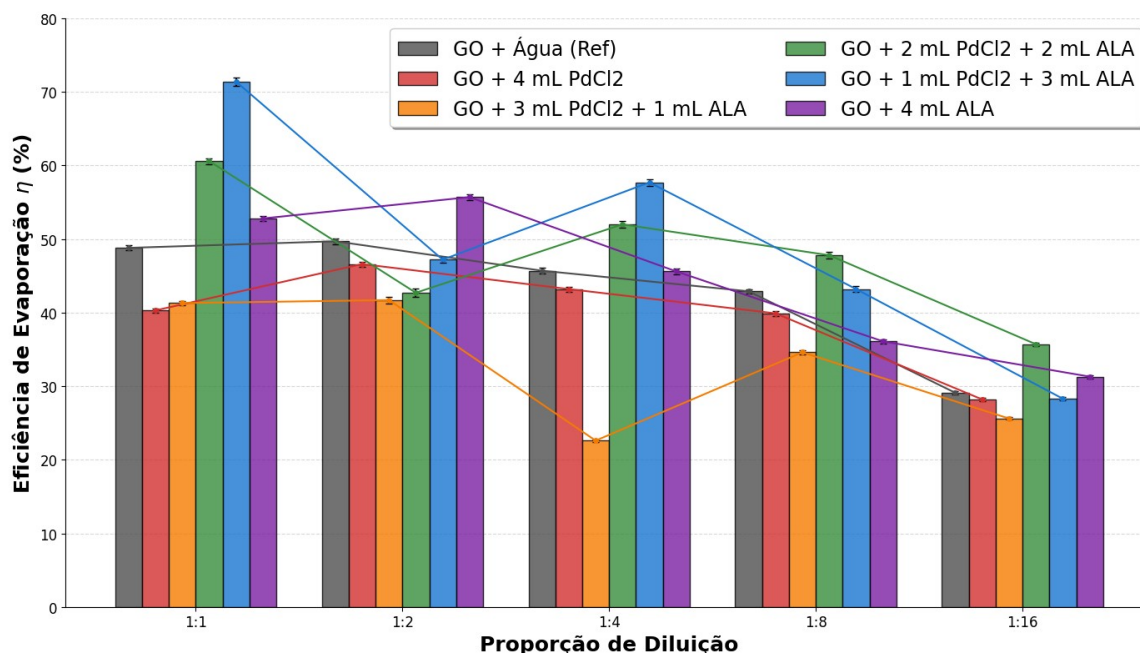


Figura 4.24 – Eficiência de conversão solar-vapor (η) calculada para as diferentes formulações.

Consistente com os dados de taxa de evaporação, a eficiência decresce gradualmente com a diluição, atingindo o patamar de 30-40% na condição 1:16. No entanto, é fundamental destacar que, mesmo nesta condição de alta diluição, o desempenho dos nanofluidos permanece superior ao da água pura (controle), cuja eficiência típica nestas condições experimentais é inferior a 25%. Isso indica que, mesmo em baixas concentrações, a presença das nanoestruturas de carbono atua efetivamente como centros de absorção e conversão de calor, justificando energeticamente sua aplicação frente ao fluido base puro.

Tabela 4.6 – Comparação do desempenho de nanofluidos fototérmicos reportados na literatura sob irradiação de 1 sol.

Sistema / Material	Taxa evap. ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Eficiência η (%)	Concentração	Ref.
Nanofluidos de rGO	1,21	~ 47	0,1 wt%	[17]
Nanopartículas de Au	0,23	~ 20	0,01 wt%	[103]
Nanoflores de Carbono	1,54	87	Suspensão	[104]
Nanofluidos Híbridos	1,235	74,9	0,05-0,1 wt%	[105]
GO em água	0,8-1,2	40-60	0,01-0,1 wt%	[106]
Nanopartículas metálicas	0,5-1,0	30-50	0,01 wt%	[9]

As taxas de evaporação ($0,8\text{-}1,4 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e as eficiências obtidas neste trabalho

posicionam as formulações de GO/rGO desenvolvidas em um patamar competitivo (Tabela 4.6). O desempenho é superior ao de suspensões de nanopartículas de ouro ($0,23 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) e comparável aos nanofluidos de rGO de alta performance reportados recentemente ($1,21 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) [17, 103].

É importante notar que, diferentemente de estudos anteriores com nanopartículas de óxidos (como NiO) [24], não foi observado um pico de eficiência em concentrações intermediárias. Nas dispersões de folhas de grafeno aqui analisadas, a resposta fototérmica é dominada pela carga total de material absorvedor. Tanto a taxa quanto a eficiência decrescem monotonicamente com a diluição, mas sem cruzar o limiar inferior estabelecido pela água pura. Esse comportamento é coerente com a física de absorvedores de banda larga baseados em carbono, onde a profundidade óptica e a concentração de centros absorvedores (folhas dispersas) são os fatores limitantes primários [6, 98].

4.8 CORRELAÇÃO ENTRE TAXAS DE EVAPORAÇÃO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para compreender os mecanismos físicos que regem o desempenho fototérmico dos materiais desenvolvidos, foi realizada uma análise correlacionando as taxas de evaporação experimentais com dois parâmetros fundamentais: o grau de desordem estrutural (I_D/I_G), obtido por Raman, e o deslocamento espectral ($\Delta\lambda$), obtido por espectroscopia UV-Vis.

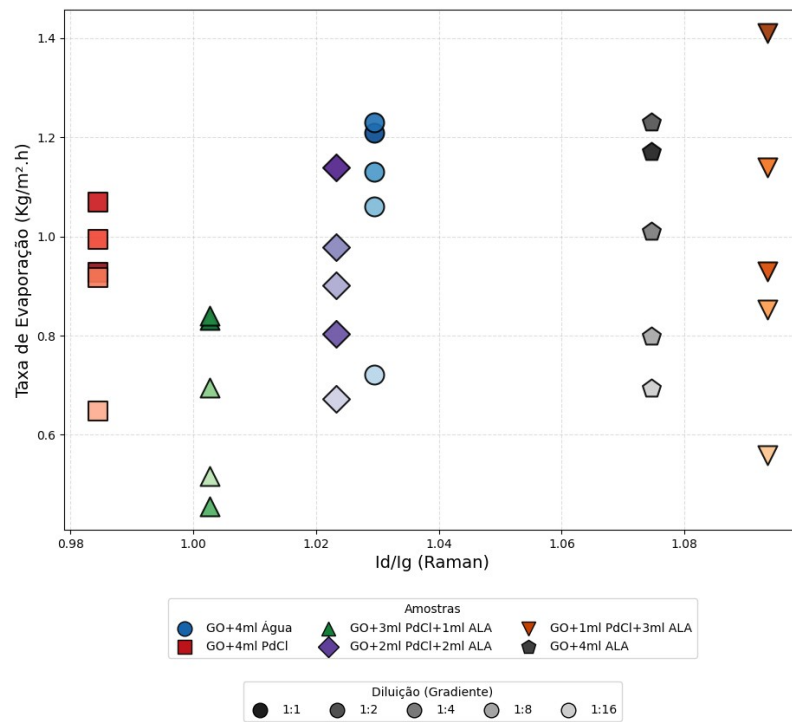
4.8.1 Influência da Desordem Estrutural (Raman)

A Figura 4.25 apresenta a correlação entre a taxa de evaporação e a razão de defeitos I_D/I_G . A visualização 3D (b) permite observar também a influência da concentração do material (diluição).

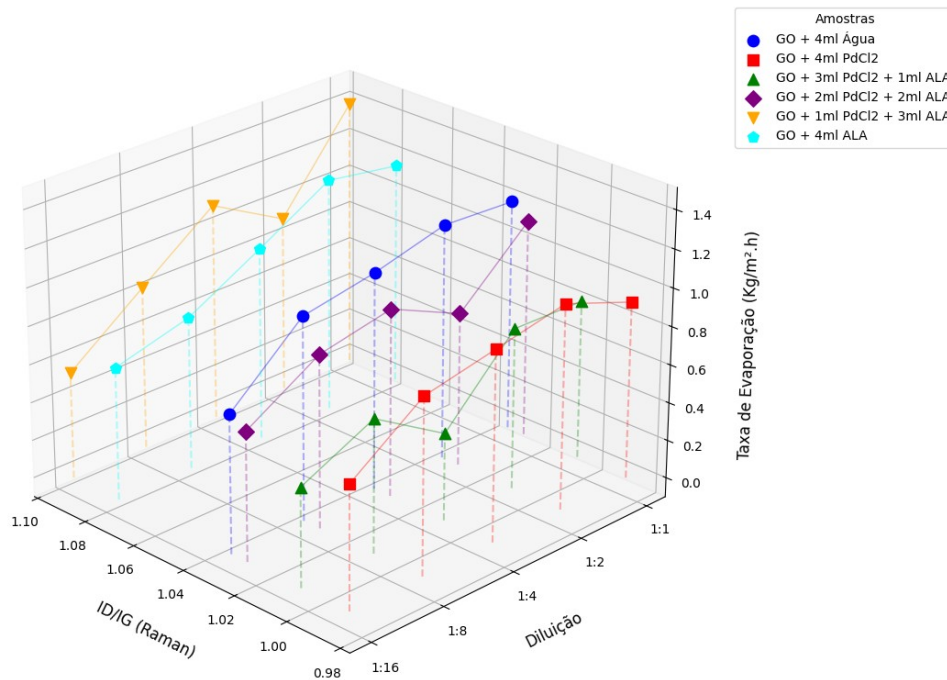
Observa-se uma tendência em que as amostras ricas em ALA (representadas pelos pentágonos cinzas e triângulos invertidos laranjas) apresentam taxas de evaporação superiores às amostras puramente catalisadas por paládio. Esta correlação suporta a hipótese de que, para a aplicação em geração de vapor solar, o desempenho do sistema não é ditado exclusivamente pelo grau de redução eletrônica, mas sim por um compromisso entre a capacidade de absorção fototérmica e a facilidade de transporte hídrico.

Embora amostras com maior razão I_D/I_G indiquem uma estrutura de GO funcionalizado ou rGO com alta densidade de defeitos, essa característica demonstra ser determinante para a hidrodinâmica do sistema. A morfologia "esponjosa" induzida pelo ALA, observada anteriormente via MEV, cria canais de difusão que facilitam o transporte capilar da água até a interface de evaporação. Em contraste, os filmes altamente compactos (ricos em $PdCl_2$, quadrados

vermelhos), apesar de apresentarem indícios de restauração estrutural, impõem uma barreira física de difusão que limita a renovação da água na interface térmica.



(a) Dispersão 2D das taxas de evaporação em função da razão I_D/I_G .



(b) Gráfico 3D integrando Taxa, I_D/I_G e Diluição.

Figura 4.25 – Correlação entre a eficiência de evaporação e a densidade de defeitos (I_D/I_G).
Nota-se que as amostras com maior desordem estrutural tendem a apresentar maiores taxas de evaporação.

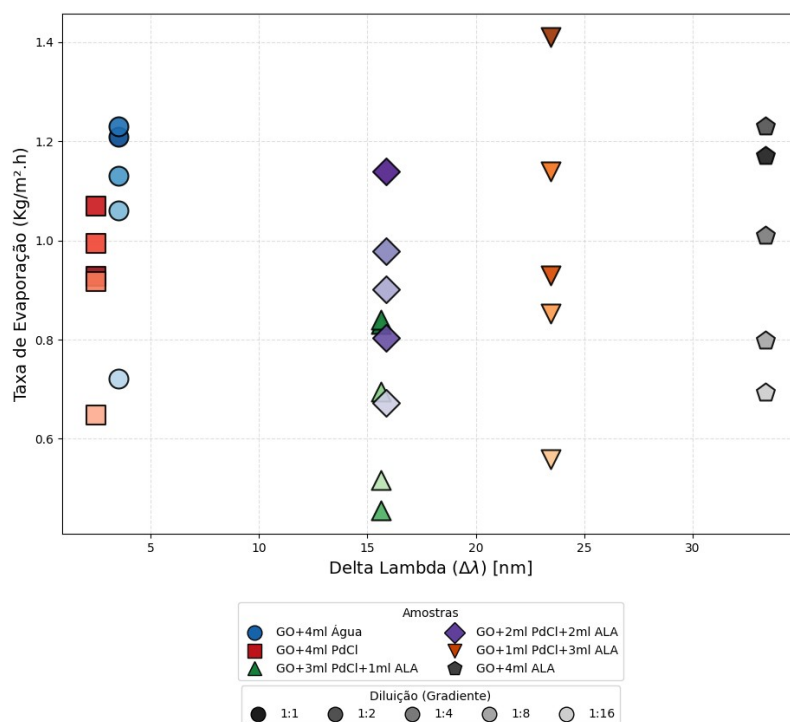
Conclui-se, portanto, que para a otimização da geração de vapor, uma composição híbrida de GO e rGO é a mais conveniente. O material deve possuir regiões reduzidas para a conversão de energia solar em calor, mas manter oxigênios residuais e defeitos estruturais (funcionalização) que garantam a hidrofília e a porosidade necessárias para o fluxo contínuo de água. Nesse sentido, a amostra com maior teor de ALA destaca-se pela permeabilidade, enquanto a amostra balanceada (1:1) oferece o melhor equilíbrio entre estabilidade estrutural e desempenho evaporativo.

4.8.2 Influência da Restauração Óptica ($\Delta\lambda$)

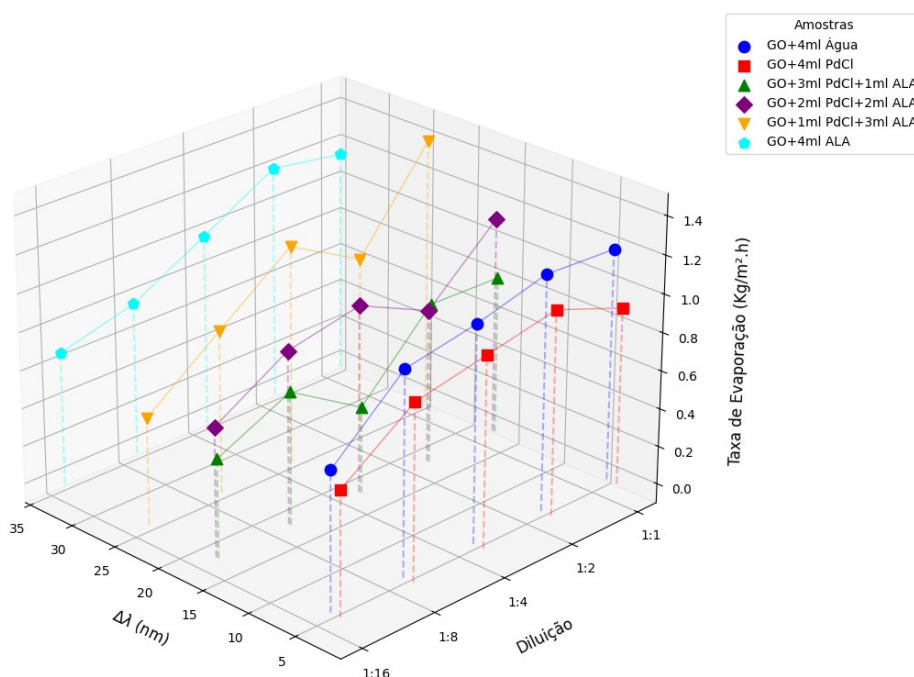
Além da estrutura física, a capacidade de absorção de luz é um fator determinante para a eficiência do processo. A Figura 4.26 correlaciona a taxa de evaporação com o deslocamento do pico de absorção máximo ($\Delta\lambda$), parâmetro associado à restauração da conjugação eletrônica π - π^* e à consequente modulação do *bandgap* óptico. É importante notar que, embora a redução eletrônica seja fundamental para a conversão de energia solar em calor (efeito fototérmico), ela atua de forma conjunta com a porosidade do material para ditar a taxa final de evaporação.

A análise revela a existência de dois regimes distintos:

1. **Regime de Baixo Deslocamento ($\Delta\lambda < 5$ nm):** As amostras contendo exclusivamente $PdCl_2$ (quadrados vermelhos) ou a referência de GO (círculos azuis) apresentam pequenos deslocamentos espectrais e, consequentemente, taxas de evaporação mais modestas. Isso reforça que o $PdCl_2$ atua de forma catalítica e indireta; na ausência de um agente doador de elétrons como o ALA, ele não induz uma alteração profunda na estrutura de bandas ópticas responsável pela absorção no visível. Além disso, em grandes quantidades e sem redutor, o precursor metálico pode inibir a desoxigenação efetiva, mantendo o material com caráter majoritário de GO.
2. **Regime de Alto Deslocamento ($\Delta\lambda > 15$ nm):** As amostras contendo ALA (pentágonos cinza, triângulos invertidos laranja e diamantes roxos) exibem os maiores deslocamentos espectrais, atingindo valores de até 30 nm para o ALA puro. Esse *redshift* evidencia uma restauração eficiente da conjugação eletrônica estendida, o que melhora a capacidade do material de absorver fótons em um espectro mais amplo e convertê-los em calor.



(a) Dispersão 2D das taxas de evaporação em função do deslocamento espectral ($\Delta\lambda$).



(b) Gráfico 3D integrando Taxa, $\Delta\lambda$ e Diluição.

Figura 4.26 – Correlação entre a taxa de evaporação e o deslocamento espectral ($\Delta\lambda$). O eixo X representa o deslocamento do pico de absorção UV-Vis em relação à referência, indicando o grau de restauração da conjugação eletrônica.

4.8.3 Conclusão da Análise Correlacional

A integração dos dados permite concluir que o desempenho superior das amostras híbridas e ricas em ALA advém da sinergia entre morfologia e propriedades ópticas:

- O **ALA** desempenha um papel duplo: (1) estruturalmente, ao atuar como estabilizante que impede o colapso das folhas, criando uma rede porosa (alto I_D/I_G) que facilita o escape do vapor; e (2) opticamente, ao fornecer o potencial redutor necessário para maximizar a absorção de luz (alto $\Delta\lambda$).
- O $PdCl_2$, embora facilite a cinética como catalisador, resulta em estruturas compactas quando utilizado isoladamente. Nessas condições, a ausência de deslocamento óptico expressivo e a barreira física ao transporte de água limitam o desempenho fototérmico global.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho investigou a geração de vapor de água mediada por dispersões de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), sintetizados através de diferentes combinações entre o agente redutor ácido L-ascórbico (ALA) e o catalisador cloreto de paládio ($PdCl_2$). A motivação central consistiu em elucidar a correlação entre as rotas de síntese química, a morfologia resultante e as propriedades fototérmicas do material, visando aplicações em dessalinização e esterilização solar em contextos de baixa infraestrutura energética [6, 97].

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica (MEV), espectroscopia Raman e UV-Vis demonstraram que os agentes atuam por mecanismos distintos e complementares. O $PdCl_2$ atuou de forma catalítica, promovendo uma recuperação estrutural da rede carbônica que favorece o empilhamento das folhas e resulta em filmes compactos. Por outro lado, o ALA atuou como agente redutor principal e estabilizante estérico, prevenindo a aglomeração excessiva das folhas e induzindo a formação de estruturas porosas. Essa característica morfológica resultou em uma maior área superficial efetiva, fator determinante para maximizar a interface de troca térmica entre o nanomaterial e o fluido, contribuindo diretamente para a eficiência observada nos ensaios de evaporação.

Do ponto de vista térmico, as medidas de Lente Térmica revelaram um comportamento não linear da difusividade térmica em função da concentração. Observou-se uma redução da difusividade em baixas concentrações, atribuída à resistência térmica interfacial, seguida de um aumento em altas concentrações devido à maior conectividade da fase sólida. Notavelmente, as amostras ricas em ALA mantiveram valores reduzidos de difusividade térmica, propriedade vantajosa para o confinamento de calor na interface de evaporação, minimizando perdas para o corpo do fluido.

Os experimentos de evaporação mostraram que todas as rotas produzem rGOs ativos, com taxas máximas na faixa de $1,0\text{--}1,5\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ e eficiências entre 25% e 70%. A comparação entre as formulações evidenciou que o desempenho fototérmico não depende linearmente de uma redução agressiva da rede. A formulação híbrida balanceada (GO + 2 mL $PdCl_2$ + 2 mL ALA), embora apresente um perfil espectral Raman similar ao do GO funcionalizado (preservação da rede original), alcançou o melhor desempenho prático. Este resultado decorre da sinergia entre a restauração eletrônica suave, que garante a absorção óptica, e a manutenção de defeitos estruturais e porosidade, que otimizam o transporte capilar de água e a liberação de vapor.

Em síntese, conclui-se que a estratégia de redução híbrida oferece um equilíbrio superior entre integridade morfológica e propriedades eletrônicas do que o uso isolado dos agentes,

alcançando desempenho competitivo com absorvedores de carbono estruturados da literatura [98, 100]. Como continuidade deste trabalho, pretende-se realizar caracterizações por Difração de Raios-X (DRX) para avaliar a distância interlamelar e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) para mapear os grupos funcionais remanescentes, permitindo o refinamento do modelo estrutural proposto para fluidos fototérmicos ajustáveis.

REFERÊNCIAS

- 1 Médicos Sem Fronteiras. **Dia Mundial da Água: quatro impactos da falta de acesso à água potável na vida das pessoas - MSF Brasil**. 2023. Acesso em: 2026. Disponível em: <<https://www.msf.org.br/noticias/dia-mundial-da-agua-quatro-impactos-da-falta-de-acesso-a-agua-potavel-na-vida-das-pessoas/>>.
- 2 UNICEF. **1 em cada 3 pessoas no mundo não tem acesso a água potável, dizem o UNICEF e a OMS**. 2019. Acesso em: 2026. Disponível em: <<https://www.unicef.org/brazil/comunicados-de-imprensa/1-em-cada-3-pessoas-no-mundo-nao-tem-acesso-agua-potavel-dizem-unicef-oms>>.
- 3 OURIQUE, C. M.; MACHADO, M. Enfermagem no processo de esterilização de materiais. **Texto & Contexto - Enfermagem**, v. 22, n. 3, p. 695–703, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-07072013000300016>>.
- 4 SOARES, T. M. et al. Destinação de águas residuárias provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 730–737, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1415-43662006000300028>>.
- 5 COSTA, E. D. M. K.; COSTA, A. J. F. D. Desinfecção e esterilização. **Acta Ortopédica Brasileira**, v. 2, n. 1, 1994.
- 6 DAO, V. D.; CHOI, H. J. Carbon-based sunlight absorbers in solar-driven steam generation devices. **Global Challenges**, v. 2, n. 1, p. 1700094, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/gch2.201700094>>.
- 7 ACRA, A.; RAFFOUL, Z.; KARAHAGOPIAN, Y.; EL-FADEL, M.; AYOUB, G. M. Solar water disinfection to produce safe drinking water. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 11, p. 6092, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ijerph18116092>>.
- 8 TAN, X.; ZHANG, H.; LI, L.; SUNA, Y.; LI, J. A promising technology: solar-driven interfacial evaporation with facilitation strategies, multifunctional applications and perspectives. **Chemical Communications**, v. 59, n. 64, p. 9363–9377, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D3CC02452K>>.
- 9 NEUMANN, O. et al. Compact solar autoclave based on steam generation using broadband light-harvesting nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 29, p. 11677–11681, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073/pnas.1310131110>>.
- 10 PANG, Y.; ZHANG, J.; MA, R.; QU, Z.; LEE, E.; LUO, T. Solar-thermal water evaporation: A review. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 2, p. 437–456, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02611>>.
- 11 GOVOROV, A. O.; RICHARDSON, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 30–38, 2007. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70017-8](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70017-8)>.

- 12 TAYLOR, R. A.; PHELAN, P. E.; ADRIAN, R. J.; GUNAWAN, A.; OTANICAR, T. P. Characterization of light-induced, volumetric steam generation in nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 56, p. 1–11, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2012.01.012>>.
- 13 FANG, Z.; ZHEN, Y. R.; NEUMANN, O.; POLMAN, A.; ABAJO, F. J. García de; NORDLANDER, P.; HALAS, N. J. Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle. **Nano Letters**, v. 13, n. 4, p. 1736–1742, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl4003238>>.
- 14 HUANG, J.; HE, Y.; WANG, L.; HUANG, Y.; JIANG, B. Bifunctional $\text{Au}@ \text{TiO}_2$ core-shell nanoparticle films for clean water generation by photocatalysis and solar evaporation. **Energy Conversion and Management**, v. 132, p. 452–459, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.053>>.
- 15 PATIL, V.; SUBESHAN, B.; ASMATULU, R. Investigating the effects of carbon-based nanofluids on the interfacial evaporation of salt water under infrared light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 646, p. 129018, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129018>>.
- 16 LIU, Y.; ZHANG, N.; YU, S.; LIU, Q. Photothermal materials for efficient solar driven water evaporation. **Applied Energy**, v. 220, p. 302–312, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.095>>.
- 17 LIU, Y.; YU, S.; ZHANG, N.; LIU, Q. Photothermal materials for solar steam generation: a review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 12, n. 4, p. 593–607, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11705-018-1728-9>>.
- 18 KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I.; GONZÁLEZ, C. M. O.; MÉNDEZ, Y. P.; LÓPEZ, I. Greener synthesis of chemical compounds and materials. **Royal Society Open Science**, v. 6, n. 11, p. 191378, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rsos.191378>>.
- 19 ALAGIRI, M.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZCHELVAN, C. Synthesis and characterization of nio nanoparticles by sol-gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 3, p. 728–732, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-011-0479-6>>.
- 20 LI, X.; ZHANG, X.; LI, Z.; QIAN, Y. Synthesis and characteristics of nio nanoparticles by thermal decomposition of nickel dimethylglyoximate rods. **Solid State Communications**, v. 137, p. 581–584, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.01.031>>.
- 21 LIU, Y.; YU, S.; FENG, Y.; ZHANG, N.; LIU, Q. Photothermal materials for efficient solar powered steam generation. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 8, n. 3, p. 242–250, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11705-014-1433-9>>.
- 22 JACINTO, C.; MESSIAS, D. N.; ANDRADE, A. A. A.; LIMA, S. M.; BAESSO, M. L.; CATUNDA, T. Thermal lens and z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32-35, p. 3582–3597, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>>.
- 23 ZEINY, A.; JIN, H.; LIN, G.; SONG, P.; WEN, D. Solar evaporation via nanofluids: A comparative study. **Renewable Energy**, v. 122, p. 443–454, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.043>>.

- 24 BARRETO, R. T. **Geração de vapor em nanoflúidos contendo misturas de nanopartículas metálicas**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Uberlândia. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/40913>>.
- 25 NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- 26 LIN, Y.-C. et al. Structure of graphene and its disorders: a review. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, p. 101, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s12951-018-0406-4>>.
- 27 MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>>.
- 28 SMANIOTTO, A. **Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos**. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/133236>>.
- 29 URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. S. **Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review**. [s.n.], 2023. v. 75. 614–630 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>>.
- 30 NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- 31 RAZA, H. (Ed.). **Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications**. Springer, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8>>.
- 32 RANJAN, P.; AGRAWAL, S.; SRIVASTAVA, A.; KAMBOJ, N.; TRIPATHI, S.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, O. N. A low-cost non-explosive synthesis of graphene oxide for scalable applications. **Scientific Reports**, v. 8, p. 12007, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-30613-4>>.
- 33 LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp9731821>>.
- 34 DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B917103G>>.
- 35 GUDARZI, M. M.; SHARIF, F. Enhancement of dispersion and bonding of graphene–polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 12, p. 1017–1031, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.107>>.
- 36 SINGH, V.; KUMAR, R.; SINGH, R. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64358–64376, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6RA07626B>>.

- 37 SEHRAWAT, P.; ISLAM, S. S.; MISHRA, P.; AHMAD, S. Reduced graphene oxide (rgo) based wideband optical sensor and the role of temperature, defect states and quantum efficiency. **Scientific Reports**, v. 8, p. 3527, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-21686-2>>.
- 38 ABID, M.; CHEHIMI, M. M.; BOUDOU, J.-P.; WANG, G.; LI, L.; MANGENEY, C. Reduced graphene oxide (rgo) based wideband optical modulator. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 3537, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-21792-5>>.
- 39 HUNT, A.; KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A. Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification. **Carbon**, v. 75, p. 366–371, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.015>>.
- 40 PAIVA, J. M. d. **Nanoestruturas de óxido de grafeno magnético: modificação e funcionalização de superfície para terapia fotodinâmica e fototérmica**. 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/148878>>.
- 41 OLIVEIRA, A. G. B. A. M. d.; LIMA, A. M.; CARVALHO, R. B. d.; PINHEIRO, W. A. Síntese de membranas lamelares de óxido de grafeno reduzido. **Revista Matéria**, v. 27, n. 1, p. e13155, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620220001.1355>>.
- 42 CHIEN, C. T.; LI, S. S.; LAI, W. J.; YEH, Y. C.; CHEN, H. A.; CHEN, I. S.; CHEN, L. C.; CHEN, K. H.; CHEN, C. W. Tunable photoluminescence from graphene oxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 23, p. 5762–5766, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201200474>>.
- 43 KIM, S.; HWANG, S. W.; KIM, M. K.; SHIN, H. J.; SHIN, D. H.; KIM, C. O.; CHO, S. B.; YANG, J. H.; PARK, J. H.; HWANG, E. K.; CHOI, S. H.; HONG, B. H.; CHOI, J. S. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots. **ACS Nano**, v. 6, n. 9, p. 8203–8208, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn302878r>>.
- 44 FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P.; COSTA, A. P. da; NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Matéria**, v. 23, n. 3, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620170005.0254>>.
- 45 LIMA, A. M.; PINHEIRO, W. A.; OLIVEIRA, A. G. B. A. M. d. Comparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido por drx, mev e espectroscopia raman. **ABM Proceedings**, v. 76, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/2594-5327-33290>>.
- 46 MORTAZAVI, B.; DIANAT, I.; CUNIBERTI, G.; RABCZUK, T. Thermal conductivity of defective graphene oxide. **Scientific Reports**, v. 9, p. 4306, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40801-y>>.
- 47 CAI, W.; MOORE, A. L.; ZHU, Y.; LI, X.; CHEN, S.; SHI, L.; RUOFF, R. S. Thermal transport in graphene oxide – from ballistic extreme to amorphous limit. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5309, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep05309>>.
- 48 MAHANTA, N. K.; ABRAMSON, A. R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. **Journal of Electronic Packaging**, v. 134, n. 2, p. 020906, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1115/1.4006674>>.

- 49 ZENG, Q.; DAI, J.; LI, X.; SUN, Y.; WANG, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, X. Thermally conductive reduced graphene oxide thin films for extreme temperature sensors. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 33, p. 1901388, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adfm.201901388>>.
- 50 PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>>.
- 51 AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Electrochemistry of graphene and related materials. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 9, p. 4754–4818, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr3000412>>.
- 52 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>>.
- 53 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn1006368>>.
- 54 ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201001068>>.
- 55 PARVEZ, K.; WU, Z.-S.; LI, R.; LIU, X.; GRAF, R.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083–6091, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja5017156>>.
- 56 STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282–286, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature04969>>.
- 57 ZHANG, Y.; ALI, S. R.; DERVISHI, E.; XU, Y.; LI, Z.; CASCIANO, D.; BIRIS, A. S. Electrochemical reduction of graphene oxide on three-dimensional porous copper foam for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 18180–18185, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C1JM13593C>>.
- 58 ZHANG, X.; ZHANG, Q.; XIONG, Z.; LIU, Y.; ZHU, Z. Photoreduction of graphene oxide using sunlight. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 4781–4786, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0JM00076A>>.
- 59 METWALLY, K.; MENSAH, S.; BAFFOU, G. Fluence threshold for photothermal bubble generation using plasmonic nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 49, p. 28586–28596, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09903>>.
- 60 ANGELSKY, O. V.; BEKSHAEV, A. Y.; MAKSIMYAK, P. P.; MAKSIMYAK, A. P.; HANSON, S. G. Low-temperature laser-stimulated controllable generation of micro-bubbles in a water suspension of absorptive colloid particles. **Optics Express**, v. 26, n. 11, p. 13995–14015, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/OE.26.013995>>.

- 61 HOGAN, N. J.; URBAN, A. S.; AYALA-OROZCO, C.; PIMPINELLI, A.; NORDLANDER, P.; HALAS, N. J. Nanoparticles heat through light localization. **Nano Letters**, v. 14, n. 8, p. 4640–4645, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl5016975>>.
- 62 LI, X.; XU, N.; WANG, P. Interfacial solar vapor generation: Materials and structural design. **Accounts of Materials Research**, v. 2, n. 7, p. 584–594, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00104>>.
- 63 ZHU, L.; XU, N.; WANG, P. The revival of thermal utilization from the sun: Interfacial solar vapor generation. **National Science Review**, v. 6, n. 4, p. 629–640, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/nsr/nwy130>>.
- 64 CUI, Y.; WANG, Z.; LIU, J.; ZHAO, X. Photothermal nanomaterials: A powerful light-to-heat converter. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 11, p. 6320–6408, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00159>>.
- 65 SHEN, S.; QIU, J.; HUO, D.; XIA, Y. Nanomaterial-enabled photothermal heating and its use for cancer therapy via localized hyperthermia. **Small**, v. 19, n. 48, p. 2305426, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sml.202305426>>.
- 66 TENE, T.; GUEVARA, M.; PALACIOS, F. B.; BARRIONUEVO, T. P. M.; GOMEZ, C. V.; BELLUCCI, S. Optical properties of graphene oxide. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, p. 1214072, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1214072>>.
- 67 FAUZI, A. A.; AHMAD, Z.; MOHAMED, A. R.; ZEIN, S. H. S. Synthesis and characterisations of reduced graphene oxide prepared by microwave irradiation with sonication. **Journal of Physical Science**, v. 32, n. 2, p. 1–13, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21315/jps2021.32.2.1>>.
- 68 PAN, S.; WU, J.; LI, Z.; LI, Y.; PETTITT, A.; ZHOU, F. Photothermal effects of reduced graphene oxide on pancreatic cancer. **Technology in Cancer Research Treatment**, v. 13, p. 1529–1540, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/1533034618768637>>.
- 69 BISHT, G.; RAY, B. C.; RAY, S. K. Enhanced photothermal effect in reduced graphene oxide in solid state. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 18, p. 185103, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4993805>>.
- 70 NDAGIJIMANA, P.; CUI, B.; ZHANG, X.; NKINAHAMIRA, F.; RONG, H.; GUO, D.; RUGABIRWA, B.; HAKIZIMANA, J. C.; NDOKOYE, P.; NIZEYIMANA, J. C. Advances in carbon-based materials for solar-driven steam generation, desalination and water treatment. **Environmental Research**, v. 238, p. 117257, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118192>>.
- 71 GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3–8, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1713918>>.
- 72 SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied Optics**, v. 21, n. 9, p. 1663–1669, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/AO.21.001663>>.

73 HU, C.; WHINNERY, J. R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Applied Optics**, v. 12, n. 1, p. 72–79, 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/AO.12.000072>>.

74 MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19674>>.

75 JACINTO, C.; MESSIAS, D. N.; ANDRADE, A. A.; LIMA, S. M.; BAESSO, M. L.; CATUNDA, T. Thermal lens and z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32-35, p. 3582–3597, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>>.

76 SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, v. 165, n. 2-3, p. 385–396, 1992. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87075-B](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87075-B)>.

77 BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; ANDRADE, A. A.; SAMPAIO, J. A.; PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T.; GAMA, S. Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. **Physical Review B**, v. 57, n. 17, p. 10545–10549, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10545>>.

78 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>>.

79 SHEN, J.; SOROKA, A. J.; SNOOK, R. D. Model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 2, p. 700–708, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.360190>>.

80 PerfectLight Co. **PLS-SXE300E/300EUV Xenon Lamp Light Source – Product Details**. 2024. Acesso em: jun. 2025.

81 CHEN, J.; GUO, Y.; WANG, L.; ZHANG, H. Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties. **Scientific Reports**, v. 14, p. 121, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-023-51040-0>>.

82 KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM, S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>>.

83 KHOSROSHAHI, Z.; KHARAZIHA, M.; KARIMZADEH, F.; ALLAFCHIAN, A. Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **AIP Conference Proceedings**, v. 1920, n. 1, p. 020009, 01 2018. ISSN 0094-243X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5018941>>.

84 SADEK, R.; SHARAWI, M. S.; DUBOIS, C.; TANTAWY, H.; CHAOUKI, J. Superior quality chemically reduced graphene oxide for high-performance applications. **RSC Advances**, v. 12, n. 35, p. 22608–22621, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D2RA02678C>>.

- 85 HESSAIN, H. A.; HASSAN, J. J. . Green synthesis of reduced graphene oxide using ascorbic acid. **Iraqi Journal of Science**, vol. 61, n. no. 6, p. pp. 1313–1319, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.24996/ij.s.2020.61.6.9>>.
- 86 MORAES, F. C.; FREITAS, R. G.; PEREIRA, R.; GORUP, L. F.; CUESTA, A.; PEREIRA, E. C. Coupled electronic and morphologic changes in graphene oxide upon electrochemical reduction. **Carbon**, v. 91, p. 11–19, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.038>>.
- 87 NASCIMENTO, J. R. d.; D'OLIVEIRA, M. R.; VEIGA, A. G.; CHAGAS, C. A.; SCHMAL, M. Synthesis of reduced graphene oxide as a support for nano copper and palladium/copper catalysts for selective no reduction by co. **ACS Omega**, v. 5, n. 39, p. 24325–24339, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02417>>.
- 88 FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>>.
- 89 CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl201432g>>.
- 90 HIDAYAH, N. M. S.; LIU, W.-W.; LAI, C.-W.; NORIMAN, N. Z.; KHE, C.-S.; HASHIM, U.; LEE, H. C. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. **AIP Conference Proceedings**, v. 1892, n. 1, p. 150002, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5005764>>.
- 91 EIGLER, S.; DOTZER, C.; HIRSCH, A. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 40, p. 21413–21420, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>>.
- 92 MERCHÁN, M. D.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Towards understanding the raman spectrum of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Coatings**, v. 10, n. 6, p. 524, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/coatings10060524>>.
- 93 TAN, S. M.; AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; PUMERA, M. Electron transfer properties of chemically reduced graphene materials with different oxygen content. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 27, p. 10668–10675, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4TA01034E>>.
- 94 VOIRY, D.; YANG, J.; KUPFERBERG, J.; FULBER, R.; LEE, C.; JEONG, H. Y.; SHIN, H. S.; CHHOWALLA, M. Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 355, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00355>>.
- 95 KHABIBULLIN, V. R.; RATOVA, D.-M. V.; STOLBOV, D. N.; MIKHEEV, I. V.; PROSKURNIN, M. A. The thermophysical and physicochemical properties of the aqueous dispersion of graphene oxide dual-beam thermal lens spectrometry. **Nanomaterials**, v. 13, n. 14, p. 2126, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano13142126>>.

- 96 JIMÉNEZ-PÉREZ, J. L.; LÓPEZ-GAMBOA, G.; SÁNCHEZ-RAMÍREZ, J. F.; CORREA-PACHECO, Z. N.; NETZAHUAL-LOPANTZI, A.; CRUZ-OREA, A. Thermal diffusivity dependence with highly concentrated graphene oxide/water nanofluids by mode-mismatched dual-beam thermal lens technique. **International Journal of Thermophysics**, v. 42, n. 7, p. 107, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10765-021-02861-6>>.
- 97 YANG, T.; LIN, H.; LIN, K.-T.; JIA, B. Carbon-based absorbers for solar evaporation: Steam generation and beyond. **Elsevier BV**, v. 112, p. 100665, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00182>>.
- 98 YANG, L.; CHEN, G.; ZHANG, N.; XU, X. Sustainable biochar-based solar absorbers for high-performance solar steam generation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 23, p. 19017–19025, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06169>>.
- 99 SEFA, ; KADER, D. K.; EZGI, T. High-efficiency solar steam generation using a biochar-based photothermal material. **ACS Omega**, v. 1, n. 5, p. 901–909, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06761>>.
- 100 HOU, Q.; XUE, C.; LI, N.; WANG, H.; CHANG, Q.; LIU, H.; YANG, J.; HU, S. Self-assembly carbon dots for powerful solar water evaporation. **Carbon**, v. 146, p. 250–259, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.083>>.
- 101 NI, G.; MILJKOVIC, N.; GHASEMI, H.; HUANG, X.; BORISKINA, S. V.; LIN, C.-T.; WANG, J.; XU, Y.; RAHMAN, M. M.; ZHANG, T.; CHEN, G. Volumetric solar heating of nanofluids for direct vapor generation. **Nano Energy**, v. 17, p. 290–301, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.021>>.
- 102 ZHOU, L.; LI, X.; NI, G. W.; ZHU, S.; ZHU, J. The revival of thermal utilization from the sun: interfacial solar vapor generation. **National Science Review**, v. 6, n. 4, p. 562–578, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/nsr/nwz030>>.
- 103 JIN, H.; LIN, G.; ZEINY, A.; BAI, L.; WEN, D. Nanoparticle-based solar vapor generation. **Energy**, v. 178, p. 447–459, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.085>>.
- 104 SAH, A.; SHARMA, S.; SAHA, S.; SUBRAMANIAM, C. Phonon-engineered hard-carbon nanoflorets for solar-thermal water evaporation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 38, p. 44532–44544, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaami.3c09078>>.
- 105 MENG, Z.; LI, Z.; LI, Y.; ZHANG, C.; WANG, K.; YU, W.; WU, D.; ZHU, H.; LI, W. Novel nanofluid based efficient solar vaporization systems: A review. **Energy**, v. 245, p. 123284, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123284>>.
- 106 LIU, X.; WANG, X.; HUANG, J.; CHENG, G.; HE, Y. Volumetric solar steam generation enhanced by reduced graphene oxide nanofluid. **Applied Energy**, v. 220, p. 302–312, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.097>>.

APÊNDICE A – CÓDIGOS PYTHON UTILIZADOS

A seguir, estão os códigos desenvolvidos para automatizar a análise de dados durante o trabalho.

A.1 CÓDIGO PLOTAGEM GRÁFICA

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 from matplotlib.lines import Line2D
4 import matplotlib.cm as cm
5
6 # =====
7 # 1. DADOS
8 # =====
9 dados = {
10     'GO+4ml gua': [1.02945, [1.21, 1.23, 1.13, 1.06, 0.721]],
11     'GO+4ml PdCl': [0.98446, [0.928, 1.07, 0.994, 0.918, 0.648]],
12     'GO+3ml PdCl+1ml ALA': [1.00265, [0.832, 0.841, 0.456, 0.696, 0.516]],
13     'GO+2ml PdCl+2ml ALA': [1.02321, [1.14, 0.804, 0.979, 0.901, 0.672]],
14     'GO+1ml PdCl+3ml ALA': [1.09346, [1.41, 0.929, 1.14, 0.852, 0.558]],
15     'GO+4ml ALA': [1.07461, [1.17, 1.23, 1.01, 0.799, 0.694]]
16 }
17
18 diluicoes = ['1:1', '1:2', '1:4', '1:8', '1:16']
19
20 # =====
21 # 2. CONFIGURAO
22 # =====
23 colormaps = [cm.Blues, cm.Reds, cm.Greens, cm.Purples, cm.Oranges, cm.Greys]
24 markers = ['o', 's', '^', 'D', 'v', 'p']
25
26 # Aumentei a altura (10) para caber as legendas embaixo
27 fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 10))
28
29 # =====
30 # 3. PLOTAGEM
31 # =====
32 for i, (nome_amostra, valores) in enumerate(dados.items()):
33     id_ig = valores[0]
34     taxas = valores[1]
35     marker = markers[i]
36     cmap = colormaps[i]
37
38     # Cores (Escuro -> Claro)
```

```

39     colors_family = [cmap(x) for x in np.linspace(0.9, 0.3, len(diluicoes))]
40
41     for j, taxa in enumerate(taxas):
42         cor_atual = colors_family[j]
43         ax.scatter(id_ig, taxa,
44                   color=cor_atual,
45                   marker=marker,
46                   s=250,
47                   edgecolor='black',
48                   linewidth=1.5,
49                   alpha=0.9,
50                   zorder=3)
51
52 # =====
53 # 4. LEGENDAS (NO RODAP)
54 # =====
55
56 # Legenda 1: Amostras (Organizada em 2 ou 3 colunas)
57 legend_samples = []
58 for i, nome in enumerate(dados.keys()):
59     base_color = colormaps[i](0.8)
60     legend_samples.append(Line2D([0], [0], marker=markers[i], color='w', label=nome,
61                                 markerfacecolor=base_color, markersize=12, markeredgecolor=
62                                 'k'))
63
64 # loc='upper center' e bbox_to_anchor=(0.5, -0.15) coloca logo abaixo do eixo X
65 first_legend = ax.legend(handles=legend_samples, title="Amostras",
66                          loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.5, -0.12),
67                          ncol=3, frameon=True, fontsize=10)
68
69 # Legenda 2: Diluies (Em linha nica mais abaixo)
70 legend_dilutions = []
71 gray_levels = np.linspace(0.9, 0.3, len(diluicoes))
72
73 for j, dil in enumerate(diluicoes):
74     gray_color = cm.Greys(gray_levels[j])
75     legend_dilutions.append(Line2D([0], [0], marker='o', color='w', label=dil,
76                                   markerfacecolor=gray_color, markersize=12,
77                                   markeredgecolor='k'))
78
79 # Posicionada ainda mais abaixo (-0.25)
80 ax.legend(handles=legend_dilutions, title="Diluio (Gradiente)",
81          loc='upper center', bbox_to_anchor=(0.5, -0.28),
82          ncol=5, frameon=True, fontsize=10)
83 # =====

```

```

84 # 5. AJUSTES FINAIS
85 # =====
86 ax.set_xlabel('Id/Ig (Raman)', fontsize=14)
87 ax.set_ylabel('Taxa de Evaporao (Kg/m.h)', fontsize=14)
88 ax.grid(True, linestyle='--', alpha=0.4, zorder=0)
89
90 # AJUSTE DE MARGEM INFERIOR
91 # bottom=0.35 deixa 35% da altura da figura livre embaixo para as legendas
92 plt.subplots_adjust(left=0.1, right=0.95, top=0.95, bottom=0.35)
93
94 plt.show()

```

Código A.1 – Código usado na plotagem da Taxa de evaporação em função da razão Id/Ig.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
4
5 # =====
6 # 1. DADOS (Delta Lambda)
7 # =====
8 # Estrutura: 'Nome': [Delta_Lambda_X, [Taxas_Evap_Z para as 5 diluies]]
9 dados = {
10     'GO+4ml gua': [3.54, [1.21, 1.23, 1.13, 1.06, 0.721]],
11     'GO+4ml PdCl': [2.48, [0.928, 1.07, 0.994, 0.918, 0.648]],
12     'GO+3ml PdCl+1ml ALA': [15.636, [0.832, 0.841, 0.456, 0.696, 0.516]],
13     'GO+2ml PdCl+2ml ALA': [15.88, [1.14, 0.804, 0.979, 0.901, 0.672]],
14     'GO+1ml PdCl+3ml ALA': [23.46, [1.41, 0.929, 1.14, 0.852, 0.558]],
15     'GO+4ml ALA': [33.34, [1.17, 1.23, 1.01, 0.799, 0.694]]
16 }
17
18 # Configuraes do Eixo Y (Diluies)
19 diluicoes_labels = ['1:1', '1:2', '1:4', '1:8', '1:16']
20 # Mapeia as labels para ndices numricos (0, 1, 2, 3, 4) para o plot 3D
21 diluicoes_idx = np.arange(len(diluicoes_labels))
22
23 # Estilizao
24 cores = ['blue', 'red', 'green', 'purple', 'orange', 'cyan']
25 marcadores = ['o', 's', '^', 'D', 'v', 'p']
26
27 # =====
28 # 2. PLOTAGEM 3D
29 # =====
30 fig = plt.figure(figsize=(12, 10))
31 ax = fig.add_subplot(111, projection='3d')
32
33 # Iterar sobre cada amostra
34 for i, (nome, valores) in enumerate(dados.items()):

```

```

35 delta_lambda = valores[0] # Eixo X (Constante para a amostra)
36 taxas = valores[1]       # Eixo Z (Varivel com a diluio)
37
38 # Criar vetores de coordenadas para o plot
39 xs = np.full(len(taxas), delta_lambda) # Repete o valor de X 5 vezes
40 ys = diluicoes_idx           # ndices 0 a 4
41 zs = taxas                   # Valores de evaporao
42
43 # 1. Plota os Pontos (Scatter principal)
44 ax.scatter(xs, ys, zs,
45            c=cores[i],
46            marker=marcadores[i],
47            s=80,
48            label=nome,
49            depthshade=False) # depthshade=False deixa a cor slida
50
51 # 2. Plota as "Hastes" (Linhas verticais at o cho Z=0)
52 # Essencial para noo de profundidade
53 for x, y, z in zip(xs, ys, zs):
54     ax.plot([x, x], [y, y], [0, z],
55            color=cores[i],
56            alpha=0.3,
57            linestyle='--')
58
59 # 3. Conectar os pontos da mesma amostra
60 # Ajuda a ver o perfil de diluio
61 ax.plot(xs, ys, zs, color=cores[i], alpha=0.4, linewidth=1)
62
63 # =====
64 # 3. CONFIGURAO DOS EIXOS E LEGENDA
65 # =====
66
67 # Rtulos dos eixos (com raw string r'' para o smbolo Delta)
68 ax.set_xlabel(r'$\Delta\lambda$ (nm)', fontsize=12, labelpad=10)
69 ax.set_ylabel('\nDiluio', fontsize=12, labelpad=10)
70 ax.set_zlabel('\nTaxa de Evaporao (Kg/m.h)', fontsize=12, labelpad=10)
71
72 # Substituir os nmeros do eixo Y pelas labels de diluio
73 ax.set_yticks(diluicoes_idx)
74 ax.set_yticklabels(diluicoes_labels)
75
76 # Ttulo
77 #ax.set_title('Evaporao vs Delta Lambda ($\Delta\lambda$) vs Diluio', fontsize=14,
78             fontweight='bold')
79
80 # Legenda (Posicionada fora direita)
81 ax.legend(bbox_to_anchor=(1.05, 1), loc='upper left', title="Amostras", fontsize=10)

```

```

81
82 # Ajuste do ngulo de viso inicial
83 # elev = elevao (viso de cima/baixo), azim = azimuth (rotao lateral)
84 ax.view_init(elev=25, azim=135)
85
86 plt.tight_layout()
87 plt.show()

```

Código A.2 – Código usado na plotagem da Taxa de evaporação em função do Delta Lambda em 3D.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 import matplotlib.cm as cm
4
5 # =====
6 # 1. DADOS
7 # =====
8 labels = [
9     'gua',
10    'GO + 4ml\ngua',
11    'GO + 4ml\nPdCl$_2$',
12    'GO + 3ml PdCl$_2$\n+ 1ml ALA',
13    'GO + 2ml PdCl$_2$\n+ 2ml ALA',
14    'GO + 1ml PdCl$_2$\n+ 3ml ALA',
15    'GO + 4ml\nALA'
16 ]
17
18 diluicoes = ['1:1', '1:2', '1:4', '1:8', '1:16']
19
20 # Dados (Valores Mdios)
21 d_data = [
22     [1.31, np.nan, np.nan, np.nan, np.nan], # gua + tinta
23     [1.36, 1.24, 1.29, 1.32, 1.33],         # GO + Water
24     [1.01, 1.06, 1.13, 1.17, 1.31],         # PdCl
25     [1.18, 1.34, 1.19, 1.08, 1.09],         # 3Pd 1ALA
26     [1.34, 1.33, 0.72, 0.98, 0.99],         # 2Pd 2ALA
27     [0.94, 0.93, 0.80, 0.73, 0.83],         # 1Pd 3ALA
28     [0.78, 0.88, 0.89, 0.89, 0.72]         # 4ALA
29 ]
30
31 # Erros (Desvio Padro)
32 e_data = [
33     [0.18, np.nan, np.nan, np.nan, np.nan],
34     [0.19, 0.12, 0.09, 0.18, 0.19],
35     [0.04, 0.06, 0.10, 0.07, 0.20],
36     [0.16, 0.06, 0.06, 0.15, 0.17],
37     [0.08, 0.15, 0.03, 0.14, 0.14],

```

```

38     [0.09, 0.10, 0.17, 0.15, 0.04],
39     [0.03, 0.16, 0.07, 0.10, 0.09]
40 ]
41
42 # Transpor dados para facilitar plotagem por srie (diluio)
43 # Agora temos listas onde o ndice 0 so todos os 1:1, ndice 1 todos os 1:2...
44 d_plot = list(zip(*d_data))
45 e_plot = list(zip(*e_data))
46
47 # =====
48 # 2. DEFINIO DE CORES POR AMOSTRA
49 # =====
50 # Escolhemos um mapa de cor (colormap) para cada um dos 7 grupos
51 amostra_cmaps = [
52     cm.Greys,    # gua + tinta (Cinza)
53     cm.Blues,    # G0 + gua (Azul)
54     cm.Oranges,  # G0 + PdCl (Laranja)
55     cm.Greens,   # 3Pd 1ALA (Verde)
56     cm.Purples,  # 2Pd 2ALA (Roxo)
57     cm.Reds,     # 1Pd 3ALA (Vermelho)
58     cm.GnBu      # 4ALA (Verde-Azulado/Ciano)
59 ]
60
61 # Gera a matriz de cores:
62 # Para cada diluio (j), precisamos de uma lista de cores correspondente a cada amostra (i)
63 # Vamos usar tons decrescentes: 1:1 (Escuro/0.9) -> 1:16 (Claro/0.3)
64 intensidades = np.linspace(0.9, 0.3, len(diluicoes))
65
66 # =====
67 # 3. PLOTAGEM
68 # =====
69 x = np.arange(len(labels))
70 width = 0.15
71 fig, ax = plt.subplots(figsize=(14, 7))
72
73 # Loop pelas diluies (cada iterao plota uma barra em cada grupo)
74 for j in range(len(diluicoes)):
75
76     # Monta a lista de cores para ESTA diluio especifica (j) atravs de todas as amostras
77     colors_for_this_dilution = []
78     for i in range(len(labels)): # Para cada amostra
79         cmap = amostra_cmaps[i]
80         # Pega a cor correspondente intensidade da diluio atual
81         colors_for_this_dilution.append(cmap(intensidades[j]))
82
83     pos = x + (j - 2) * width

```

```

85     ax.bar(pos, d_plot[j], width,
86            yerr=e_plot[j],
87            color=colors_for_this_dilution, # Aplica a cor correta para cada barra
88            edgecolor='black',
89            capsize=4,
90            label=diluicoes[j], # Label para legenda
91            zorder=3)
92
93 # =====
94 # 4. ESTTICA
95 # =====
96 ax.set_ylabel('Difusividade Trmica ( $10^{-3}$  cm $^2$ /s)', fontsize=14)
97 # ax.set_title('Difusividade Trmica (Cor por Amostra)', fontsize=16)
98 ax.set_xticks(x)
99 ax.set_xticklabels(labels, fontsize=11)
100 ax.set_ylim(0, 1.8)
101
102 # Linha de referncia (gua pura/Referncia)
103 ref_agua = 1.31
104 ax.axhline(y=ref_agua, color='gray', linestyle='--', linewidth=1.5, alpha=0.7, label='Ref.
    gua', zorder=2)
105
106 ax.grid(axis='y', linestyle='--', alpha=0.3, zorder=0)
107
108 # LEGENDA INTELIGENTE
109 # Como as cores mudam, a legenda precisa explicar que "Escuro = 1:1" e "Claro = 1:16".
110 # Vamos criar uma legenda usando tons de cinza para representar a lgica de diluio.
111 from matplotlib.patches import Patch
112 legend_elements = [
113     Patch(facecolor=cm.Greys(intensidades[0]), edgecolor='k', label='1:1 (Mais concentrado)'),
114     Patch(facecolor=cm.Greys(intensidades[1]), edgecolor='k', label='1:2'),
115     Patch(facecolor=cm.Greys(intensidades[2]), edgecolor='k', label='1:4'),
116     Patch(facecolor=cm.Greys(intensidades[3]), edgecolor='k', label='1:8'),
117     Patch(facecolor=cm.Greys(intensidades[4]), edgecolor='k', label='1:16 (Mais diludo)')
118 ]
119
120 ax.legend(handles=legend_elements, title='Diluio (Intensidade da Cor)',
121          loc='upper right', fontsize=10, title_fontsize=11)
122
123 plt.tight_layout()
124 plt.show()

```

Código A.3 – Código usado na plotagem da Difusividade para cada amostra.