

FERNANDA MALATO PRAXEDES

**Estudo do comportamento óptico e elétrico de compósitos cerâmicos avançados de
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /óxido de grafeno reduzido**

Fernanda Malato Praxedes

**Estudo do comportamento óptico e elétrico de compósitos cerâmicos avançados de
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /óxido de grafeno reduzido**

Dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez
Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes.

P919e Praxedes, Fernanda Malato
Estudo do comportamento óptico e elétrico de compósitos cerâmicos avançados de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /óxido de grafeno reduzido / Fernanda Malato Praxedes – Guaratinguetá, 2021.
98 f : il.
Bibliografia: f. 82-98

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.
Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

1. Materiais compostos. 2. Material cerâmico. 3. Fotocatálise.
I. Título.

CDU 620.1(043)

FERNANDA MALATO PRAXEDES

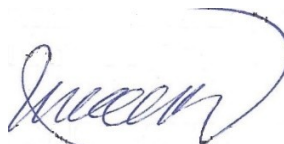
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dra. Ivonete Avila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL

Orientador / UNESP/FEG

participou por videoconferência



Prof. Dr. RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORESI

UNESP/FEG

participou por videoconferência



Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

UNESP/Bauru

participou por videoconferência

Março de 2021

DADOS CURRICULARES

FERNANDA MALATO PRAXEDES

NASCIMENTO	17.09.1995 – Abaetetuba / PA
FILIAÇÃO	José Aldrin Damaso Praxedes Glória Yoná Benathar Malato
2013/2018	Bacharelado em Engenharia de Materiais Instituto Federal do Pará
2019/2021	Mestrado em Engenharia Mecânica, área de concentração Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por todas as oportunidades e portas que abriu para mim, e por cada pessoa que ele colocou em meu caminho. Agradeço à minha família pelo apoio e incentivo na realização desse sonho. Sem eles nada disso seria possível.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil por aceitar fazer parte deste desafio e por buscar sempre contribuir para meu crescimento acadêmico e carreira profissional. Agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes pela prestatividade e disposição em contribuir para esta pesquisa. Agradeço também aos meus colegas de pesquisa, Dr. Johan Alexander Cortés e doutorando Henrique Moreno, que tanto me auxiliaram na aprendizagem e no desenvolvimento das atividades de pesquisa.

Agradeço também ao *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid* e ao Prof. Dr. José Francisco Fernandez por me receber e por cada contribuição dada a esta pesquisa durante o estágio BEPE (Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior) financiado pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo) no ICV. Meu muito obrigada ainda à Aída Serrano, Alberto e Carlos Godino, pelo apoio, pelos ensinamentos e todo esforço para me ajudar a desenvolver esta pesquisa.

Agradeço aos parceiros e que nos auxiliaram com a realização dos experimentos, a saber, doutora Verônica Teixeira, Prof. Dr. Ubirajara Coletto e Dra. Glenda Biasoto. Meus agradecimentos ainda à equipe FEG/UNESP por cada serviço prestado e todo empenho conosco.

Agradeço aos amigos que desde o início da minha carreira me apoiam tanto, em especial Jean Teixeira que me abriu os olhos para esta oportunidade, e àqueles que me receberam tão bem e que tornaram minha estadia longe casa mais agradável.

Agradeço a todos os mencionados pela amizade e carinho de sempre. Este estudo é resultado de nosso trabalho e esforço, e cada um de vocês enriqueceu meu aprendizado e contribuiu para meu crescimento de diferentes formas.

Por fim, agradeço à CAPES por tornar acessível esta nova formação e agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro prestado para a realização do projeto através da bolsa de mestrado (Processo 2018/24465-6) e de estágio de pesquisa no exterior (Processo 2019/22432-6), sem o qual nada disso teria acontecido

À todos minha sincera gratidão.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001;
da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Processo nº Processo 2018/24465-6.

RESUMO

Compósitos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) tem atraído o interesse de diversos pesquisadores uma vez que apresentam melhor desempenho em relação ao composto puro. Recentemente o uso de fases carbonosas tem possibilitado ainda sua aplicação em novas tecnologias. Dentre os materiais carbonosos de interesse, o óxido de grafeno reduzido (OGR) apresenta vantagens devido sua similaridade ao grafeno e boa reatividade. Diante destes aspectos, este estudo tem como objetivo geral fabricar compósitos de CCTO e OGR na forma de pós e de *bulks* produzidos por sinterização convencional e *cold sintering* e caracterizar suas propriedades. Para tanto, o CCTO foi fabricado por reação em estado sólido e o OGR pelo método de Hummers modificado, realizando-se a mistura mecânica nas proporções de 0, 1, 2,5 10 e 20% de OGR ao CCTO. Os pós foram caracterizados quanto a sua estrutura, sua morfologia e avaliada sua atividade fotocatalítica na degradação de rodamina B sob radiação UV. Amostras volumétricas (*bulks*) foram produzidos por prensagem e sinterização em forno convencional sob atmosfera de argônio, e ainda utilizando o método de *cold sintering* pela umectação dos pós em ácido acético glacial e prensagem com aquecimento a 200°C seguida de pós tratamento a 600°C durante 1h. Os compósitos foram caracterizados quanto a sua densidade, microestrutura e resposta elétrica. Os pós não apresentaram significativas alterações na estrutura, porém os ensaios fotocatalíticos demonstram a capacidade de remoção de corante de aproximadamente 45% nos compósitos com 20% de OGR. O uso de OGR auxiliou ainda da remoção de corante em menores tempos quando comparado a fase pura. *Bulks* sinterizados mediante a técnica de *cold sintering* apresentaram maiores densidades e uma microestrutura de grãos pequenos e altamente resistiva. Percentuais de 1 e 2% de ORG promoveram o aumento da constante dielétrica e comportamento capacitivo tanto na sinterização convencional como com *cold sintering*. Em teores de 5 a 20% ocorre o desenvolvimento de constantes dielétricas negativas da ordem de 10^7 com comportamento indutivo. As análises demonstram o potencial de aplicações dos compósitos CCTO/OGR na forma de pós em tecnologias de tratamento de águas, e dos *bulks* em armazenamento de energia e dispositivos como ressonadores e proteções eletromagnéticas, além da facilidade de fabricação destes compósitos em temperaturas relativamente baixas.

PALAVRAS-CHAVE: CCTO. OGR. Fotocatálise. *Cold sintering*. Permissividade negativa.

ABSTRACT

Composites based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) have attracted the interest of several researchers since they present better performance in relation to the pure compound. Recently, the use of carbonaceous phases has also enabled its application in new technologies. Among the carbonaceous materials of interest, reduced graphene oxide (OGR) has advantages due to its similarity to graphene and good reactivity. In view of these aspects, this study aims to manufacture CCTO and OGR composites in the form of powders and bulks, the last produced by conventional sintering and cold sintering, and aims to characterize their properties. For this, the CCTO was manufactured by reaction in solid state and the OGR by the modified Hummers method, performing the mechanical mixing in the proportions of 0, 1, 2, 5 10 and 20% of OGR to the CCTO. The powders were characterized in terms of their structure, morphology and their photocatalytic activity in the degradation of rhodamine B under UV radiation. Bulks samples were produced by pressing and sintering in a conventional oven under an argon atmosphere, and still using the cold sintering method by wetting the powders in glacial acetic acid and pressing with heating at 200°C followed by post treatment at 600°C for 1h. The compounds were characterized in terms of density, microstructure and electrical response. The powders did not show significant alterations in the structure, however the photocatalytic tests demonstrate the dye removal capacity of approximately 45% in composites with 20% OGR. The use of OGR also helped to remove dye in less time when compared to the pure phase. Bulks sintered using the cold sintering technique showed higher densities and a microstructure of small and highly resistive grains. Percentages of 1 and 2% of ORG promoted an increase in the dielectric constant and capacitive behavior in both conventional sintering and cold sintering. At levels of 5 to 20%, negative dielectric constants of about 10^7 develop with inductive behavior. The analyzes demonstrate the potential for applications of CCTO/OGR composites in the form of powders in water treatment technologies, and of bulks in energy storage and devices such as resonators and electromagnetic protections, in addition to the ease of manufacturing these composites at relatively low temperatures.

KEYWORDS: CCTO. OGR. Photocatalysis. Cold sintering. Negative permittivity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão de bandas I_D/I_G nos compósitos CCTO/OGR.	53
Tabela 2 – Percentual de Ti^{3+} e Ti^{4+} nas composições estudadas	56
Tabela 3 – Percentuais de contribuição das cores nos espectros de fotoluminescência	59
Tabela 4 – Razão E_g/A_{1g} nas amostras fabricadas convencionalmente	66
Tabela 5 – Valores de impedância real, constante dielétrica real, perda dielétrica e frequência de mudança positivo-negativo para amostras sinterizadas convencionalmente.....	72
Tabela 6 – Valores de impedância real, constante dielétrica real, perda dielétrica e frequência de mudança positivo-negativo para amostras sinterizadas por <i>cold sintering</i>	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Tetraedros de Ti em amarelo, esferas em azul escuro como Cu em coordenação quadrada planar, esferas em azul claro como O e esferas vermelhas representando Ca nos vértices e centro do cubo.	17
Figura 2 – Ilustração esquemática da degradação de rodamina por CCTO.	20
Figura 3 – Esquema do sistema de capacitores a partir da microestrutura de CCTO pelo modelo IBLC.	22
Figura 4 – Tipos de compósitos de acordo com a fase adicional.	24
Figura 5 – Estrutura do: (a) grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido. .	27
Figura 6 – Representação esquemática da remoção de grupos funcionais no óxido de grafeno	29
Figura 7– Etapas de <i>cold sintering</i>	31
Figura 8 – Fluxograma de síntese de OGR pelo método de Hummers modificado	35
Figura 9 – Síntese do CCTO pelo método de reação em estado sólido.....	36
Figura 10 – Compósitos de CCTO/OGR nas diferentes proporções de 1, 2, 5, 10 e 20% (da esquerda para direita).....	37
Figura 11 – Preparação de <i>bulks</i> por <i>cold sintering</i> : (a) humectação do pó, (b) prensagem e sinterização, (c) pastilhas obtidas após CS.....	44
Figura 12 – (a) Difratoograma, (b) microscopia eletrônica de varredura e (c) distribuição granulométrica do pó de CCTO puro.	47
Figura 13– (a) Difratoograma do grafite de partida e de OGR e (b) difratoograma do OGR.....	48
Figura 14 – (a) Espectros Raman do grafite e OGR obtido e (b) das bandas G^* , $D+D'$, $G+D'$	49
Figura 15 – (a) Espectro FTIR do OGR e (b) grupos funcionais comuns na estrutura do OGR	50
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura (a) do grafite, (b) do OGR com 5000X e (c) com 50000X de amplificação.	51
Figura 17 – Difratoogramas dos compósitos CCTO/OGR.....	52
Figura 18 – (a) Espectros Raman dos compósitos CCTO/OGR, (b) picos relacionados a CCTO, (c) região de bandas D e G e (d) região das bandas G^* , $D+D'$, $G+D'$	53
Figura 19 – Espectros FTIR dos compósitos CCTO/OGR.....	54
Figura 20 – (a) Espectros XANES dos compósitos CCTO/OGR, com aumentos na região da (b) pré-borda e (c) borda dos espectros por XANES.....	55

Figura 21 – (a) Espectro de refletância e (b) curvas de energia dos compósitos CCTO/OGR.	56
Figura 22 – Gráficos de refletância x energia de <i>band gap</i> (a) CCTO0OGR, (b) CCTO1OGR, (c) CCTO2OGR, (d) CCTO5OGR, (e) CCTO10OGR, (f) CCTO20OGR.	57
Figura 23 – Espectros de fotoluminescências dos compósitos CCTO/OGR.....	58
Figura 24 – – Deconvolução dos espectros de fotoluminescência de (a) CCTO0OGR, (b) CCTO1OGR, (c) CCTO2OGR, (d) CCTO5OGR, (e) CCTO10OGR, (f) CCTO20OGR.	59
Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) CCTO0OGR, (b) CCTO5OGR e (c),(d) CCTO10OGR	60
Figura 26 – (a) Curva de degradação de rodamina, (b) redução da concentração sem irradiação UV, (c) percentuais máximos de adsorção por amostra e (d) percentuais máximos de descoloração por amostra.	61
Figura 27 – Gráfico e constantes de cinética de descoloração de rodamina (RhB) de CCTO/OGR.....	63
Figura 28 – Difratoograma das amostras CCTO0OGR (preto), CCTO1OGR (vermelho) e CCTP20OGR (azul) sinterizadas pelo método convencional.....	64
Figura 29 – Difratoograma das amostras CCTO0OGR (preto), CCTO1OGR (vermelho) e CCTP20OGR (azul) sinterizadas pelo método <i>cold sintering</i>	64
Figura 30 – Espectro Raman de amostras CCTO/OGR sinterizadas pelo método convencional	65
Figura 31 – Espectro Raman das amostras CCTO/OGR sinterizadas por <i>cold sintering</i> após tratamento térmico.....	66
Figura 32 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura da amostra CCTO0OGR sinterizadas por sinterização convencional.....	67
Figura 33 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura das amostras CCTO0OGR sinterizadas por <i>cold sintering</i> (a), (b), (c) antes e (d), (e), (f) após tratamento térmico.....	68
Figura 34 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura da amostra CCTO1OGR sinterizado pelo método convencional.....	69
Figura 35 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura da amostra CCTO20OGR sinterizada pelo método convencional	70
Figura 36 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras (a), (b) CCTO1OGR e (c), (d) CCTO20OGR sinterizadas por <i>cold sintering</i>	71

Figura 37 – (a) Densidade relativa de amostras por sinterização convencional e (b) por <i>cold sintering</i> antes (laranja) e após o tratamento térmico a 600°C (vermelho).	72
Figura 38 – Gráficos de (a) impedância real, (b) e (c) constante dielétrica, (d) e (e) perda dielétrica dos compósitos CCTO/OGR por sinterização convencional.....	73
Figura 39 – Gráficos de (a) impedância real, (b) e (c) constante dielétrica, (d) e (e) perda dielétrica dos compósitos por <i>cold sintering</i>	75
Figura 40 – Gráfico de constante dielétrica (na frequência 10^2 Hz) vs. teor de OGR em compósitos sinterizados pelos métodos convencional e <i>cold sintering</i>	76
Figura 41 – Gráficos com diferentes ampliações dos arcos de impedância das amostras sinterizadas convencionalmente com 1%, 2% , 5%, 10% e 20% de OGR.....	77
Figura 42 – Gráficos com diferentes ampliações dos arcos de impedância das amostras sinterizadas por <i>cold sintering</i> com 1%, 2% , 5% , 10% e 20% de OGR.	78
Figura 43 – Representação esquemática da microestrutura e sua relação com os comportamentos elétricos de <i>bulks</i> CCTO/OGR.....	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	TITANATO DE COBRE E CÁLCIO	16
2.1.1	Estrutura e microestrutura	16
2.1.2	Propriedades	18
2.1.2.1	Propriedades elétricas	18
2.1.2.2	Propriedades ópticas	21
2.1.3	Compósitos de CCTO	24
2.2	OXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	26
2.3	COLD SINTERING	30
3	OBJETIVOS	34
3.1	OBJETIVO GERAL	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3.2.1	Compósitos na forma de pós	34
3.2.2	Compósitos na forma de <i>bulks</i>	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	35
4.2	FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS NA FORMA DE PÓ	36
4.2.1	Síntese de CCTO por reação em estado sólido	36
4.2.2	Mistura de CCTO e OGR	37
4.2.3	Caracterização dos compósitos na forma de pó	37
4.2.3.1	Difratometria de raios X	37
4.2.3.2	Espectroscopia Raman.....	38
4.2.3.3	Espectroscopia com Transformada de Fourier	38
4.2.3.4	Espectroscopia de raios X na borda de absorção.....	39
4.2.3.5	Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa.....	39
4.2.3.6	Espectroscopia de fotoluminescência	40
4.2.3.7	Microscopia eletrônica de varredura	41
4.2.3.8	Testes fotocatalíticos.....	41
4.3	FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS NA FORMA DE <i>BULKs</i>	42
4.3.1	Síntese de CCTO por reação em estado sólido	42
4.3.2	Mistura de CCTO e OGR	42

4.3.3	Sinterização dos compósitos CCTO/OGR.....	43
4.3.3.1	Sinterização convencional	43
4.3.3.2	Sinterização por <i>cold sintering</i>	43
4.3.4	Caracterização dos compósitos CCTO/OGR na forma de <i>bulks</i>	45
4.3.4.1	Densidade aparente e relativa	45
4.3.4.2	Caracterização (di)elétrica	45
5	RESULTADOS E DISCUSSOES	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CCTO	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO OGR.....	48
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS NA FORMA DE PÓ.....	51
5.3.1	Difratometria de raios X	51
5.3.2	Espectroscopia Raman	52
5.3.3	Espectroscopia com Transformada de Fourier	54
5.3.4	Espectroscopia de raios X na borda de absorção	54
5.3.5	Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa.....	56
5.3.6	Espectroscopia de fotoluminescência	58
5.3.7	Microscopia eletrônica de varredura	59
5.3.8	Testes fotocatalíticos	60
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS NA FORMA DE <i>BULKs</i>	63
5.4.1	Difratometria de raios X	63
5.4.2	Espectroscopia Raman	65
5.4.3	Microscopia eletrônica de varredura	67
5.4.4	Densidade aparente e relativa.....	71
5.4.5	Caracterização eléctrica	72
6	CONCLUSÃO	80
7	TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

Compósitos são materiais formados a partir da combinação de diferentes tipos de materiais com o objetivo de se obter propriedades finais diferentes daquelas apresentadas individualmente por estes. O uso de materiais compósitos tem se tornado mais comum nas diferentes áreas, como biomateriais, refratários, produção e armazenamento de energia, eletroeletrônica, entre outras. No que diz respeito às aplicações em eletroeletrônica, a estratégia de se combinar dois materiais distintos tem potencializado a obtenção de propriedades pouco exploradas e facilitado aplicações que até então eram limitadas. Um exemplo recentemente explorado trata-se do uso de sistemas compósitos cerâmicos como $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{ZnO}$, onde o acréscimo de ZnO permitiu um aumento na sensibilidade do CCTO para detecção de acetona em temperatura ambiente (AHMADIPOUR *et al.*, 2018).

O titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), também conhecido como CCTO, é um semicondutor com constante dielétrica gigante, pelo que se tornou um material muito estudado na literatura. Contudo, devido a sua perda dielétrica ser, em muitos casos, considerada elevada, buscam-se estratégias para diminuir a perda e portanto, tornar o material mais atrativo para aplicações industriais (LI *et al.*, 2017). Além disso, novos estudos relatam a possibilidade de novas aplicações em fotoluminescência e fotocatalise devido à existência de defeitos e pares elétron-buraco na estrutura eletrônica do CCTO (ORREGO *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2019).

Entre os materiais mais explorados na fabricação de compósitos, o grafeno se destaca por ser um material de alto desempenho no que diz respeito às propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, além da vantagem de apresentar baixo peso específico (ROWLEY-NEALE *et al.*, 2018). No entanto, estudos destacam a possibilidade de usar variações do grafeno com novas funcionalidades, a exemplo do óxido de grafeno reduzido (OGR). Este material trata-se de camadas de grafeno oxidadas produzido a partir de processos de esfoliação, oxidação e redução, podendo conter grupos funcionais em sua estrutura. Uma vez que a produção de OGR pode ser realizada em grandes quantidades, o uso deste material tem se tornado mais atrativo quando comparado ao grafeno (PEI; CHENG, 2012).

Devido suas propriedades elétricas, como a condutividade elétrica, o uso de OGR combinado a semicondutores possibilitou a redução da recombinação de pares elétron-buraco do TiO_2 em fotocatalise e o aumento da faixa de emissão de ZnO em fotoluminescência (TOPOROVSKA *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2019). Além disso, o uso de compósitos cerâmica/OGR permite o desenvolvimento de propriedades até então pouco observadas, como

a permissividade negativa a qual se aplica em blindagem eletromagnética (HUANG *et al.*, 2019).

Devido ao potencial apresentado pelos compósitos cerâmica/OGR, a produção científica se intensificou nos últimos anos, culminando na publicação de diversos artigos de compósitos na forma de pós e *bulks* (SEO *et al.* 2018, MA *et al.*, 2019, GHOLAMPOUR *et al.* 2019). Contudo, apesar da escalada científica no tema, um número ainda limitado de compostos e métodos de fabricação foram explorados, sendo pouco conhecida a influência do método de fabricação nas propriedades finais de compósitos cerâmica/OGR. No que diz respeito ao CCTO, sua combinação com nanotubos de carbono e grafeno foi recentemente explorada (QU *et al.* 2019) e aborda ainda um interesse por novas técnicas de sinterização para a produção destes compósitos. Assim, o presente trabalho visa estudar a resposta óptica e elétrica de compósitos de CCTO com OGR, combinação ainda não explorada e que surge como uma alternativa ao grafeno. Além disso, o estudo se propõe à fabricação destes compósitos na forma de *bulk* pela técnica *cold sintering*, desenvolvida em 2016 e ainda não utilizada na sinterização de cerâmicas de CCTO, pela qual espera-se reduzir as temperaturas de sinterização facilitando a produção dos compósitos.

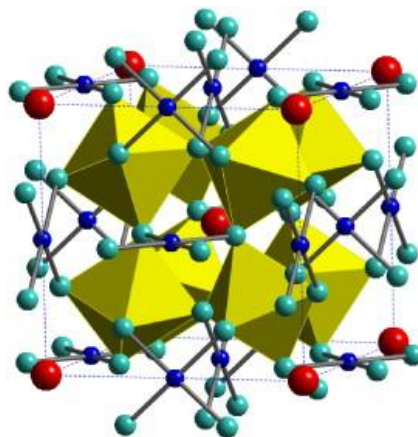
2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

2.1 TITANATO DE COBRE E CÁLCIO

2.1.1 Estrutura e microestrutura

O titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), também conhecido como CCTO, é um material de estrutura cúbica com parâmetro de rede médio em torno de $a=7,40\text{\AA}$ como observado na Figura 1, pertencente ao grupo espacial $Im\bar{3}$ e grupo pontual Th. É considerada uma pseudo-perovskita de fórmula $\text{AA}'\text{BO}_3$, e possui 40 átomos por célula unitária, onde os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} se alocam no sítio A e A' respectivamente e o Ti^{4+} no sítio B (SINCLAIR *et al.*, 2002). No que diz respeito à disposição dos átomos na célula unitária, os íons de cálcio apresentam uma disposição icosaédrica regular onde estes se alocam nos vértices e no centro do cubo. Os íons Cu^{2+} se ordenam em um arranjo planar onde estes estão circundados por 4 íons de oxigênio, distribuindo-se nas arestas e faces da célula unitária. Os quatro íons de titânio encontram-se no interior da célula em arranjos octaédricos onde cada átomo se encontra cercado por seis átomos de oxigênio, os quais são compartilhados com íons Cu^{2+} . Em termos de direções, camada de Ti se alternam com camadas de Cu nas direções [100], [010] e [001] (WHANGBO; SUBRAMANIAN, 2006).

Figura 1 - Estrutura cristalina de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Tetraedros de Ti em amarelo, esferas em azul escuro como Cu em coordenação quadrada planar, esferas em azul claro como O e esferas vermelhas representando Ca nos vértices e centro do cubo.



Fonte: Smith *et al.* (2009)

Os átomos de Ti e Cu formam ainda clusters M_3O , onde átomos de oxigênio são rodeados por 2 átomos de Ti e um átomo de Cu, configurando o grupo pontual Cs. Esta

configuração possui arranjo planar cujos vértices formam dois ângulos de 109° e um de 141° (MCGUINNESS *et al.*, 2005). Devido a diferença no tamanho de raios entre os íons de cálcio e cobre, e para acomodar o ordenamento planar de Cu^{2+} , os octaedros formados pelos íons Ti^{4+} sofrem uma inclinação e um deslocamento de aproximadamente $0,04^\circ$ em (001). Esta configuração impede que deslocamentos locais de Ti ocorram na mesma direção, e devido a isto, o CCTO não apresenta um comportamento ferroelétrico como aquele observado em outras perovskitas comuns (SINCLAIR *et al.*, 2002). Distorções no octaedro de titânio também são associadas às vacâncias, as quais relacionam-se a modificações nas ligações e ângulos das ligações Ti-O. Consequentemente, elevadas concentrações de vacâncias de oxigênio podem levar a alterações dos parâmetros, comprimentos e ângulos de ligação de rede. A existência de vacâncias de oxigênio por sua vez associa-se aos diferentes níveis energéticos da estrutura eletrônica do CCTO (FELIX *et al.*, 2018).

Em termos de estrutura eletrônica, o cátion Ca possui simetria de sítio Th onde os orbitais 3d- divididos em estados t_{2g} e e_g , enquanto o cátion Cu têm simetria local de D_{2h} na qual os orbitais 3d- encontram-se decompostos em cinco estados não degenerados. Os átomos Ti têm simetria local C_3 (LI; YIN; ZHANG, 2005). A estrutura eletrônica do CCTO é dominada pelos estados $\text{Ti}3d$ na banda de condução e estados $\text{O}2p$ e $\text{Cu}3d$ na banda de valência, com pouca contribuição dos orbitais d de Ti. A coordenação do cluster M_3O , mencionada anteriormente, causa a hibridização sp^2 dos orbitais do átomo de oxigênio que está no centro do plano, formando assim três ligações sigma e uma pi perpendicular ao plano. Neste caso, o orbital $\text{Cu}3d$ irá hibridizar com o estado ocupado de $\text{O}2p$ sigma, que está mais próximo do limite máximo da banda de valência. A forte hibridização entre os estados $\text{O}2p$ e $\text{Cu}3d$ indica uma ligação altamente covalente entre Cu e O, os quais compartilham um buraco (h^+) (MCGUINNESS *et al.*, 2005). Segundo esta configuração, cargas podem ser transferidas nos estados $\text{O}2p$ - $\text{Ti}3d$ sob a ocorrência de estímulos externos.

No que diz respeito a microestrutura, a formação de grãos e contornos e maclas está intimamente relacionada com a principal propriedade estudada do CCTO: a constante dielétrica gigante. É conhecido na literatura que, uma vez sinterizado, o CCTO apresenta uma microestrutura de grãos poligonais que apresentam caráter semicondutor (MOHAMMED *et al.*, 2007). Em processos de sinterização convencionais, os grãos apresentam uma distribuição micrométrica a qual pode ser reduzida para escala sub-micrométrica pelo uso de partículas nanométricas bem como pelo controle de parâmetros e técnicas de processamento cerâmico. Estudos desenvolvidos por Riquet *et al.* (2019) demonstram que o mecanismo principal de densificação no estágio inicial de sinterização (60 a 80% de densidade) é a difusão entre

grãos. Segundo este, neste estágio ocorre pouca variação no tamanho de grãos e a partir de 80% ocorre a formação de uma fase líquida rica em cobre durante a sinterização tem efeitos no crescimento dos grãos uma vez que promove a maturação de Oswald.

A formação de óxido de cobre nos contornos de grãos depende da temperatura de sinterização do CCTO. Sob temperaturas próximas a 1100°C, o cobre presente na estrutura do CCTO tende a reduzir e se separar da matriz de titanato em direção a região limítrofe do grão. Durante o resfriamento, ocorre a reoxidação de cobre e a formação de óxido (MOHAMED *et al.*, 2007). A respeito deste fenômeno, Schmidt *et al.* estudaram a influência do aumento da temperatura de tratamento térmico, o qual promove a segregação de CuO e conseqüentemente o aumento da permissividade dielétrica. A formação de segundas fases nos contornos tem sido ainda relatada na literatura como um efeito da não homogeneidade química na rede cristalina. Félix *et al.* (2017) observaram que concentrações baixas de oxigênio (menores que 21% pO₂) favorecem a perda de oxigênio da rede cristalina, causando uma não estequiometria que induz a segregação da fase rica em CuO e levando a uma deficiência de cobre na rede cristalina, e, quando em concentrações significativamente baixas (<5% pO₂), gera um processo de decomposição induzido por defeito da fase CCTO. Tal observação é corroborada por Zhao *et al.* (2017) que observou a decomposição do CCTO em sinterização sob atmosfera de N₂, reação não observada em atmosferas ricas em oxigênio.

Diferentes métodos de síntese e sinterização têm sido explorados com objetivo de controlar a microestrutura e melhorar as propriedades do CCTO. Kumar *et al.* (2012) fabricaram cerâmicas de CCTO por sinterização microondas, alcançando valores de constante dielétrica de ~6800 e perda dielétrica de 0,2 a 10Hz. Cerâmicas fabricadas por Lin *et al.* (2018) via *spark plasma sintering* apresentaram valores de campo elétrico de ruptura e coeficiente não linear (alpha) de 9,28 kV/cm e 21,5, propriedades de interesse para uso como varistores. *Electric field-assisted sintering* também foi estudada para a produção de cerâmicas de CCTO, obtendo constantes dielétricas entre 1821 e 4867 com perdas dielétricas entre 0,05 e 0,13 (JESUS *et al.*, 2016).

2.1.2 Propriedades

2.1.2.1 Propriedades ópticas

As perovskitas apresentam propriedades ópticas devido aos defeitos existentes em sua estrutura. Felix *et al.* (2018) identificaram usando a técnica de fotoluminescência em amostras

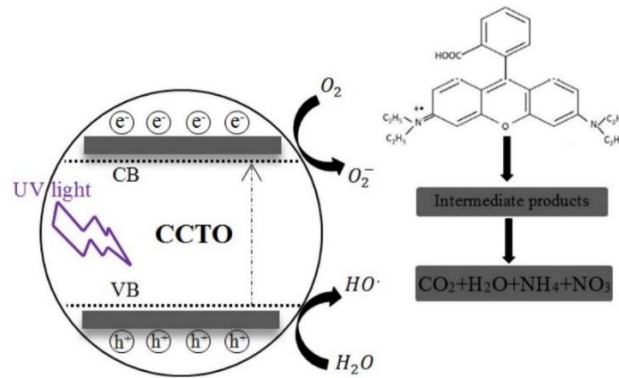
sinterizadas em diferentes concentrações parciais de O₂, a ocorrência de emissão no azul (sub-banda de alta energia), no amarelo (sub-banda intermediária de energia) e no verde (sub-banda de baixa energia), relacionadas à formação de vacâncias de oxigênio na fase de CCTO, defeitos controlados pela troca de oxigênio e deficiência de cobre. Os autores atribuíram o comportamento óptico do CCTO à presença de aglomerados de cátion-oxigênio ativados por defeitos relacionados ao oxigênio, como $[TiO_5.V_o^\bullet]$ e $[CaO_{11}.V_o^\bullet]$ (FELIX *et al.*, 2018). Em estudo sobre fotoluminescência de CCTO sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, Moura *et al.* ressaltam a influência do processo de tratamento térmico na estrutura e conseqüentemente nos valores de *band gap* e emissão fotoluminescente. Neste, identificou-se máxima emissão em 490 nm, a qual foi reduzida pelo aumento de temperatura de calcinação devido à redução de defeitos por formação de octaedros TiO₆ em detrimento de TiO₅, assim como pelo uso de temperaturas mais baixas.

Um aumento significativo na intensidade de emissão foi observado pela produção de compósitos de CCTO e CTO (CaTiO₃), conforme observado por Oliveira *et al.* (2012) os quais relacionam o efeito à uma maior transferência de carga nas fases. Além disso, diferentes emissões têm sido obtidas pela dopagem de CCTO por diferentes íons. Orrego *et al.* (2018) relatam emissão de CCTO na região do azul devido a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina. Porém a adição significativa de Sr²⁺ aumenta emissões na região violeta associada a existência de defeitos na estrutura eletrônica. Moreno *et al.* (2020) relataram os efeitos da adição de W no CCTO, destacando a ocorrência de emissões no azul e no vermelho, sendo esta última obtida devido a existência de vacâncias de cobre e cálcio na estrutura do CCTO. Emissões no vermelho também foram relatadas por Sequinel *et al.* (2014) em filmes finos de CCTO como consequência do auxílio de pressão no processo de deposição.

Recentemente diversos estudos se dedicam ao estudo de propriedades fotocatalítica de CCTO para degradação de poluentes orgânicos. A fotocatalise é definida como reações catalíticas decorrentes da absorção de luz por um catalisador ou substrato (NASCIMENTO, 2013). Em comparação a outros catalisadores a base de TiO₂, o CCTO se destaca, pois, sua rede com diferentes metais tende a diminuir as taxas de recombinação de pares elétron-buraco, fenômeno indesejado para a produção de radicais livres e fotodegradação. Hailili *et al.* (2018) destaca que a transferência de carga entre Ti³⁺-Ti⁴⁺ e a existência de vacâncias de oxigênio com formação de Cu⁺ auxiliam na separação de cargas e aumento da atividade fotocatalítica. Estudos sugerem um mecanismo de degradação conforme a Figura 2 onde, quando excitados, elétrons da banda de valência passam para a banda de condução gerando um buraco h⁺. Esse buraco oxida moléculas de água gerando radicais OH, assim como os

elétrons oxidam moléculas de oxigênio formando O_2^- , e ambos os radicais atuarão na degradação de poluentes como o corante Rodamina B (AHMADIPOUR *et al.*, 2019; SEN; CHATTOPADHYAY, 2016).

Figura 2 – Ilustração esquemática da degradação de rodamina por CCTO.



Fonte: Ahmadipour *et al.* (2019)

Ahmadipour *et al.* (2020a) avaliaram a degradação de rodamina em partículas de CCTO sintetizadas por sol-gel alcançando resultados de até 52% de eficiência sob radiação UV após 40 minutos de reação. Ahmadipour *et al.* (2019) estudaram também a atividade fotocatalítica de filmes de CCTO depositados por *RF sputtering* bem como o efeito de tratamentos térmicos na degradação de rodamina sob ação de luz UV durante 4 horas. Os resultados revelam que o aumento de temperatura gerou um aumento no tamanho de grãos e na rugosidade, o que permitiu até 67,36% de degradação para filmes tratados a $600^\circ C$. Zhu *et al.* (2018) destacam em seus estudos a influência da morfologia e tamanho de cristais de CCTO no aumento da atividade fotocatalítica, no qual materiais em escala nanométrica apresentam maior eficiência (91%) em comparação a pós micrométricos (20%). Estudos desenvolvidos por Hailili corroboram e ressaltam o efeito de morfologia devido a variação na atividade fotocatalítica de acordo com o plano preferencial na morfologia do cristal de CCTO (HAILILI *et al.*, 2018, 2019).

O uso de CCTO como fotocatalisador se destaca pela capacidade do composto de produzir radicais livres para degradação ainda que sob efeito de luz visível. Kushiwaha *et al.* (2016) estudaram o uso de fotoanodos de CCTO para fotodegradação de ciprofloxacino e estriol por fotocatalise e de eritrosina por fotoeletrocatalise, ambos sob ação de luz visível. Os estudos realizados destacam a elevada densidade de fotocorrente do titanato, o que revela uma habilidade de gerar e transferir portadores de carga e consequentemente de formação de radicais livres. Os testes realizados apresentam resultados de degradação de quase 80% para

eritrosina, 65% para ciprofloxacino e 50% para estriol, valores que se mantiveram estáveis mesmo após quatro ciclos de reuso. Valores elevados de degradação de alaranjado de metila foram alcançados por Sen e Chattopadhyay (2016) através de nanocubos de CCTO produzidos por sais fundidos, os quais alcançaram 91% de rendimento em 15 horas sob ação de luz visível (SEN; CHATTOPADHYAY, 2016).

2.1.2.2 Propriedades elétricas

Primeiros estudos realizados em monocristais e cerâmicas de CCTO apresentaram elevados valores de permissividade de 10.000 em frequências de ~10Hz a 1MHz, para uma faixa de temperatura entre 100 e 600K. Em função destes valores, o CCTO apresenta propriedades dielétricas que se destacam quando comparado à materiais correlatos (SINCLAIR *et al.*, 2002). Diferentes estudos propõem a existência de mecanismos intrínsecos e extrínsecos para explicar a ocorrência de tal propriedade.

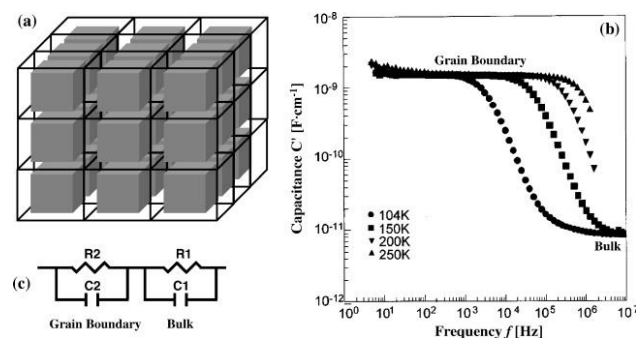
Estruturalmente, a natureza semicondutora do CCTO é associada a fenômenos de redução do titânio e cobre, bem como da oxidação de cobre. Li *et al.* (2004) sugere que fatores relacionados à estrutura dentro do grão de CCTO favorece o crescimento da constante dielétrica pela formação de regiões condutoras e isolantes dentro do cristal. Os autores sugerem que, sob aquecimento, ocorre substituição de Ti^{4+} no sítio do cobre para compensar a redução de Cu^{2+} em Cu^{1+} em temperaturas de 440°C. Porém, durante o resfriamento, a reoxidação do cobre libera cargas na banda de condução, proporcionando características condutoras no grão. Zhao *et al.* (2012) destaca a desenvolvimento de condução pela decomposição de CCTO em altas temperaturas, onde a segregação de cobre causa defeitos de cargas negativas na rede, as quais seriam compensadas pela substituição de Ti^{4+} nos sítios Cu^{2+} , formando defeitos doadores cujo a carga residual positiva tende a ser compensada pela mudança na valência dos íons. Dessa forma, a transferência de cargas entre os sítios de titânio e cobre produz uma mobilidade de cargas e comportamento semicondutor do tipo n (ZHAO; LIU; MA, 2012).

A presença de regiões isolantes nos cristais de CCTO é associada a presença de defeitos cristalinos, como vacâncias de oxigênio e defeitos planares. Whangbo e Subramanian (2006) propuseram um modelo de defeitos planos onde a geminação paralela dos planos (100), (010) e (001) apresentam uma condutividade elétrica consideravelmente inferior ao bulk. Segundo os autores, a mobilidade de cargas é reduzida em regiões de desordem estrutural onde há a presença de íons Cu^{2+} , Ti^{4+} , vacâncias de oxigênio, além de defeitos planares que geram uma

distância maior entre os vizinhos Cu^{2+} - Cu^{2+} . A combinação de regiões semicondutoras e isolantes no cristal de CCTO se correlaciona a um sistema capacitivo produzindo elevadas constantes dielétricas. Outros estudos estruturais reportam ainda que tensões na rede cristalina, nas ligações Ti-O, aumentam a polarizabilidade do octaedro de TiO_6 e a constante dielétrica do material (SUBRAMANIAN *et al.*, 2000).

Estudos microestruturais revelaram que além dos fatores intrínsecos anteriormente citados, fatores extrínsecos contribuem significativamente para este comportamento dielétrico. Entre os diferentes mecanismos extrínsecos que foram propostos com vista a esclarecer a formação da elevada permissividade, o mais aceito é o modelo IBLC (*internal barrier layer capacitor*). Neste se sugere que a microestrutura do CCTO apresenta grãos semicondutores e contornos isolantes que atuam como microcapacitores (Figura 3). Esta microestrutura seria formada devido a uma não estequiometria do oxigênio que gera grãos semicondutores, e por uma reoxidação limitada nas regiões limítrofes dos grãos a qual torna os contornos isolantes. Alternativamente, uma fase secundária eletricamente isolante nas fronteiras de grão pode contribuir para altos valores de permissividade independentes de temperatura (SCHMIDT *et al.*, 2012; SINCLAIR *et al.*, 2002).

Figura 3 – Esquema do sistema de capacitores a partir da microestrutura de CCTO pelo modelo IBLC.



Fonte: Schmidt *et al.* (2012).

Uma vez que a microestrutura é determinante nas propriedades do CCTO, as variáveis de processamento cerâmico e sinterização têm consequências significativas. Simples parâmetros como por exemplo a espessura da amostra apresentam influência, conforme apresentado por Abu *et al.* (2019) que em estudo recente identificou que a espessura está associada a uma difusão heterogênea do oxigênio e dos cátions na cerâmica. Ademais, a presença de fases de CuO na microestrutura ocasiona um crescimento anormal de grãos, e

devido a menor influência do contorno de grãos, este crescimento gera valores elevados de constante dielétrica (SHAOHUA; CONG; YONG, 2009).

Atmosferas deficientes em oxigênio favorecem a formação de vacâncias de oxigênio e cátions de baixa valência na estrutura do CCTO, aumentando a condutividade nos grãos (LUO *et al.*, 2018). Além disto, em atmosferas ricas em oxigênio, os defeitos são compensados na região dos limites de grãos, reduzindo a condutividade, a não-linearidade das propriedades elétricas e aumentando a resistividade. Yu *et al.* observaram que maiores concentrações de O₂ influenciam na valência dos elementos e geram menor permissividade e maior resistência elétrica, o que pode estar relacionado à influência da pressão parcial de O₂ no controle dos mecanismos de densificação e crescimento de grãos (FELIX *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2012). Qiu *et al.* (2017) ressaltam ainda que o aumento de vacância de oxigênios ocorre como um efeito do aumento da temperatura, o que contribui ainda na polarização de dipolos.

Muitos estudos dedicam-se ainda à dopagem de cerâmicas de CCTO com o objetivo de produzir modificações estruturais, como o aumento do número de vacâncias, ou ainda alterações microestruturais como o aumento do tamanho de grãos. Tais efeitos são notados pelo uso de diferentes metais, como Zn, Al, Co, Ba, além de terras raras como o La³⁺ (CHENG *et al.*, 2019; SAHU; CHOUDHARY, 2019; WANG *et al.*, 2018b). Xu *et al.* (2019a) identificaram que a dopagem de Zn e Al reduziu a perda dielétrica do CCTO para 0,02 aproximadamente. Boonlakhorn *et al.* (2019) identificou um aumento no tamanho de grãos de cerâmicas dopadas com Ni²⁺, além de uma melhora das propriedades dielétricas e não-ôhmicas, com redução significativa da perda dielétrica. Xu *et al.* (2019b), estudando a influência de Co, identificaram igualmente uma redução da perda dielétrica, além de uma maior não linearidade em menores concentrações do dopante devido ao menor número de vacâncias criadas.

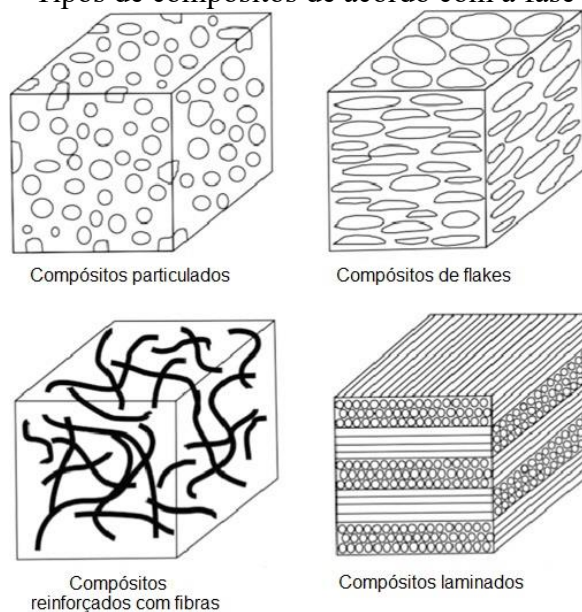
Devido estas e outras propriedades o CCTO apresenta uma potencial gama de aplicações, sendo considerado uma cerâmica multifuncional. Desde que os primeiros trabalhos reportaram a constante dielétrica gigante, muitos estudos se desenvolveram com o objetivo aplicá-lo como capacitores para armazenamento de energia (KULAWIK; SZWAGIERCZAK; SYNKIEWICZ, 2013; LÖHNERT *et al.*, 2015; PANDEY *et al.*, 2013). Outras pesquisas se dedicaram ao estudo de dispositivos eletro-eletrônicos, como varistores, sensores, eletrodos, entre outros (CATALANO *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2010; RAMÍREZ *et al.*, 2006; YANG; SHEN; FANG, 2005). Na última década, estudos explorando novas possibilidades de aplicações sugeriram o uso do CCTO para fabricação de diodos emissores de luz, pigmentos especiais, entre outros (MAITY *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2020). Apesar de

apresentar resultados satisfatórios, intenta-se ainda aprimorar o desempenho do CCTO superando algumas limitações, como sua considerável perda dielétrica (LI *et al.*, 2017). Para tanto, técnicas como a dopagem, produção de filmes finos, novos métodos de sinterização e síntese têm sido propostos com o objetivo de obter uma cerâmica com as características desejadas (AHMADIPOUR; AIN; AHMAD, 2016; BOONTUM *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2018; NATKAE0 *et al.*, 2018; PAL *et al.*, 2018).

2.1.3 Compósitos de CCTO

Recentemente há um interesse progressivo no uso de CCTO para fabricação de compósitos como uma proposta à otimização de sua performance nas diversas aplicações mencionadas. Compósitos são materiais com a presença de uma ou mais fases, as quais contribuem de forma sinérgica nas propriedades finais apresentadas (CALLISTER, 2008). Comumente, compósitos são formados por uma fase majoritária denominada matriz, a qual se pretende aprimorar pela inserção de novas fases. Estas fases adicionais são chamadas de carga ou reforço, sendo o último caso utilizado quando há um interesse em melhorar as propriedades mecânicas do conjunto. Conforme a fase adicional os compósitos são divididos em diferentes tipos conforme apresentado na Figura 4 (CHEN *et al.* 2016). O uso de CCTO em compósitos ocorre pelo emprego deste como carga ou como matriz, e pela fabricação de compósitos na forma de pós e de *bulks*.

Figura 4 – Tipos de compósitos de acordo com a fase adicional.



Fonte: Chen *et al.* (2016)

Diferentes pesquisas se dedicaram a fabricação de compósitos de CCTO com cargas de CaTiO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , BaTiO_3 , $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$, ZnO e outros (AFINDI ZAMAN *et al.*, 2017; AHMADIPOUR *et al.*, 2018; HAQUE *et al.*, 2020; KHARE *et al.*, 2016; MALEKI SHAHRAKI *et al.*, 2019; TALEBINEZHAD *et al.*, 2017). Alguns destes relatam não apenas o ganho em propriedades elétricas, ópticas e sensoras, como trazem ainda novas aplicações. Qu *et al.* (2020b) identificaram a ocorrência de permissividade e permeabilidade em valores negativos, o que permitiria suas aplicações em tecnologias wireless, antenas, blindagem eletromagnética, guias de onda, lentes perfeitas, entre outras. A combinação de CCTO e hexaferritas de bário na forma de pós, proposta por Mohamed e colaboradores (2019) resultou ainda em compósitos com capacidade de absorção de microondas e barreiras de interferência eletromagnética a qual apresenta um máximo de proteção em 41,8 dB, valor acima do mínimo necessário para aplicações comerciais (20 dB). Outro exemplo se trata da adição de cargas de vidro $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em CCTO, onde se observou que a adição de vidro causa modificações na frequência e largura das bandas de ressonância do compósito, gerando propriedades de interesse para aplicações como antenas ressoadoras dielétricas para uso em bandas largas (AB RAHMAN *et al.*, 2020).

O uso de CCTO como carga em matriz polimérica igualmente têm sido reportado em diferentes combinações, como epóxi, fluoreto de polivinilideno (PVDF), polidimetilsiloxano (PDMS), politetrafluoretileno (PTFE), silicone e poli álcool vinílico (PVA) (GRAÇA *et al.*, 2018; KARIM *et al.*, 2019; RAMAJO *et al.*, 2008; THOMAS *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2017). Wan *et al.* (2018) produziram compósitos de CCTO e poliuretano com excelentes propriedades dielétricas e incorporação de até 40% de CCTO sem que houvesse perda significativa de flexibilidade do polímero (WAN *et al.*, 2018). Estudo similar foi apresentado por Mu *et al.* (2018) pela combinação de CCTO e polidimetilsiloxano (PDMS), onde a combinação exibiu excelente efeito piezocapacitivo com possibilidades de aplicação em sensores flexíveis de movimento. Chhetry *et al.* (2020) propuseram a adição de CCTO em esponjas flexíveis de poliuretano o que proporcionou o desenvolvimento de habilidades de sensoriamento de tensão com elevada sensibilidade, com possíveis aplicações em roupas inteligentes (CHHETRY *et al.*, 2020). Yang *et al.* (2015) conseguiram desenvolver sensores flexíveis com habilidades de recuperação de danos (autocura) pelo uso de partículas de CCTO modificadas superficialmente e embebidas em uma matriz polimérica híbrida de MDPF e TDF.

A associação de uma terceira fase têm apresentado vantagens conforme pesquisas realizadas recentemente. Compósitos tricomponentes foram apresentados por Chi *et al.* (2018)

os quais estudaram compósitos de PVDF com estruturas *core-shell* CCTO/Al₂O₃. Os autores observaram que a adição de CCTO ao sistema ocasionou um aumento na força de ruptura elétrica bem como na densidade de corrente, características de materiais com elevada capacidade de armazenamento de energia. Feng *et al.* (2013) obtiveram boas propriedades dielétricas e térmicas de filmes tricomponentes de CCTO e poliarileno com adição de nanotubos de carbono multicamadas. Wan *et al.* (2018) comprovaram a significativa contribuição da adição de grafeno ao CCTO como cargas em filmes de PVDF para obtenção de elevadas densidades de armazenamento de energia.

Materiais à base de carbono são outra fase associada ao CCTO para a produção de compósitos. Wu *et al.* (2018) utilizaram nanotubos de carbono e negro de fumo para obtenção de uma rede tridimensional com mecanismo de condução semelhante ao de metais e valores de permissividade negativa (WU *et al.*, 2018). Qu *et al.* (2019) observaram em compósitos na forma de *bulk* de CCTO/grafeno, valores de permissividade negativa do tipo plasma e do tipo dipolo, os quais potencializam sua aplicação em blindagem eletromagnética (QU *et al.*, 2019). Mais recentemente, em estudo usando metacompositos de CCTO com nanotubos de carbono e negro de fumo, Qu *et al.* (2020a) sugeriram que a permissividade negativa obtida pode ser explicada através do modelo de movimento harmônico simples tipo pêndulo (SHM). Ahmadipour *et al.* (2020b) estudaram as propriedades dielétricas e mecânicas de compósitos de CCTO e nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT) com adições de até 0,2% de nanotubos. Os autores obtiveram constantes de elétricas de até 27.768 com perda dielétrica de 0,52 (AHMADIPOUR *et al.*, 2020)(AHMADIPOUR *et al.*, 2020)(AHMADIPOUR *et al.*, 2020). Kawrani *et al.* (2020) observaram que o uso de óxido de grafeno (OG) em CCTO gera ainda uma segregação de cobre ocasionados pela redução de (OG). O conjunto apresentou propriedades eletroquímicas satisfatórias, com aumento de até 50% de produção de H₂ pela adição de OG.

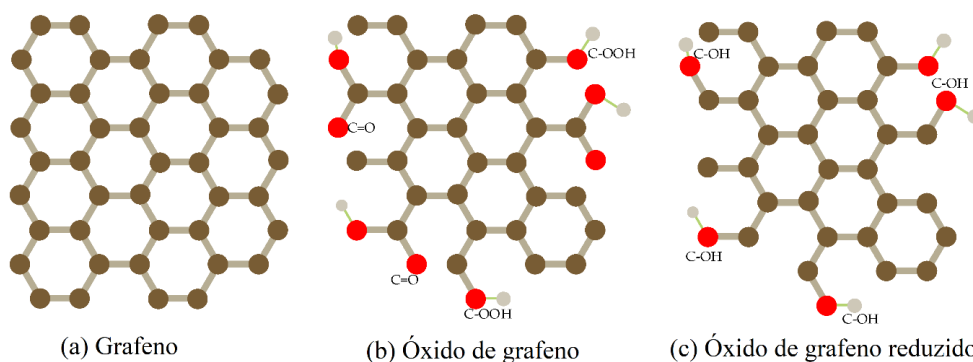
2.2 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Os materiais carbonosos podem ser divididos em grupos baseado na dimensionalidade da estrutura de carbono apresentada, podendo ser o grupo dos nanotubos (1D), do grafeno (2D) e fulerenos (3D). A também chamada “família do grafeno” apresenta uma variedade de materiais onde a unidade estrutural é formada pela folha de grafeno, estrutura fundamental na qual os carbonos estão ligados entre si por ligações covalentes sp² e em ordenamento hexagonal ao longo de um plano. O grafeno, material que nomeia a família, constitui-se de

uma única camada de grafeno cujas dimensões laterais podem se estender à macroescala. Entre os diversos materiais que completam o respectivo grupo, podemos destacar as nanoplaquetas de grafite, grafite esfoliada, nanofitas de grafeno, pontos quânticos de grafeno, grafeno modificado quimicamente, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, entre outros derivados dos mesmos (BIANCO *et al.*, 2013). Destes, observa-se um interesse crescente na aplicação de óxido de grafeno reduzido devido a escalabilidade de produção do composto quando comparado ao grafeno convencional (ROWLEY-NEALE *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2011).

Conceitualmente, o óxido de grafeno reduzido (OGR) é um material carbonoso formado por uma estrutura similar à do grafeno com a presença de uma quantidade significativa de oxigênio o que justificaria o termo óxido utilizado para nomenclatura. A proporção C:O pode variar entre 2 e 3 dependendo do grau de oxidação e redução da folha de grafeno nos processos de síntese de OGR (PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017; ROWLEY-NEALE *et al.*, 2018). Além disso, pode ocorrer a presença de grupos funcionais, a exemplo da estrutura apresentada na Figura 5, e defeitos ao longo da estrutura de carbono, de forma que o composto apresenta uma variação nas propriedades quando comparado a folha de grafeno propriamente dita. A presença de defeitos reduz a condutividade térmica e elétrica, além da resistência mecânica. Contudo, a presença de grupos funcionais pode fornecer a folha de OGR propriedades não observadas no grafeno, como alta reatividade e solubilidade possibilitando sua aplicação em novas linhas de pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias (PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017; PEI; CHENG, 2012a).

Figura 5 – Estrutura do (a) grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.

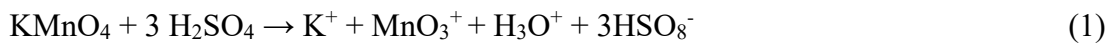


Fonte:MA *et al.*, (2018b)

A síntese de óxido de grafeno reduzido se baseia em dois processos básicos de oxidação para obtenção de óxido de grafeno (OG), e redução onde os grupos funcionais e oxigênio são

parcialmente removidos como esquematizado na Figura 5. Apesar do interesse recente, os primeiros relatos da síntese de óxido de grafeno partem de 1859 quando Brodie usando uma mistura de grafite, ácido nítrico e clorato de potássio obteve um composto grafítico com maior massa molecular e solúvel em água, denominando-o ácido grafítico, e após tratamento térmico a 220°C chamou de óxido carbônico (DREYER *et al.*, 2010). Anos depois, diferentes metodologias de oxidação e redução foram desenvolvidas para produção do que ficou conhecido como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

O principal método de oxidação utilizado em pesquisas até os dias de hoje foi desenvolvido por Hummers e Offeman em 1958, os quais utilizaram uma mistura de grafite, permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), a qual não produz gases tóxicos como a metodologia proposta anteriormente por Brodie e outros pesquisadores (CHEN *et al.*, 2013). O princípio do método é a obtenção de heptóxido dimanganes (Mn₂O₇) conforme as reações das equações 1 e 2.



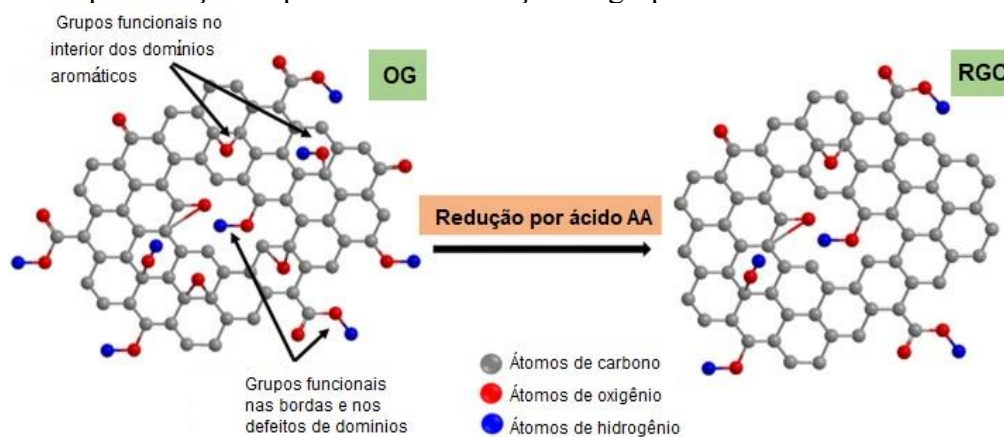
Este composto é um agente oxidante consideravelmente mais forte e eficaz que o permanganato uma vez que apresenta oxidação seletiva nas ligações duplas dos anéis aromáticos (DREYER *et al.*, 2010). Assim, durante a reação, ocorre a quebra da estrutura de anéis do grafite produzindo defeitos intrínsecos, como bordas e deformações, e defeitos extrínsecos, como grupos funcionais fixados à estrutura grafítica por carbonos com ligações livres. Os grupos funcionais são ricos em oxigênio e se encontram dispersos tanto no plano basal, a exemplo de hidroxilas e grupos epóxi, quanto nas bordas da folha de grafite, como grupos carboxílicos e carbonílicos (DISSANAYAKE; CIFUENTES; HUMPHREY, 2018; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; ROWLEY-NEALE *et al.*, 2018)

Sucessivas modificações na síntese de Hummers foram propostas com o objetivo de melhorar as características do produto final, seja pelo aumento da oxidação ou por uma maior exfoliação. O produto do processo de oxidação do grafite proposta por Hummers tem sido chamado de óxido de grafite, e apenas após esfoliação o produto se identifica por óxido de grafeno (LIU *et al.*, 2011). Para tanto, a adição de água e processos de agitação e sonicação podem ser utilizados. O óxido de grafeno (OG) é um composto de coloração marrom, que se dispersa facilmente em água, sendo utilizado para a obtenção do óxido de grafeno reduzido através de processos de redução. Conforme realizado por Brodie, tratamentos térmicos eram

aplicados para redução da folha de óxido de grafeno, sendo um procedimento utilizado ainda hoje. Além desta técnica, as folhas de OG podem ser reduzidas por métodos eletroquímicos, químicos, fotoquímicos e microondas (CHUA; PUMERA, 2014; SHAO *et al.*, 2010; STROYUK *et al.*, 2012; VOIRY *et al.*, 2016).

Para redução química, inicialmente utilizava-se hidrazina monohidratada como agente redutor, devido sua reatividade em água (DREYER *et al.*, 2010). Contudo, devido a periculosidade deste composto novas pesquisas propõem o uso de substâncias alternativas, sendo o principal utilizado o ácido L-ascórbico (vitamina C) (PEI; CHENG, 2012b). A vitamina C é um agente redutor primário utilizado em laboratórios convencionalmente, e em reação com OG atua na remoção de grupos hidroxila e epóxi do plano basal, e de grupos carbonila nas bordas, como representado na Figura 6 (SILVA; HUANG; YOSHIMURA, 2018).

Figura 6 - Representação esquemática da remoção de grupos funcionais no óxido de grafeno.



Fonte:Silva, Huang e Yoshimura (2018).

Como resultado da recuperação da estrutura gráfica após a redução, as folhas de OGR apresentam significativa resistência mecânica que, quando em monocamadas, apresenta um módulo de Young de aproximadamente 250 ± 150 TPa (SMITH *et al.*, 2019). Devido a isto OGR tem sido utilizado como reforço em compósitos poliméricos, cerâmicos e metálicos (BARADARAN *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015; LÓH *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2010). Em estudo sobre o uso de OGR em cimentos Portland, Gholampour *et al.* (2019) destacam que existe uma proporção ideal entre a presença de grupos funcionais e defeitos na estrutura para que haja um melhor desempenho mecânico. Mehrali *et al* (2014) comprovaram a eficiência de OGR no aumento da dureza e do módulo elástico de silicato de cálcio (CaSiO_3) utilizado em reparação de ossos e outras aplicações na área de biomateriais.

Devido sua capacidade de permitir o crescimento celular quando em contato com células do organismo, seu uso no tratamento de traumas e doenças no corpo humano tem sido investigado. Exemplos são estudos em regeneração neural e de músculos, cicatrização de feridas, terapia fototermal e liberação controlada de medicação (DONG; MA; GUO, 2020; LEE; YOOK, 2019; MIAO *et al.*, 2013; REDDY *et al.*, 2018; SHENG *et al.*, 2013). Recentemente, Choe *et al.* (2019) relataram resultados positivos quanto ao uso de OGR e alginato para encapsulamento de células tronco mesenquimais e o uso destas partículas no tratamento de células teciduais do coração, degeneradas após infarto no miocárdio. Os autores afirmam que tal tratamento torna-se possível devido a característica antioxidante do OGR. Relata-se também a possibilidade de sua aplicação em biônica, pelo estabelecimento de uma interface e estímulos nos nervos (THOMPSON; MURRAY; WALLACE, 2015).

Muito se fala ainda na produção de tecidos de alta condutividade e sensoriamento, os quais podem ser aplicados como atuadores na fabricação de músculos artificiais e próteses (HWANG *et al.*, 2019). Compósitos com ORG também têm sido investigados para fabricação de dispositivos eletroeletrônicos devido a excelente condutividade elétrica da fase carbonosa. As aplicações vão desde armazenamento de energia e baterias de lítio a dispositivos de proteção eletromagnética e eletrodos flexíveis (LIANG *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2019). Outra recorrente aplicação se trata do uso de OGR em tratamento de efluentes através de processos catalíticos, especialmente em fotocatalise onde são utilizados como aceptores de elétrons, evitando a recombinação de pares elétron-buraco e aumentando a eficiência de degradação de corantes e antibióticos, ou ainda em fotocatalise para produção de hidrogênio (NGUYEN; JUANG, 2019; RIVERO *et al.*, 2019; SOLTANI; TAYYEBI; LEE, 2019).

2.3 COLD SINTERING

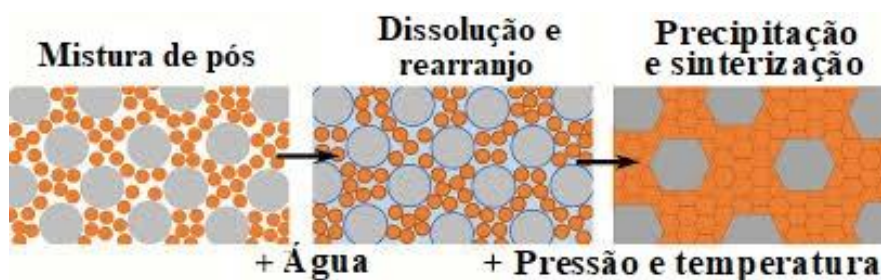
A técnica “*cold sintering*” desenvolvida na Universidade da Pensilvânia pelo professor Clive Randall é um processo inspirado em processos geológicos de formação de rochas onde a densificação em condições amenas é alcançada através de um meio aquoso (BOUVILLE; STUDART, 2017). A nomenclatura da técnica se deve às baixas temperaturas de trabalho aplicadas para obtenção de cerâmicas densas, que se encontram normalmente abaixo de 350°C (GUO *et al.*, 2016). O *cold sintering* (CS) trata-se de um processo de sinterização com base em princípios de dissolução e precipitação, onde as partículas cerâmicas são envolvidas em um meio aquoso e submetidas a baixas temperaturas (abaixo de 350°C) e elevadas

pressões, normalmente próximas a 500MPa. Para tanto, pós cerâmicos são homogeneizados em uma solução aquosa, normalmente água, e a pasta formada é vertida em um molde hermeticamente selado. Esta pasta será então prensada sob centenas de MPa e aquecida de forma a reduzir o solvente e promover a supersaturação do líquido (GUO *et al.*, 2019). Ndayishimiye *et al.* (2020) estudaram a diferença entre CS com técnicas hidrotermais em função do ambiente de sinterização, onde no hidrotermal a cerâmica está em contato com uma fase líquida e selada por um polímero submetido à temperatura e pressão (sistema fechado), enquanto no CS e *cool-spark plasma sintering*, não se necessita selamento (sistema aberto), sendo estes explorados recentemente (BANG *et al.*, 2020).

A sinterização por *cold sintering* se divide em seis etapas (a-e), podendo ocorrer o acréscimo de um pós-tratamento térmico (f) (BIESUZ *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2019). Estas etapas e seus respectivos arranjos de partículas estão ilustrados na Figura 7.

- a. Dissolução e recristalização
- b. Rearranjo de partículas
- c. Dissolução de partículas
- d. Evaporação do solvente
- e. Precipitação da solução supersaturada
- f. Sinterização por transporte de massa e mudança de forma de grãos

Figura 7 – Etapas de *cold sintering*.



Fonte: Wang *et al.* (2018a).

Segundo Biesuz *et al.* (2020), a primeira etapa ocorre em processos com elevada quantidade de líquido, que ultrapassa a porosidade entre partículas. Neste caso, uma vez que as partículas estão envolvidas por líquido, quando a pressão é aplicada durante a prensagem uniaxial, as partículas são comprimidas isostaticamente dentro do molde aumentando a solubilidade das partículas no solvente e ocorre a maturação de Oswald. Deste modo,

partículas se dissociam no líquido transiente se depositando nos poros interiores ou na superfície das demais partículas. Nakaya *et al.* (2019) ressaltam que os gradientes de tensão produzidos durante a compressão uniaxial geram também diferentes níveis de solubilidade e difusão do soluto, o que favorece a cinética de densificação e crescimento de grãos pela influência de processos de não-equilíbrio como a difusoforese (NAKAYA *et al.*, 2019)(NAKAYA *et al.*, 2019). Recente estudo desenvolvido por Bang *et al.* (2020) relata a possibilidade de obtenção de cerâmicas densas a partir de pressões abaixo de 50 MPa, observando-se em alguns casos a ocorrência de distribuição de pressão e crescimento de grãos não homogêneos em cerâmicas de ZnO.

A dissolução das partículas pode ocorrer de forma congruente quando estas permanecem com sua estequiometria inalterada durante o processo, ou de modo incongruente quando pode ocorrer a formação de segundas fases durante a dissolução (MA *et al.*, 2019). Quanto mais íons participarem da composição da cerâmica bem como quanto mais solúveis forem estes, maior a possibilidade de formar uma dissolução incongruente (NAKAYA; IWASAKI; RANDALL, 2020). Nakaya *et al.* (2020) destacam ainda que a solução supersaturada em alguns sistemas cerâmicos não cristaliza em velocidade suficiente, levando a formação de regiões amorfas entre grãos. Além disso elevadas taxas de evaporação podem contribuir para a formação de fases amorfas na região de contornos de grão.

A microestrutura de materiais sinterizados por *cold sintering* apresenta algumas particularidades. Em determinados casos, para cerâmicas produzidas por CS os grãos apresentam um formato arredondado de dimensões semelhantes ao pó de partida utilizado para a sinterização (MA *et al.*, 2018a; SERRANO *et al.*, 2020). Este fato pode estar associado a um limitado crescimento de grão, pois, como observado em diversos estudos, o CS produz cerâmicas com uma microestrutura de grãos finos (GUO *et al.*, 2017a; MEDRI *et al.*, 2019). Contudo, estudos mostram que o pós tratamento térmico pode auxiliar o processo de crescimento de grão, levando a formação de uma microestrutura de grãos poligonais e de maiores dimensões (JING *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018a). Além disso, conforme mencionado anteriormente, o uso de CS pode levar a formação de uma fase amorfa que separa os grãos, a qual se forma dependendo dos parâmetros de sinterização, em especial a taxa de resfriamento (GUO *et al.*, 2017b). O tipo de dissolução também influencia a formação de uma fase amorfa, sendo dissoluções não congruentes facilitadoras da formação de fase amorfa. Neste caso, o tipo de solução utilizada pode influenciar na formação de fase amorfa e conseqüentemente na microestrutura final, conforme observado por Tsuji *et al.* (2020). Neste estudo o autor utiliza NaOH e KOH como fluxos para sinterização, o que ocasionou a não formação de fase amorfa

na região de contornos de grãos, eliminando a necessidade de pós tratamento térmico(TSUJI *et al.*, 2020)(TSUJI *et al.*, 2020)(TSUJI *et al.*, 2020).

Al-Hidary *et al.* (2019) obteve cerâmicas densas e puras de PbO_2 , composto até pouco tempo considerado não-sintetizável devido sua baixa temperatura de decomposição, alcançando valores de quase 90% de densidade relativa. Kang *et al.* (2019) realizaram um estudo do processo de *cold sintering* para ZnO , no qual foi identificada a dependência do processo de densificação quanto a temperatura, percentual inicial e tipo de solvente. Huang *et al.* (2019) estudaram a fabricação de *bulks* de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}$, material tipo perovskita, utilizando pressões de até 550MPa e 180°C. Neste estudo foi observado que o material em questão tende a formar uma fase amorfa, sendo necessários tratamentos térmicos subsequentes para cristalização da fase vítrea e aumento da densidade de 74% para até 99% quando utilizada temperatura de 900°C. Ma *et al.* (2019) estudaram a influência do teor de água inicial na sinterização de perovskitas $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) a fim de caracterizar seu desempenho como piezoelétricos. Neste estudo identificaram que a partir de 10% de água ocorre a formação da fase $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Os autores sugerem que a ocorrência desta fase se dê em função da diferença de solubilidade em água dos íons K^+ e Na^+ , sendo o primeiro significativamente maior devido a menor força iônica.

Seo *et al.* (2018) utilizaram a técnica CS para fabricação de cátodos de LiFePO_4 e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ com nanofibras de carbono (CNF). Neste estudo, foi observado a formação de anéis de carbono ocasionados normalmente por condições de pressão e temperatura da ordem de 10GP e 2000°C, sendo observado em técnicas como *spark plasma sintering* e *hydrogen plasma post treatment*. Compósitos $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5 - x\text{CNF}$ foram preparados por sinterização a frio e suas propriedades elétricas foram analisadas. Sobre a influência dos CNFs, Heidary *et al.* (2018) observaram seu efeito nas densidades. A condutividade elétrica para resposta catódica mostra um aumento da mobilidade de cargas e um aumento da capacidade gravimétrica dos compósitos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar compósitos cerâmicos avançados de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /óxido de grafeno reduzido para estudo da sua microestrutura e correlação com as propriedades ópticas e (di)elétricas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1 Compósitos na forma de pós

- Sintetizar pós cerâmicos de CCTO usando reação em estado sólido;
- Sinterizar nanopartículas de óxido de grafeno (OGR) reduzido pelo método de Hummers modificado;
- Preparar pós de compósitos cerâmicos CCTO/OGR (com 0, 1, 2, 5, 10 e 20% de OGR em massa) na forma de pós e caracterizar sua estrutura a curto, médio e longo alcance com técnicas apropriadas;
- Estudar a resposta óptica (fotoluminescência e fotocatalítica) dos compósitos cerâmicos CCTO/OGR na forma de pós, correlacionando as propriedades com a estrutura e com o teor de óxido de grafeno adicionado.

3.2.2 Compósitos na forma de *bulks*

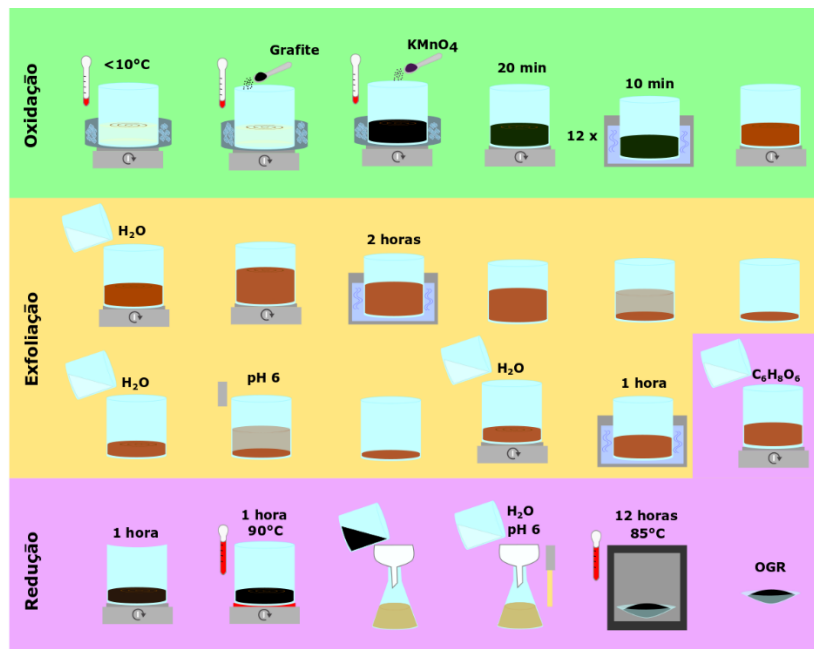
- Sinterizar compósitos cerâmicos CCTO/OGR na forma *bulks* por sinterização convencional e por *cold sintering*, e caracterizar a microestrutura determinando o efeito do OGR no processo de sinterização;
- Analisar a resposta elétrica dos compósitos cerâmicos de CCTO/OGR na forma de *bulk* discutindo a influência do método de sinterização, o efeito do teor de OGR e correlacionar a resposta com a microestrutura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

A síntese de óxido de grafeno reduzido foi realizada pelo método de Hummers modificado conforme a Figura 8, utilizando como base a síntese desenvolvida por Abdolhosseinzadeh *et al.* (2015) (ABDOLHOSSEINZADEH; ASGHARZADEH; KIM, 2015). Para obtenção do óxido de grafeno, 5 g de grafite foram adicionados a 250 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) sob agitação em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 15 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) lentamente em temperaturas abaixo de $10^\circ C$ para oxidação do grafite. Ao fim desta etapa, a mistura permaneceu em agitação por 20 minutos, sendo levada para agitação em banho ultrassônico por 10 minutos. Este processo de agitação foi repetido por 12 vezes. Ao fim, 500 ml de água deionizada foram adicionados lentamente em agitação e ao fim a mistura retornou para o banho ultrassônico onde permaneceu por 2 horas em temperatura ambiente. Lavagens sucessivas por decantação foram realizadas até que o pH fosse ajustado entre 5 e 6. Ao fim do processo foi obtido OG.

Figura 8 – Fluxograma de síntese de OGR pelo método de Hummers modificado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

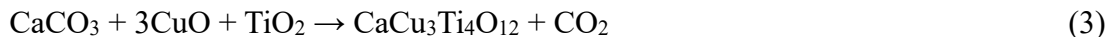
O processo de redução do OG obtido foi executado por rota química utilizando ácido ascórbico (vitamina C) como agente redutor. Para tanto, a solução contendo OG foi agitada

em banho ultrassônico por 1 hora. 100 g de ácido ascórbico foram dissolvidos em 500 ml de água deionizada até que a mistura se tornasse límpida. Sob agitação magnética, a solução de ácido ascórbico foi adicionada à solução contendo OG, e a mistura foi deixada em agitação por 1 hora em temperatura ambiente. Em seguida o sistema foi aquecido até 95°C, temperatura na qual permaneceu em agitação por mais 1 hora. Ao fim do processo, o material obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até que fosse alcançado pH em cerca de 6. O material filtrado foi deixado em estufa a 85°C por 12 horas, obtendo-se ao fim o OGR.

4.2 FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS NA FORMA DE PÓ

4.2.1 Síntese de CCTO por reação em estado sólido

A síntese por reação em estado sólido consiste na produção de materiais através dos reagentes precursores e de sua moagem durante longos períodos, seguida de calcinação para obtenção da fase cristalina. Para síntese do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foram utilizados como precursores CaCO_3 (99,9%; Sigma-Aldrich), TiO_2 (99,9%; Sigma-Aldrich) e CuO (99,9%; Sigma-Aldrich), em quantidades estequiométricas segundo a equação 3.



Os reagentes foram homogeneizados em meio alcoólico em moinho rotatório por 24 horas usando bolas de zircônia estabilizadas com ítria. Em seguida realizou-se a secagem, desaglomeração e calcinação a 900°C por 12 horas, conforme procedimentos conhecidos na literatura (MORENO et. al., 2020). O material obtido foi então moído novamente durante 12 horas para eliminação dos pescoços formados durante o aquecimento devido a temperatura relativamente alta utilizada na calcinação. Tal procedimento foi esquematizado na Figura 9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Mistura de CCTO e OGR

Os compósitos foram produzidos a partir de concentrações de 0, 1, 2, 5, 10 e 20% de OGR em massa. Para cada proporção, foi adicionado 20 ml de álcool isopropílico e a mistura deixada em agitação em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida a mistura foi transferida para um pote de polipropileno com bolas de zircônia estabilizada com ítria e completado o volume de álcool isopropílico para alcance de 70% do volume do pote. O sistema foi então levado para moagem rotatória por 6 horas. Ao fim, o material foi levado para estufa para evaporação do álcool, seguido de peneiramento para obtenção do pó conforme a Figura 10. Cada amostra recebeu uma nomenclatura de acordo com o padrão CCTOXOGR, onde X= 0,1,2,5,10 e 20% OGR. Assim, por exemplo, a amostra com 1% de OGR se chama CCTO1OGR.

Figura 10 – Misturas de CCTO/OGR nas diferentes proporções de 1, 2, 5, 10 e 20% (da esquerda para direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Caracterização dos compósitos na forma de pó

4.2.3.1 Difractometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X é uma das ferramentas mais conhecidas na caracterização estrutural de materiais policristalinos, sendo usualmente utilizada para determinação das fases presentes em um composto. A técnica consiste na emissão de raios X sobre a uma amostra, onde detectores apropriados irão identificar ondas (em fase) difratadas. A determinação das fases presentes se baseia na determinação dos planos cristalinos de uma estrutura cristalina através da lei de Bragg (equação 4), a qual correlaciona espaçamento

interplanar (d) e os ângulos de difração de cada plano cristalino. A partir do padrão de ângulos de difração obtidos pode-se definir os compostos existentes em cada material (CALLISTER, 2008).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Os materiais de partida e os compósitos foram caracterizados por difratometria de raios X no Laboratório de Caracterização de Materiais FEG-UNESP, em um difratômetro da marca Bruker D8 Advance, nas condições de varredura de 10° - 90° (2θ), 25mA, 40 kV, $0,02^\circ$, 0,35s e 10 rpm, utilizando um filtro de 0,6mm.

4.2.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica que mede a mudança na frequência da luz espalhada inelasticamente da amostra quando o fóton da luz incidente atinge o material e produz um fóton espalhado. Quanto mais deslocados os átomos constituintes estiverem das posições de equilíbrio, ou seja, quanto maior a vibração molecular, maior será a polarização dos átomos e conseqüentemente a intensidade dos espectros Raman. Mudanças no comprimento de onda da luz espalhada são ocasionadas pela variação da composição química das moléculas responsáveis pelo espalhamento de forma que diferentes compostos apresentam diferentes espectros Raman, sendo possível conhecer a estrutura a médio alcance de diferentes materiais, cristalinos ou não (ROSTRON; GABER; GABER, 2016).

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento da marca Renishaw modelo inVia, utilizando um laser de 532nm operado em 100mW, com varredura de 250cm^{-1} a 3000cm^{-1} , de modo a identificar as estruturas do CCTO e OGR.

4.2.3.3 Espectroscopia com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) trata-se de uma ferramenta que analisa as transições de estados de energia vibracional quantizados para obter informações sobre a estrutura molecular de substâncias diversas. Nesta, os fótons utilizam a radiação IR para excitar moléculas para um estado maior de energia, provocando vibrações nas ligações moleculares as quais ocorrem em números de onda (ou frequências). Cada ligação ou grupo funcional tem um comprimento de onda específico conhecido como

“*fingerprint*”, sendo possível determinar a presença de grupos funcionais e ligações de uma estrutura a partir do espectro formado durante a coleta de dados (CHEN *et al.*, 2015).

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada na caracterização do OGR. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro Spectrum 100 da Perkin Elmer, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) no Laboratório de Física (FEG/UNESP). Os espectros foram adquiridos na região de 4000 a 650 cm^{-1} com a realização de 16 varreduras por espectro e com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.3.4 Espectroscopia de raios X na borda de absorção

A espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (XANES) é uma técnica que usa radiação síncrotron para obter informações sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da matéria. Para tanto, um fóton é absorvido e um elétron é excitado de um estado central para um estado vazio. Para excitar um elétron em um determinado nível de núcleo, a energia do fóton deve ser igual ou superior à energia de ligação desse nível de núcleo. Isso dá origem à abertura de um novo canal de absorção quando a energia do fóton é varrida. A energia de uma borda de absorção corresponde, portanto, à energia do nível do núcleo, que é característica de cada elemento, tornando o XANES uma técnica de elemento seletivo. A forma espectral na região próxima à borda é determinada pela densidade eletrônica dos efeitos de estados e fornece principalmente informações sobre as propriedades eletrônicas e a geometria local do átomo absorvente (HENDERSON; GROOT; MOULTON, 2014).

Análises de XANES foram desenvolvidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para análise da borda K de Ti (4966eV) nos compósitos com o intuito de verificar possíveis alterações e para determinação do estado de oxidação do Ti. A análise foi realizada a partir de um modo de transmissão com uma fonte de 1,37 GeV e 250mA.

4.2.3.5 Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa

O *band gap* de materiais semicondutores pode ser definido utilizando o método desenvolvido por Tauc em 1966. O mesmo propôs que o coeficiente de absorção (α) é dependente da energia conforme a equação 5, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de fótons, B é uma constante, e E_{gap} é a energia de *band gap*. O fator γ depende do tipo de transição do semicondutor, se é indireta corresponde a 2 e se é direta equivale a $\frac{1}{2}$. Segundo

Tauc, o *band gap* pode ser determinado através da interseção de uma linha paralela à curva de absorção e o eixo x ($h\nu$) (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018).

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_{gap}) \quad (5)$$

A energia de *band gap* é normalmente determinada a partir dos dados de refletância difusa segundo a teoria de Kubelka-Munk onde o espectro de refletância pode ser transformado em seu espectro de absorção correspondente a partir da equação 6, na qual R_∞ é a refletância de uma amostra de espessura infinita, K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{R_\infty} \quad (6)$$

Esta equação é então utilizada na equação 5, obtendo-se a equação 7, usualmente utilizada para determinação do *band gap*.

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_{gap}) \quad (7)$$

Foram realizados testes por espectrofotometria UV-Vis e testes fotocatalíticos para identificar o potencial uso dos compósitos na degradação de poluentes orgânicos. As análises no UV-Vis foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando um equipamento Cary 50 Bio no modo de reflectância difusa, com varredura de 360 cm^{-1} a 830 cm^{-1} . Para análise e determinação do *band gap*, foram gerados gráficos de reflectância x comprimento de onda, bem como de $F(R)h\nu$ x eV, onde $F(R)h\nu$ é a função de Kubelka-Munk. Especificamente a partir deste último, foi calculada a energia do *band gap* traçando-se uma linha paralela à inclinação da curva sobre o eixo x(eV).

4.2.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência utiliza informações a respeito do fenômeno de emissão de radiação de um material para estudo dos estados eletrônicos e mecanismos de recombinações radiativas em materiais. No processo de fotoluminescência, quando há incidência de um feixe de irradiação com energia igual ou maior ao *band gap* do material, a absorção da energia dos fótons gera a separação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do material, portanto, ocorre o fenômeno de fotoexcitação. Neste fenômeno, os

elétrons do material transitam para estados de maior energia, retornando ao estado de equilíbrio pela emissão ou não de luz, e a energia envolvida no processo pode ser estimada pela diferença entre os estados eletrônicos (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

A caracterização à média distância dos materiais se deu pela realização de testes de fotoluminescência utilizando um espectrofotômetro da marca Ocean Optics (QE65000) e um laser de 405nm de comprimento de onda e 100 mW de potência, na UNESP-Araraquara.

4.2.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons (feixe primários) é irradiado sobre uma amostra, emitindo diferentes sinais, como elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios x, e outros. Cada um destes sinais pode, através de um detector adequado, fornecer informações diferentes a respeito da amostra. No caso de imagens obtidas através da técnica MEV, utilizam-se principalmente os elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários são formados a partir de interações inelásticas entre o feixe primário e a superfície da amostra, fornecendo informações a respeito da topografia da amostra estudada. Já os elétrons retroespalhados resultam de colisões elásticas entre o feixe irradiado e a amostra, e o espalhamento gerado possui uma relação com o tamanho atômico dos constituintes da amostra. Os elétrons retroespalhados permitem a obtenção de informações relativas à topografia e ao número atômico dos elementos constituintes (PANDOLFO, 2016).

Para caracterização morfológica dos compósitos, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Microscopia e Microanálise (FEG-UNESP) em um microscópio Zeiss Evo L15. Os pós em questão foram depositados em fita de carbono e retirado o excesso com N₂ comprimido. Posteriormente foi realizada a metalização com ouro e realizada a análise utilizando voltagem de 20kV e 15kV e diferentes ampliações. A técnica também foi utilizada para estimar as dimensões do pó através do software ImageJ.

4.2.3.8 Testes fotocatalíticos

Para os testes fotocatalíticos, foi preparada uma solução 0,7 mmol/L do corante Rodamina B (RhB), da qual uma alíquota de 10 mL foi diluída em água gerando 700 mL de solução na concentração de 10⁻⁵ mol/L. Essa solução foi deixada por 20 minutos no escuro no ultrasson, e este tempo foi chamado nos gráficos como “-20 min”. Em seguida, alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 min do início do processo de

fotocatálise, para o qual se utilizou uma lâmpada UV ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, 11W, Osram, Puritec HNS 2G7) alocada dentro de um tubo de quartzo no interior do reator, com agitação constante da suspensão e borbulhamento de ar. As alíquotas foram centrifugadas e analisadas num espectrofotômetro Lambda 1050 da Perkin Elmer®. Para análise dos resultados, foram gerados gráficos de absorvância x comprimento de onda, absorvância x tempo e coeficiente de concentração de corante x tempo. A concentração foi medida pela equação 8. A análise da cinética de degradação de Rodamina B foi determinada pela equação 9, onde C_0 é a concentração inicial, C a concentração final, t é o tempo de irradiação e k é a constante de degradação de primeira ordem.

$$C(\%) = \frac{c - c_0}{c} \times 100 \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = -kt \quad (9)$$

4.3 FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS CCTO/OGR NA FORMA DE *BULK*S

4.3.1 Síntese de CCTO por reação em estado sólido

Para a síntese de CCTO dos *bulks* por reação em estado sólido, foram utilizados os seguintes reagentes de partida: CaCO_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%), CuO (99,9%) e TiO_2 (99,9%). Os reagentes foram peneirados em peneira 360 mesh e adicionados em copo de teflon nas quantidades estequiométricas. Para auxílio na homogeneização do processo de mistura, adicionou-se ainda álcool isopropílico e dispersante (dolapix 0,2%). Foram utilizadas bolas de zircônia (1mm) para realização de moagem e mistura dos reagentes em moinho atrito durante 3 horas. O material obtido foi seco em estufa a 60°C e peneirado em peneira 325 mesh. Em seguida, a mistura foi calcinada a 900°C , peneirada e moída em moinho atritor. A suspensão de CCTO foi então seca e peneirada (325#) para obtenção do material na forma de pó.

4.3.2 Mistura de CCTO e OGR

As misturas de CCTO/OGR foram produzidas usando um moinho tipo MixerMill. Para tanto, foram adicionados CCTO e OGR nas proporções de 0, 1, 2, 5, 10 e 20% de OGR em massa. Aos pós foi ainda adicionado álcool etílico e em seguida o conjunto foi agitado durante 10 minutos para mistura das fases.

4.3.3 Sinterização das misturas CCTO/OGR

4.3.3.1 Sinterização convencional

Para fabricação de *bulks* pelo método convencional de sinterização, inicialmente às composições de CCTO/OGR foi adicionado um percentual de 7% em massa de uma solução de acetona contendo 20% de Polaroid, polímero que atua como ligante facilitando a conformação dos corpos verdes. O sistema foi homogeneizado com o auxílio de um almofariz até a evaporação da acetona e seco em estufa para remoção completa do solvente. O material obtido foi peneirado (325#) e utilizado para fabricação dos *bulks* à verde. Para tanto, utilizou-se um molde de aço de 0,8 mm de diâmetro no qual adicionou-se 0,6 g de material, sendo o sistema submetido a uma força uniaxial de 1000 kgf. Duas amostras foram preparadas para cada composição. Os corpos de prova tiveram suas dimensões e massas aferidas para determinação da densidade à verde. Em seguida, as amostras foram primeiramente aquecidas em forno tubular, sob uma taxa de aquecimento de 2°C/min até 450°C durante 1 hora para remoção de conteúdo orgânico volátil. Após o período, o sistema foi aquecido a 1100°C sob uma taxa de 3°C/min para sinterização das amostras, permanecendo nesta temperatura durante 2 horas. O resfriamento do sistema se deu sob uma taxa de 3°C/min. Durante todo o processo o sistema esteve sob atmosfera de argônio, com fluxo a 1 bar de pressão.

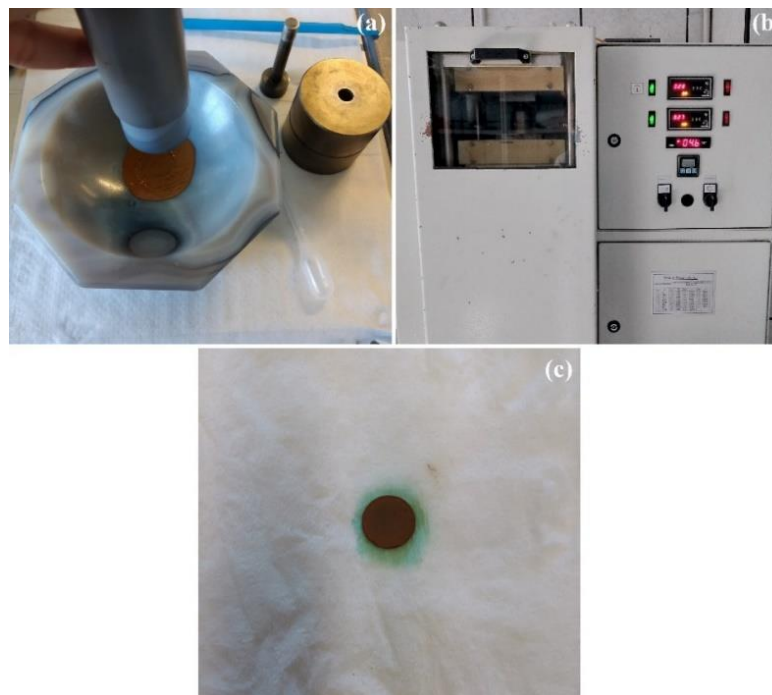
4.3.3.2 Sinterização por *cold sintering*

A sinterização dos compósitos pelo método de *cold sintering* (CS) foi realizada no Instituto de Cerâmica e Vidro de Madrid (Espanha). Uma vez que até o presente momento não foram reportados trabalhos envolvendo a produção de *bulks* de CCTO por *cold sintering* (CS), foi realizado um estudo prévio experimental para determinação das condições de sinterização de compósitos CCTO/OGR, considerando parâmetros como temperatura, tempo, concentração e quantidade de solvente. Especificamente foram exploradas as temperaturas de 180°C e 200°C e tempos de 1, 2 e 3 horas de sinterização. Em termos de meio transiente, explorou-se concentrações de 33,5 a 100% de ácido acético e quantidades de 40 a 70% de solvente. Dentre as condições estudadas, optou-se por utilizar àquelas que forneceram maiores valores de densidade aparente. Além disso, em estudo prévio foi avaliada a temperatura de

tratamento térmico, observando-se o efeito das temperaturas entre 600 e 1000°C, sendo escolhida a temperatura de 600°C uma vez que nesta já se obtém considerável cristalinidade.

Inicialmente, adicionou-se a 0,35g de cada composição, 0,21g de ácido acético puro (60% em massa do total de CCTO). O conjunto foi homogeneizado com auxílio de um almofariz conforme a Figura 11a até a obtenção de uma pasta de baixa umidade, a qual foi vertida em um molde de aço de 0,8 mm de diâmetro. O sistema foi pré-prensado sob uma pressão de aproximadamente 220 MPa durante 5 minutos, e em seguida a pressão foi elevada a 670 MPa, a qual foi mantida durante todo o processo de sinterização. Elevada a pressão, o sistema foi aquecido durante 3 horas sob temperatura de 200°C em uma prensa com aquecimento apresentada na Figura 11b. Ao fim deste período, o aquecimento foi desligado e o sistema resfriado naturalmente até temperaturas entre 80-100°C. Nesta faixa de temperatura realizou-se a retirada da amostra com auxílio de uma prensa hidráulica, obtendo-se pastilhas de acordo com a apresentada na Figura 11c. Após a sinterização por *cold sintering*, efetuou-se um tratamento térmico a 600°C durante uma hora, sob atmosfera de argônio com taxa de aquecimento a 5°C/min. Tal tratamento tem como objetivo aumentar a densificação das amostras, aprimorando os resultados do processo de sinterização.

Figura 11 – Preparação de *bulks* por *cold sintering*. (a) Humectação do pó, (b) prensagem e sinterização, (c) pastilhas obtidas após CS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.4 Caracterização dos compósitos CCTO/OGR na forma de *bulks*

4.3.4.1 Densidade aparente e relativa

A densidade aparente (D_{ap}) dos compósitos foi determinada a partir da equação 10, onde m_{seca} e $m_{submersa}$ foram aferidas com auxílio de uma balança de Arquimedes.

$$D_{ap} (g/cm^2) = \frac{m_{seca}}{m_{submersa} - m_{seca}} \quad (10)$$

Os valores de densidade aparente foram utilizados para cálculo da densidade relativa ($D_{relativa}$) obtida através da equação 11. Para o cálculo de densidade teórica (D_{teo}) dos compósitos, utilizou-se um valor ponderado a partir dos valores de 5,07 g/cm² e 1,9 g/cm² de densidade para CCTO e OGR, respectivamente.

$$D_{relativa} (\%) = \frac{D_{ap}}{D_{teo}} \times 100 \quad (11)$$

4.3.4.2 Caracterização (di)elétrica

A espectroscopia de impedância é o método utilizado para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sob a influência de corrente alternada. Este método é eficaz na determinação das propriedades de superfície, contorno de grão e do grão. A impedância de um sistema (equação 12) é resultado de contribuições da resistência real do material (Z') e de contribuições reativas relacionadas a mudança de fase, chamada de impedância imaginária (Z''). A impedância imaginária é determinada pela equação 13 onde X_L é reatância indutiva e X_C é reatância capacitiva. A análise de impedância de um sistema se faz pela curva de Z' e a frequência, e pelos diagramas de Nyquist que associam Z' e Z'' com o aumento de frequência (SINCLAIR, 1995).

$$Z = Z' + iZ'' \quad (12)$$

$$Z'' = X_L - X_C \quad (13)$$

A permissividade ou constante dielétrica (ϵ) dos materiais, real ou imaginária, pode ser determinada a partir dos dados de impedância. Para tanto, determina-se primeiramente a capacitância real (C') e imaginária (C'') conforme as equações 14 e 15, onde Z' é a impedância real e Z'' a impedância imaginária, e ω a frequência angular.

$$C' = \frac{Z''}{\omega|Z|} \quad (14)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|} \quad (15)$$

Obtidos os valores de capacitância real e imaginária, utiliza-se as equações 16 e 17 para determinação dos valores de constante dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), onde A corresponde a área do eletrodo e d é a espessura da amostra.

$$\epsilon' = \frac{C'd}{\epsilon_0 A} \quad (16)$$

$$\epsilon'' = \frac{C''d}{\epsilon_0 A} \quad (17)$$

Os valores obtidos nestas equações podem ainda serem utilizados no cálculo da perda dielétrica ($\tan\delta$) de acordo com a equação 18.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (18)$$

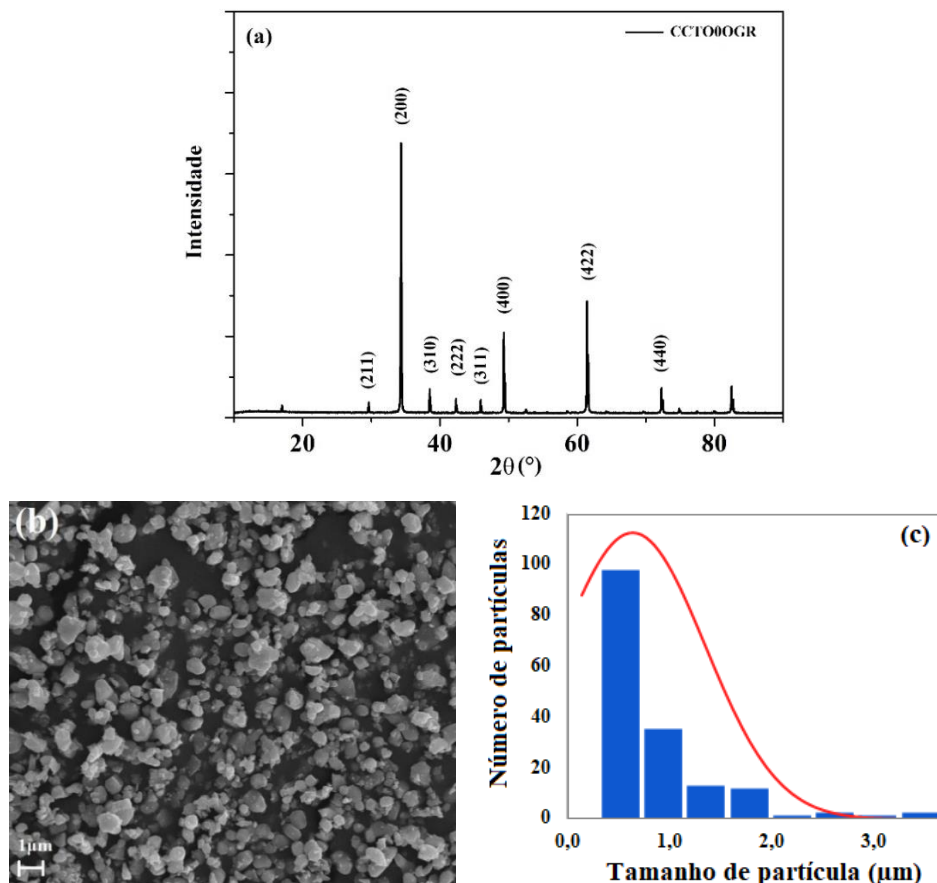
Assim, para caracterizar as propriedades elétricas dos compósitos, realizou-se a espectroscopia de impedância no Instituto de Cerâmica e Vidro de Madrid utilizando um impedancímetro Agilent 16047. Primeiramente, os *bulks* foram lixados para regularização das faces paralelas das amostras, as quais foram recobertas de prata. Os parâmetros utilizados para as análises elétricas em um circuito paralelo foram realizadas em uma faixa de frequência de 10^2 - 10^6 Hz abaixo de 0,5 V. O sistema capturou 201 pontos e foi utilizada a média de 4 pontos para a construção das curvas de impedância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CCTO

A Figura 12a apresenta o difratograma relativo à amostra de CCTO sintetizada para fabricação dos compósitos na forma de pó. Neste gráfico, observa-se a presença de picos estreitos indicando alta cristalinidade, os quais correspondem aos picos característicos da fase pura de CCTO (ICDD 01-075-2188), fase cujo os planos estão indexados na figura. Na Figura 12b, a microscopia eletrônica de varredura apresentada revela a morfologia do pó, a qual apresenta formatos irregulares, sendo estas características comuns em pós produzidos por reação em estado sólido (ROMERO *et al.*, 2010). Já na Figura 12c, o gráfico apresenta a distribuição de tamanho de partícula calculado a partir do software ImageJ. Conforme o gráfico, observa-se uma distribuição micrométrica de tamanho de partícula cujo a maior quantidade de amostra pertence a dimensões inferiores a 1 μm .

Figura 12 – (a) Difratograma, (b) microscopia eletrônica de varredura e (c) distribuição granulométrica do pó de CCTO puro.

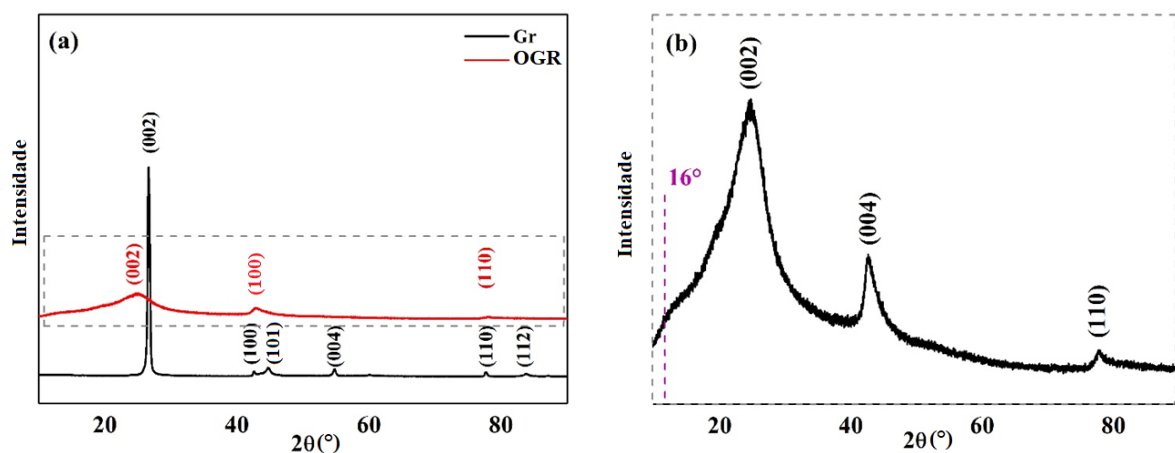


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO OGR

A Figura 13a apresenta os difratogramas do grafite utilizado para a síntese, bem como o difratograma do OGR obtido. Conforme o esperado, o grafite (Gr) apresenta picos em aproximadamente $26,55^\circ$, $42,57^\circ$, $44,83^\circ$, $54,81^\circ$, $77,57^\circ$ e $83,82^\circ$, correspondente ao material em questão (ICDD 00-25-0284). Após as alterações estruturais promovidas na síntese de OGR, observa-se no difratograma da Figura 13b picos em aproximadamente $24,76^\circ$, $42,85^\circ$ e $78,17^\circ$. O deslocamento do plano (002) em $26,55^\circ$ ($3,35\text{\AA}$) para $24,76^\circ$ ($3,59\text{\AA}$) reflete um aumento do espaçamento interlamelar entre as folhas de carbono equivalente a $1,79\text{\AA}$, o qual pode ocorrer devido a presença de grupos funcionais e existência de defeitos na estrutura do OGR. Min e Lu (2011) sugerem que o alargamento do pico em $24,76^\circ$ é ocasionado pelo empacotamento randômico das folhas de óxido de grafeno quando estas são reduzidas. Entende-se que a remoção parcial dos grupos funcionais da região interlamelar ocasiona espaçamentos variados entre as lamelas, de forma que o empacotamento apresenta distâncias irregulares e aleatórias. A alteração do perfil dos picos pelo aumento da largura a meia altura e da intensidade são ainda indicativos da redução da cristalinidade do material, um reflexo da provável geração de defeitos na estrutura de carbono sp^2 . A presença de um ombro em 16° é associada a presença de água na estrutura (GUPTA *et al.*, 2017).

Figura 13 – (a) Difratograma do grafite de partida e de OGR e (b) difratograma do OGR.

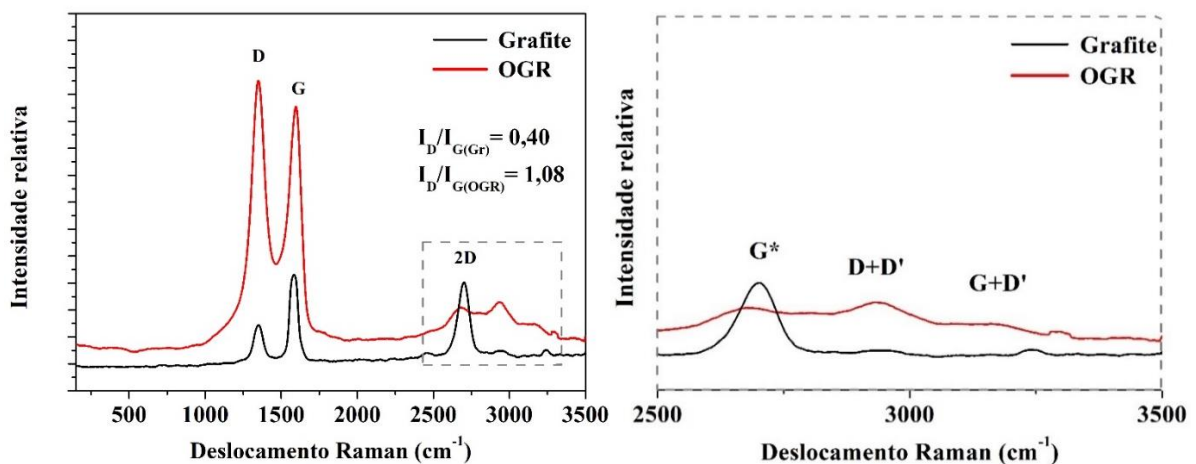


Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença de defeitos na estrutura pôde ser comprovada a partir da análise dos espectros Raman conforme apresentado na Figura 14. A presença de duas bandas em ambos os espectros é evidente, sendo estas as bandas D e G. A banda D ocorre em aproximadamente

1350 cm^{-1} , sendo relacionada a defeitos e deslocamentos na camada e nas bordas da camada de grafeno. A banda G relaciona-se à vibração no plano de átomos hibridizados sp^2 . A relação I_D/I_G é então utilizada para estimar a desordem no material de estrutura grafitica, de forma que o aumento de D em relação a G indica o aumento no número de defeitos (KANIYOOR; RAMAPRABHU, 2012; KIM *et al.*, 2019; MUZYKA *et al.*, 2018). Segundo a literatura, para OGR, o valor de I_D/I_G é aproximadamente 1,08, sendo este valor encontrado no presente trabalho (KANIYOOR; RAMAPRABHU, 2012).

Figura 14 – (a) Espectros Raman do grafite e OGR obtido e (b) das bandas G^* , $D+D'$, $G+D'$.

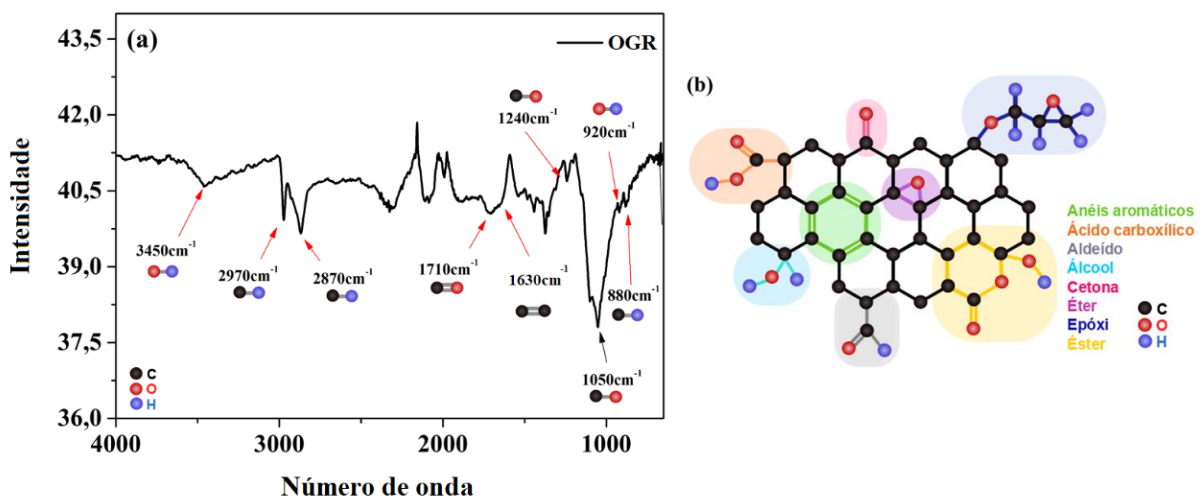


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se pela mudança nas bandas D e G, bem como pelo aumento da relação I_D/I_G , a formação de defeitos estruturais nas camadas de OGR, como resultado da formação de ligações sp^3 devido ao processo oxidativo durante a etapa inicial do método de Hummers. Na Figura 14b, além das bandas D e G, nota-se a presença de bandas entre 2500 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} , conhecidas como G^* , $D+D'$, $G+D'$. Estas bandas surgem acompanhadas supressão da banda 2D do grafite e podem ocorrer em virtude da existência de defeitos induzidos quimicamente pela quebra de ligações e inserção de grupos funcionais, através, por exemplo, do método de Hummers utilizado na síntese deste trabalho (KANIYOOR; RAMAPRABHU, 2012; KIM *et al.*, 2019). Este resultado está em acordo com as observações apresentadas anteriormente na Figura 13a, uma vez que corrobora a existência de defeitos na estrutura, os quais por sua vez reduziram a cristalinidade do OGR. Ainda a respeito de alterações na região da banda 2D, sabe-se que, quando em monocamada, esta banda exibe significativa intensidade de maneira que a perda de intensidade nesta reflete o aumento do número de camadas, sugerindo assim a ocorrência de OGR multicamadas (MUZYKA *et al.*, 2018).

O espectro de FTIR do OGR é apresentado na Figura 15. Observa-se uma banda entre 3000 e 3600 cm^{-1} de absorções características das vibrações O-H. A presença de grupos OH se faz relevante para as propriedades fotocatalíticas uma vez que se espera que os buracos produzidos sob irradiação reajam com a hidroxila formando radicais OH (MOURÃO *et al.*, 2009). Notam-se vibrações em 2970 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} corresponde a ligações C-H. Uma banda visível na região de 1710 cm^{-1} foi associada à vibração de estiramento C=O de grupo carboxílico e carbonila que estão presentes principalmente ao longo das bordas da folha, mas também no plano basal das folhas de grafeno. Ainda na Figura 15, nota-se outra banda localizada em aproximadamente 1630 cm^{-1} a qual foi atribuída à vibração de C=C aromáticos dos planos de grafeno, além de um pico em 1240 cm^{-1} atribuído à vibração de estiramento do grupo epóxi C-O-C, e uma faixa em torno de 1050-1100 cm^{-1} foi finalmente atribuída à vibração de estiramento de C-O-H (AQEEL *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2019; ROMERO *et al.*, 2018). O pico em 920 cm^{-1} pode ser associado a ligações O-H relacionadas a presença de ácido carboxílico, ou ainda, assim como a banda 880 cm^{-1} , relaciona-se a ligações C-H de carbonos fora do plano. A existência de carbonos fora do plano basal reforça a existência de defeitos estruturais no OGR (ZHEN *et al.*, 2018)

Figura 15 – (a) Espectro FTIR do OGR e (b) grupos funcionais comuns na estrutura do OGR

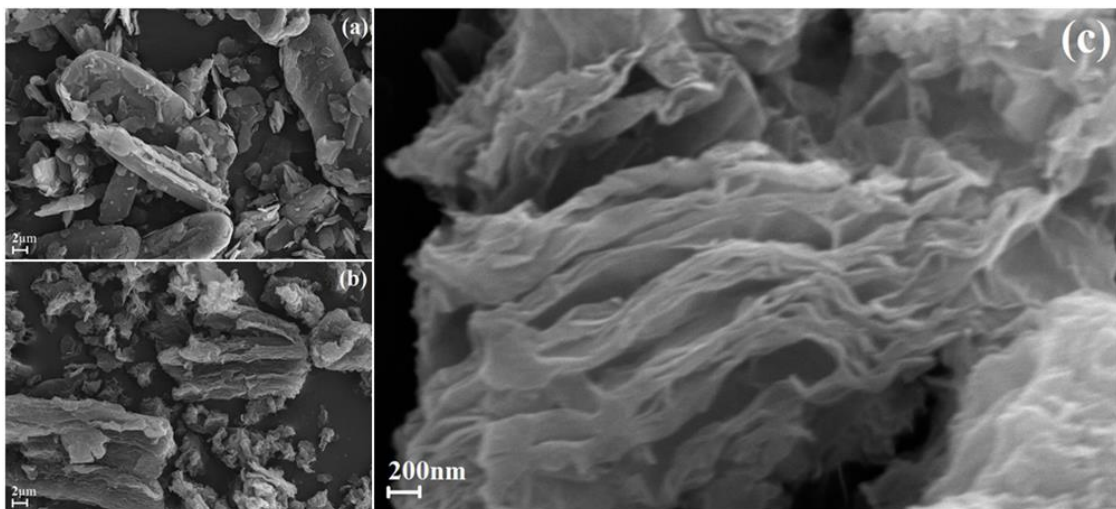


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 16a e 16b apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grafite e do OGR, respectivamente. Das micrografias pode ser inferido que o processo de exfoliação favoreceu a formação de OGR multicamadas como observado na Figura 16c conforme relatado na literatura (TRAPALIS *et al.*, 2016). Nota-se a extensiva

modificação das camadas de grafite na Figura 16a em comparação ao OGR das Figuras 16b e 16c, as quais apresentam um aspecto rugoso associado a OGR multi-camadas (MIN; LU, 2011), e ocorrendo ainda o descolamento das folhas entre si como observado na Figura 16c. Esta morfologia pode ser consequência da presença de defeitos na estrutura grafítica, devido a presença de átomos adicionais e impurezas que se posicionam fora do plano estrutural, isto porque estes defeitos provocam rugosidade nas folhas de carbono conforme observado em estudos por microscopia (BANHART; KOTAKOSKI; KRASHENINNIKOV, 2011; TIAN *et al.*, 2017). Além disso, ressalta-se que ocorre uma distribuição micrométrica da granulometria dos pós de OGR. Os resultados obtidos nestas análises sugerem que, após as sucessivas modificações realizadas no processo de síntese, foi possível a obtenção de OGR, o qual foi utilizado na composição dos compósitos de CCTO/OGR.

Figura 16– Microscopia eletrônica de varredura (a) do grafite, (b) do OGR com 5000x e (c) com 50000x de amplificação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

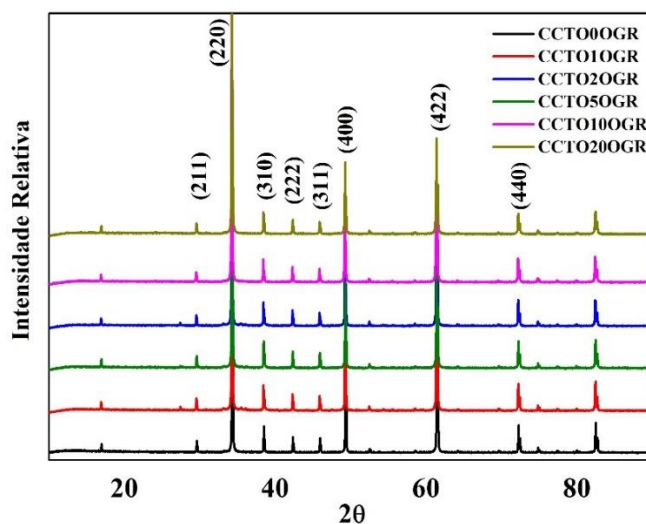
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS NA FORMA DE PÓ

5.3.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos compósitos CCTO/OGR são apresentados na Figura 17. Nenhuma alteração foi identificada na estrutura de CCTO após os procedimentos de síntese realizados nas proporções estudadas. Observa-se que a estrutura do CCTO (ICDD 01-075-2188) permaneceu inalterada após a mistura do CCTO com OGR. Conforme exposto, os

picos referentes ao OGR, em $24,76^\circ$, $42,8^\circ$ e $78,17^\circ$, não são aparentes nos difratogramas dos compósitos. A respeito disto, pesquisas sobre compósitos com OGR relatam de maneira similar a baixa intensidade da fase de carbono nos compósitos, ainda que sob elevadas adições de material carbonoso (WANG *et al.*, 2016; CHOI, *et al.* 2018, PHANICHPHANT *et al.*, 2019). Segundo Kaniyoor e Ramaprabhu (2012) quando submetido a longos processos de moagem, conforme o ocorrido para a fabricação de CCTO/OGR, o OGR tem sua cristalinidade reduzida devido a formação de defeitos pela quebra dos cristalitos de OGR. Analisando tal afirmação e as características do OGR na Figura 13b, considera-se que não é possível evidenciar a presença de OGR nos difratogramas da Figura 17 devido à baixa cristalinidade do OGR, ao seu baixo teor no CCTO e à homogeneização realizada no moinho.

Figura 17 –Difratogramas dos compósitos CCTO/OGR.



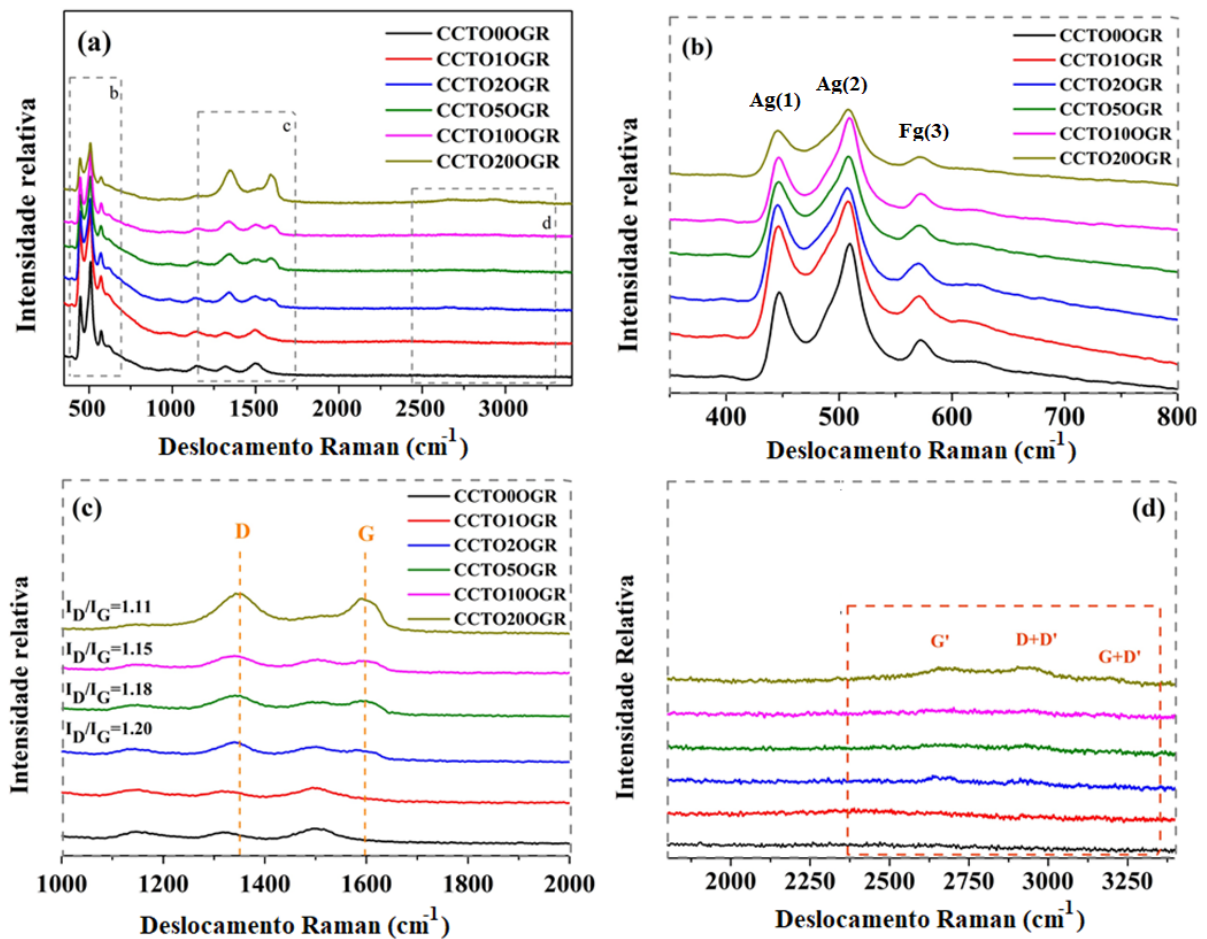
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 18a os espectros Raman apresentam modos em aproximadamente 1350cm^{-1} e 1590cm^{-1} os quais se relacionam ao OGR. O CCTO possui 8 modos ativos entre as representações irredutíveis como $2A_g+2E_g+4F_g$. Os modos de CCTO, de acordo com os espectros da Figura 18b, encontram-se em 290cm^{-1} , 445cm^{-1} ($A_g(1)$) e 510cm^{-1} ($A_g(2)$) e correspondem aos modos do tipo rotação dos clusters $[\text{TiO}_6]$, em 574cm^{-1} ($F_g(3)$) é associado às vibrações anti-alongamento O-Ti-O dos octaedros. 1150cm^{-1} e 1310cm^{-1} são modos não previsíveis observados em CCTO (PARRA *et al.*, 2010; ROMERO *et al.*, 2010; VALIM *et al.*, 2004). Um último modo em 619cm^{-1} é associado a vibração de TiO_2 do tipo rutilo, indicando

a presença desta fase em pequenos percentuais (PARRA *et al.*, 2010). A partir da Figura 18c, nota-se que bandas D e G são visíveis apenas a partir da inserção de 2% de OGR. A partir destas foram calculadas as razões I_D/I_G , e conforme evidenciado na Tabela 1, identificou-se um aumento nos valores de I_D/I_G , o que corrobora a hipótese de um aumento de defeitos causados durante o processo de moagem (KANIYOOR E RAMAPRABHU, 2012). Este fato está em concordância com a menor intensidade dos picos de OGR difratados nas misturas, conforme visto anteriormente.

Figura 18 – (a) Espectros Raman dos compósitos CCTO/OGR, (b) picos relacionados a CCTO, (c) região de bandas D e G e (d) região das bandas G*, D+D', G+D'.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 – Razão de bandas I_D/I_G nos compósitos CCTO/OGR

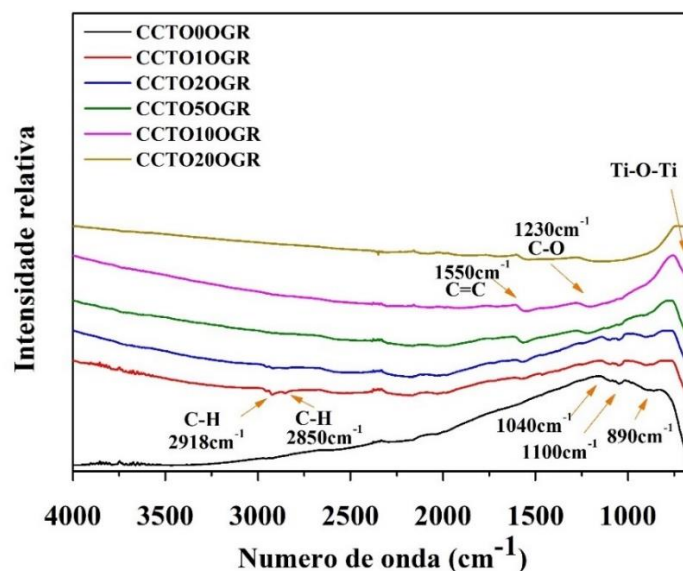
Compósito	Razão I_D/I_G
CCTO2OGR	1,20
CCTO5OGR	1,18
CCTO10OGR	1,15
CCTO20OGR	1,11

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3 Espectroscopia com transformada de Fourier

Os espectros FTIR das misturas, apresentados na Figura 19. Conforme observado nas análises de OGR, há o aparecimento de vibrações relacionadas à estrutura grafítica. À medida que o percentual de OGR aumenta, pode-se notar o aparecimento de vibrações em 1040cm^{-1} , 1100cm^{-1} , 1230cm^{-1} , 2850cm^{-1} e 2918cm^{-1} relacionadas às ligações C-H, C-O-C, C-O-H da estrutura do carbono conforme apresentado anteriormente na figura 15. A banda em 1550cm^{-1} é associada por alguns autores à ligações C=C na estrutura do óxido de grafeno (LIN et al. 2011). É possível observar a presença de uma banda abaixo de 1000cm^{-1} , podendo ser associada às ligações metal-oxigênio do CCTO, como ligações Ti-O-Ti.

Figura 19 –Espectros FTIR dos compósitos CCTO/OGR.



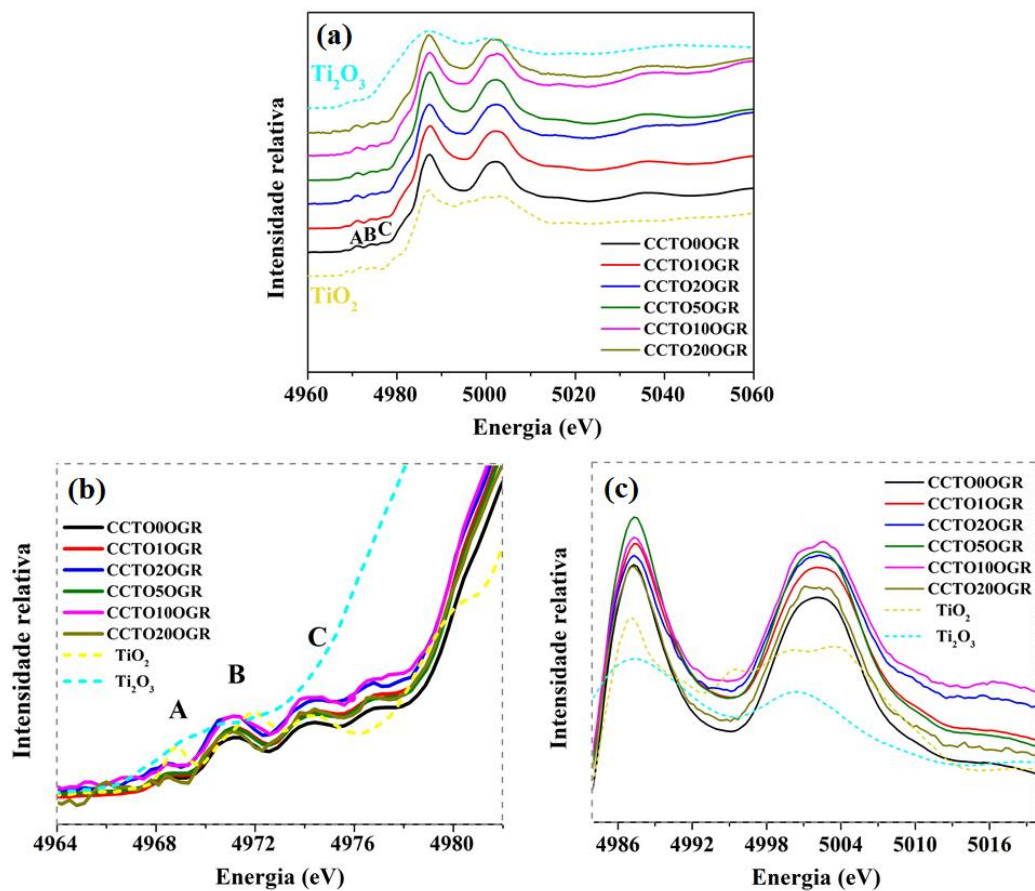
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.4 Espectroscopia de raios X na borda de absorção

Na Figura 20a são apresentados os resultados de XANES. Existe similaridade do perfil da curva entre o CCTO, TiO_2 (Ti^{4+}) e Ti_2O_3 (Ti^{3+}), com picos máximos em 4888 eV e 5003 eV, aproximadamente. Na região da pré-borda, notam-se três picos destacados na Figura 20b. O pico A é causado pela excitação quadrupolar do elétron 1s para os orbitais t_{2g} do cluster octaédrico absorvente $[\text{TiO}_6]$. O pico B por sua vez surge pela excitação do elétron 1s, sendo provocada por contribuições da mistura p-d. O pico C é relacionado às excitações dipolares

dos elétrons de Ti 1s em orbitais dos vizinhos do octaedro [TiO₆], e ainda à posição do Ti no tetraedro, neste caso se o Ti é centrossimétrico ou não (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Figura 20 – (a) Espectros XANES dos compósitos CCTO/OGR, com aumentos na região da (b) pré-borda e (c) borda dos espectros por XANES.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através de *fittings* das curvas, nota-se que há uma maior correspondência da estrutura a curva TiO₂ e isto sugere a dominância do estado de oxidação Ti⁴⁺ nas amostras (SCHMIDT *et al.*, 2012). Através de análises, pôde-se estimar o percentual de Ti³⁺ e Ti⁴⁺, sendo esta análise de grande relevância, uma vez que se relaciona às vacâncias de oxigênio na estrutura do CCTO (PROMPA *et al.*, 2018). Estes defeitos poderão, por sua vez, influenciar as propriedades dielétricas e fotocatalíticas do composto. Os percentuais de Ti³⁺ e Ti⁴⁺ estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que em todas as composições há um percentual de Ti³⁺, o qual pode estar associado à presença de vacâncias de oxigênio devido a compensação de cargas na cerâmica (DENG *et al.*, 2008). Segundo os dados apresentados, não se observa uma influência significativa do percentual de OGR no estado de oxidação dos íons Ti.

Tabela 2 – Percentual de Ti^{3+} e Ti^{4+} nas composições estudadas.

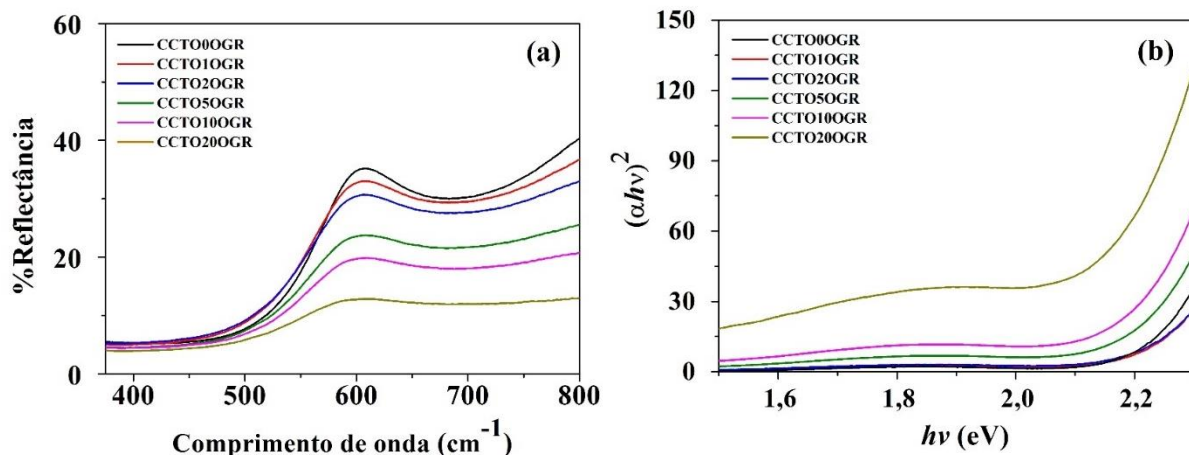
Amostra	Ti^{4+} (%)	Ti^{3+} (%)
CCTO puro	97,40	2,60
CCTO1OGR	92,90	7,10
CCTO 2OGR	84,50	15,50
CCTO5OGR	98,10	1,90
CCTO10OGR	85,80	14,20
CCTO20OGR	90,00	10,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.5 Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa

Os espectros de refletância difusa não apresentados na Figura 21a. Dos espectros observa-se que as amostras apresentam uma faixa de refletância máxima centrada em 600nm. O aumento gradual de OGR provoca uma redução da refletância, a qual pode ser atribuída a um possível aumento na absorção das amostras, consequência da mudança na coloração das amostras para tons mais escuros.

Figura 21 – (a) Espectro de refletância e (b) curvas de energia dos compósitos CCTO/OGR.

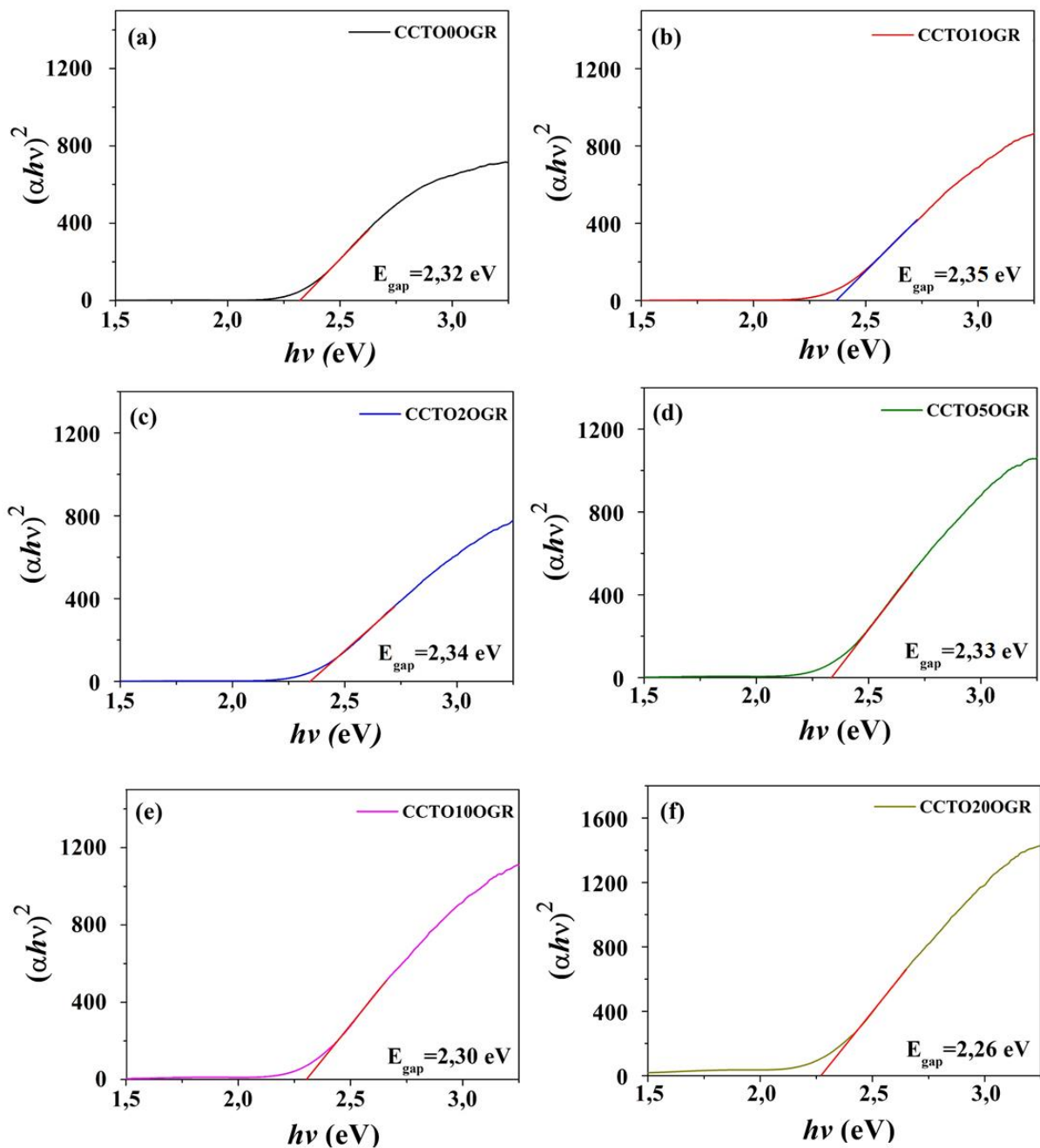


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados dos cálculos de energia pelo método de Kubelka-Munk são apresentados na Figura 22 e revelam uma estreita redução do *band gap* pela inserção de OGR, chegando a uma redução máxima de 0,6eV devido a inserção de 20% de OGR. Ressalta-se, contudo, que a adição de 1% e 2% de OGR provocou um aumento dos valores de energia. Além disso, nota-se que a adição de OGR provoca uma absorção em menores energias, havendo a formação de uma discreta banda em 1,8eV para CCTO20OGR (Figura 21b), o que consequentemente gera um aumento da sensibilidade espectral (MOHAMMED *et al.*, 2019;

MONTEAGUDO *et al.*, 2020). Este fato ressalta a atividade de OGR sob luz visível, o que poderia aumentar a eficiência de CCTO. Outros estudos revelam ainda que um deslocamento da absorção para a região do vermelho, pela adição de OGR e nanotubos de carbono, indicaria um estreitamento do *band gap* e a formação de ligações Ti-O-C (FAN *et al.*, 2011).

Figura 22 – Gráficos de refletância x energia de *band gap* (a) CCTO0OGR, (b) CCTO1OGR, (c) CCTO2OGR, (d) CCTO5OGR, (e) CCTO10OGR, (f) CCTO20OGR.

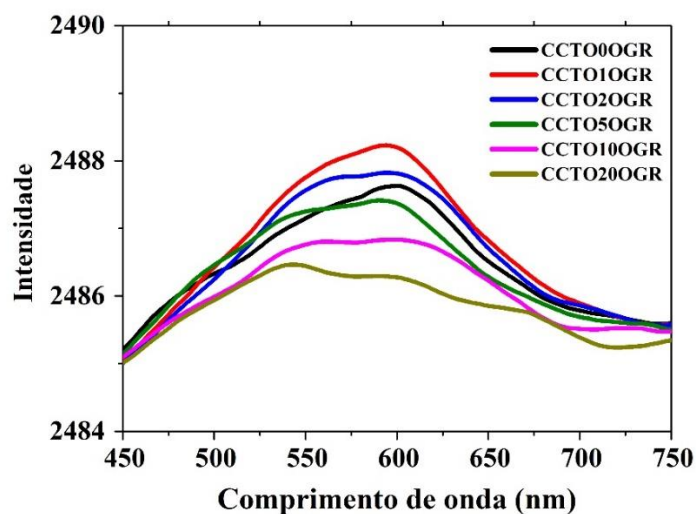


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.6 Espectroscopia por fotoluminescência

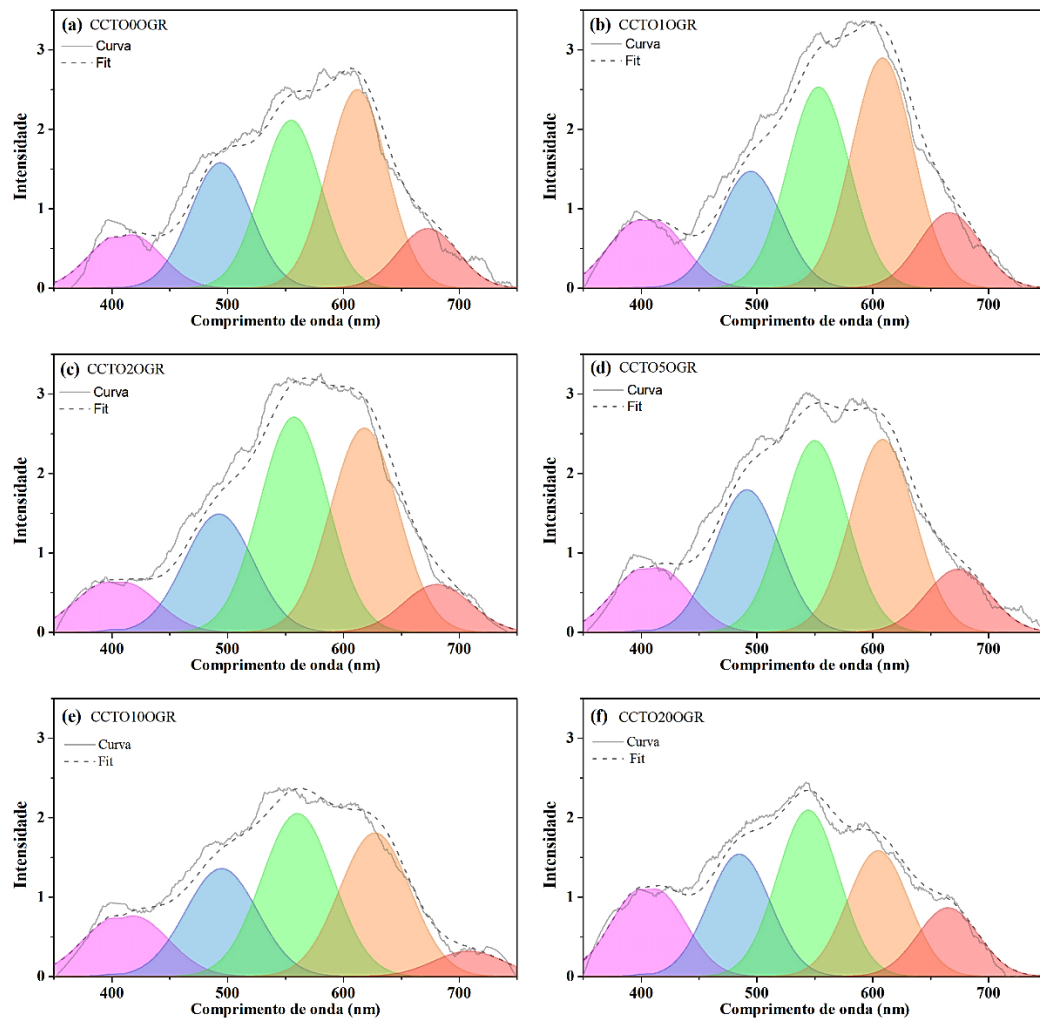
As Figuras 23 e 24 mostram os espectros de fotoluminescência para cada uma das amostras. Todas as amostras exibiram bandas na região verde-laranja (500 - 650 nm). A presença de clusters TiO_5 , CuO_{11} e CaO_{11} pode ser inferida a partir de emissões em 590 nm (MOURA *et al.*, 2013). Em 554 nm, a emissão de PL pode ser associada a aglomerados de CaO_{12} e CuO_{12} em torno de $[\text{TiO}_5]$ e de aglomerados $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_\text{O}^\bullet]$, $[\text{CuO}_{11} \cdot \text{V}_\text{O}^\bullet]$ e $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_\text{O}^\bullet]$. As amostras CCTO1OGR e CCTO2OGR mostram aumento na intensidade de PL as quais apresentaram igualmente maiores *band gaps*. Kawrani *et al.* (2020) relataram comportamento semelhante para o composto CCTO com 1% e 3% de OG na forma de *bulk*, e o relacionaram com a formação de planos preferenciais durante o tratamento térmico devido à redução de GO (KAWRANI *et al.*, 2020). Uma vez que não foram utilizados tratamentos térmicos neste estudo, para maiores teores em misturas, considera-se a estrutura de carbono onde a reconstituição dos domínios sp^2 após a redução provoca um aumento na condutividade do OGR, diminuindo a capacidade de retenção de elétrons e, portanto, fotoluminescência (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2012). Além disso, conforme observado na Figura 24 e na Tabela 3 aumentando o conteúdo de OGR nos compósitos, as emissões de PL laranja diminuem e as emissões de PL verdes podem ser observadas desencadeadas pelas emissões intrínsecas de OGR, que são facilmente detectadas em comprimentos de onda baixos (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2012).

Figura 23– Espectros de fotoluminescências dos compósitos CCTO/OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 – Deconvolução dos espectros de fotoluminescência de (a) CCTO00GR, (b) CCTO10GR, (b) CCTO20GR, (c) CCTO50GR, (d) CCTO100GR, (e) CCTO200GR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Percentuais de contribuição das cores nos espectros de fotoluminescência.

%	Violeta	Azul	Verde	Laranja	Vermelho
CCTO00GR	8,7	20,8	27,8	32,9	9,9
CCTO10GR	9,5	17,0	29,2	33,4	10,9
CCTO20GR	7,5	18,7	34,0	32,3	7,5
CCTO50GR	9,6	21,8	29,4	29,6	9,6
CCTO100GR	11,8	21,7	32,5	28,9	4,7
CCTO200GR	14,9	21,6	29,3	22,2	12,1

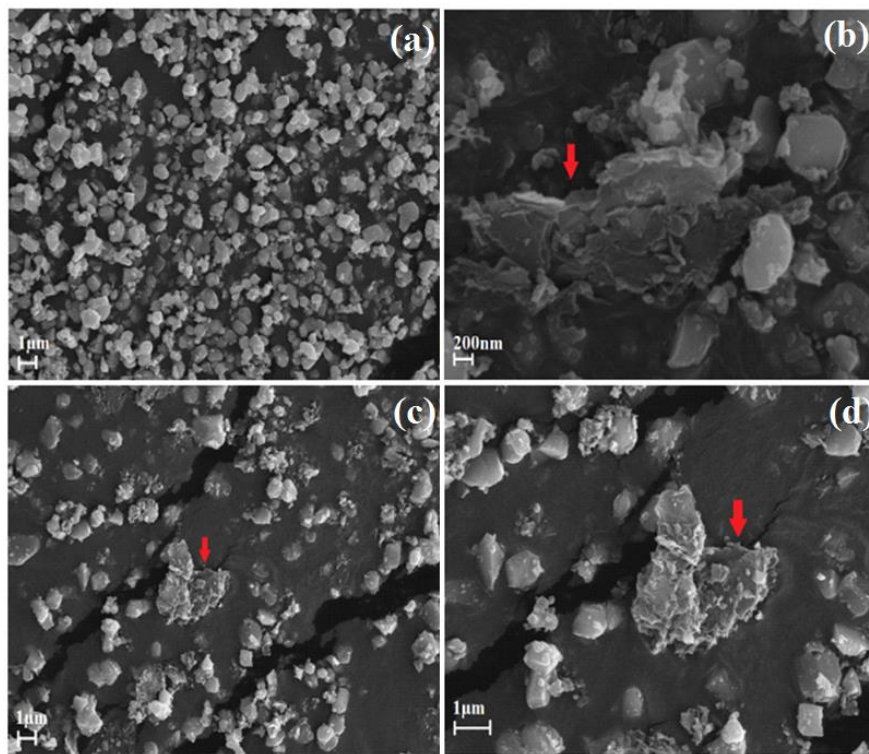
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

Conforme observado na Figura 25 e indicado pelas setas em vermelho, nota-se estruturas lamelares de maiores dimensões, no entanto é difícil a distinção dos componentes

da mistura através da microscopia eletrônica de varredura. Os componentes aparecem dispersos entre si, sem que a adsorção entre estes seja notada pela microscopia. Esta observação corrobora os resultados adquiridos nos testes estruturais, em que ligações entre o CCTO e C não foram identificadas claramente. Apesar de poucos trabalhos identificarem ligações entre Ti-O-C, entende-se que ocorre uma baixa interação. Esta pode ser resultado da granulometria de ambos, a qual se encontra em escala micrométrica e, conforme ressaltado por Mohammed *et al.*, pós em granulometria nanométrica são mais facilmente adsorvidos na superfície de outras partículas (MOHAMMED *et al.*, 2019). De fato, trabalhos que utilizam óxidos nanométricos apresentam maior adsorção destes na superfície do OGR.

Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) CCTO0OGR, (b) CCTO5OGR e (c),(d) CCTO10OGR.



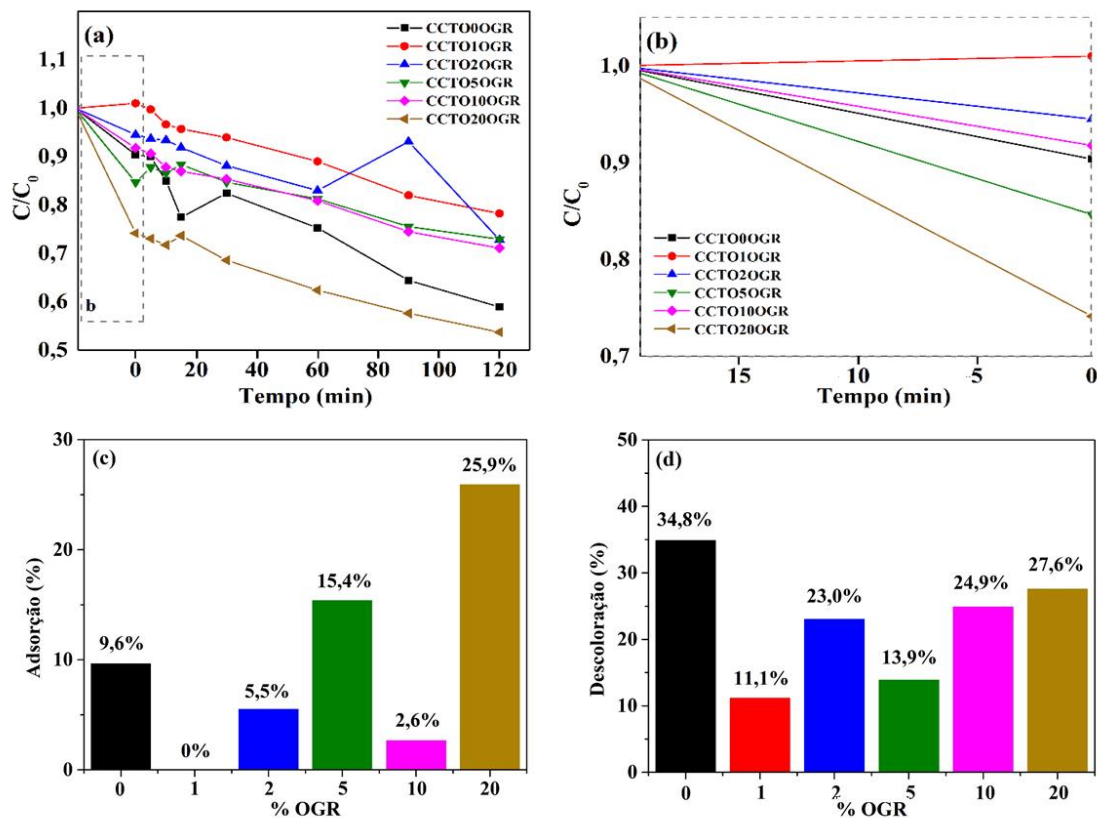
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.8 Testes fotocatalíticos

A Figura 26a apresenta os resultados dos testes de adsorção (teste realizado com a amostra no escuro) e fotocatalíticos (utilizando luz UV). O eixo das abscissas representa o tempo de teste e o das ordenadas a concentração de rodamina-B que foi ou adsorvida ou fotodescolorida. Admite-se o termo fotodescoloramento pois foi verificado apenas a absorvância das alíquotas durante o teste e não avaliação de carbono orgânico total (TOC) para concretizar sobre a total degradação da molécula. A Figura 26b representa uma

ampliação da região de adsorção, no qual é possível observar que a maioria das amostras apresentam capacidade de adsorção e maior proporção de adsorção para a amostra com 20% de OGR. As amostras de compósitos de 1 a 10% de OGR “aparentemente” tem menor atividade fotocatalítica, comparado à amostra pura (CCTO puro), isso observando o gráfico da Figura 26a com as curvas de C/C_0 de fotodescoloração desses compósitos acima do material puro (ver tempo 120 min).

Figura 26 – (a) Curva de degradação de rodamina, (b) redução da concentração sem irradiação UV, (c) percentuais máximos de adsorção por amostra e (d) percentuais máximos de descoloração por amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

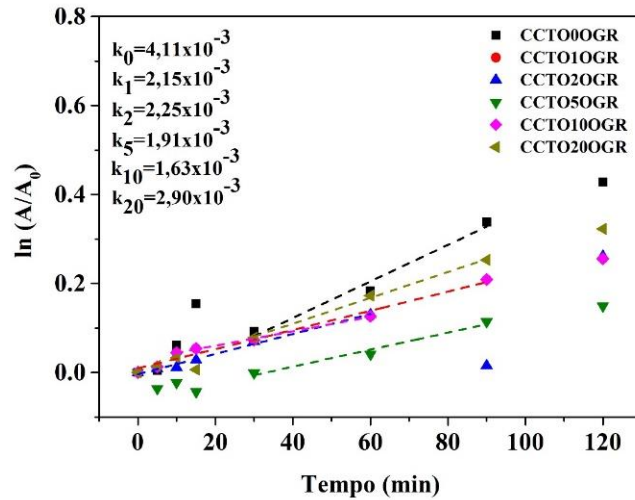
Esse fato pode ser explicado à princípio porque ocorre uma redução da atividade fotocatalítica pela inserção de OGR. Ahamed e Haider (2018) relataram que a partir de 1% de adição de grafeno a atividade fotocatalítica do semicondutor é afetada por causar um efeito de proteção (espalhamento) da luz que limita a irradiação no semicondutor (AHMED; HAIDER, 2018). Em estudo sobre a remoção de NO_x a partir de TiO_2 /grafeno e TiO_2 /OGR, Trapalis *et al.* (2016) revelam que o aumento de cargas em 1% levou à uma redução da eficiência do fotocatalisador, o qual foi associado a este efeito de “blindagem” que restringiria a absorção

de luz UV e luz visível pelas nanopartículas (TRAPALIS *et al.*, 2016). Fan *et al.* (2011) relatam, em estudo sobre compósitos TiO₂/OGR como fotocatalizadores para produção de H₂, que o aumento do conteúdo de OGR pode reduzir a atividade fotocatalítica pelo decréscimo de pares de elétrons e buracos (FAN *et al.*, 2011). Sher Shah *et al.* (2012) comentam que há uma dependência da atividade catalítica quanto ao percentual de OGR, devido sua elevada área de superfície e pela interferência nos sítios ativos superficiais do TiO₂. Esta elevada área de superfície é uma das razões pela qual se entende ocorrer uma mudança na eficiência do fotocatalisador, pelo qual ocorre um aumento gradual e discreto da atividade adsorção (IBRAYEV *et al.*, 2019), conforme observado na Figura 26b. No entanto, Hailili *et al.* (2018) ressaltam ainda que para áreas de superfície próximas, nota-se a influência da presença de defeitos na estrutura do CCTO e conseqüentemente do método de síntese.

As Figuras 26c e 26d ilustram melhor a diferença do comportamento de adsorção e de fotodescoloração dos materiais. Na figura 26c, observa-se que até 10% de OGR a adsorção em média está entre 5,5 e 15,4% e que o compósito com maior proporção de OGR há também a maior proporção de adsorção, 25,9%. Na figura 26d a atividade fotocatalítica entre os compósitos se apresenta mais eficiente para o compósito com 20% de OGR, o qual possui uma constante de fotodescoloração de $2,89 \times 10^{-3}$ (Figura 27). No entanto, mesmo assim a atividade fotocatalítica para o material puro se mostra mais eficiente que os compósitos, com 34,8% de de fotodescoloração do CCTO puro apresenta melhores resultados, com 34,8% de decoloração, e ainda uma cinética de degradação maior que a dos compósitos $4,11 \times 10^{-3}$ (Figura 27). Assim, observando os efeitos de descoloração, a amostra CCTO0OGR se apresentou vantajosa. Contudo, a amostra CCTO20OGR foi vantajosa quando considerados a soma da remoção por adsorção e fotodescoloração, além de apresentar vantagens no tempo de remoção uma vez que apresenta em 60 minutos resultados próximos à amostra CCTO0OGR em 120 minutos.

Vale ressaltar que o *band gap* dos materiais está entre 2,26 e 2,36 eV, Figura 22, portanto, esses valores compreendem a região do visível do espectro eletromagnético. Dessa forma, os testes realizados nesse trabalho foram realizados utilizando a irradiação no UV e assim futuras análises utilizando a luz visível devem ser realizadas, bem como a verificação de maiores tempos de adsorção do material.

Figura 27 – Gráfico e constantes de cinética de descoloração de rodamina (RhB) de CCTO/OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

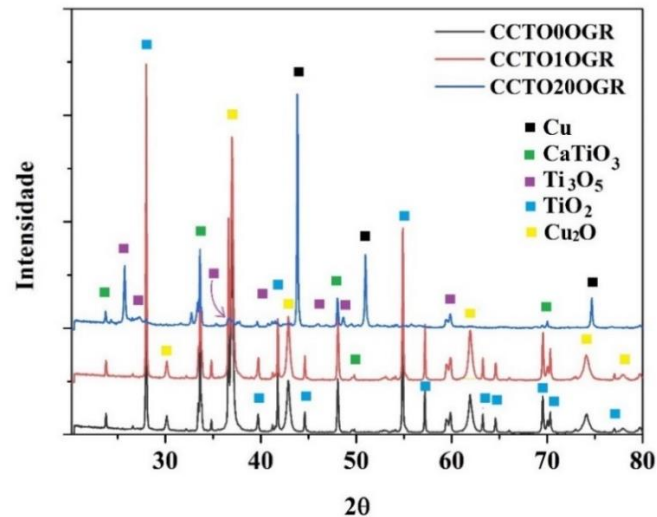
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS NA FORMA DE *BULK*S

5.4.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 28 apresentam os resultados obtidos após análises das amostras sinterizadas convencionalmente. Após análises de fases identificou-se a formação CaTiO_3 (ICDD 01-072-1192) e TiO_2 tipo rutilo (ICDD 01-089-8300) em todas as amostras estudadas. Observa-se que em CCTO00GR e CCTO10GR, há ocorrência de Cu_2O (ICDD 01-078-2076). Sob condições normais, é conhecido que o CCTO pode se decompor a temperaturas próximas a 1000°C , formando Cu_2O de acordo com a equação 19, levando a uma não estequiometria (ZHUK *et al.*, 2018). Contudo, o uso de atmosfera redutora tem um efeito mais drástico na estrutura do CCTO, causando a saída formação de CuO na uma completa degradação da estrutura da perovskita com formação de TiO_2 , conforme observado por Zhao *et al.* (2017). Quando elevado o teor de OGR a 20%, e ocorre a formação de Ti_3O_5 (ICDD 01-082-1197). A fase Ti_3O_5 pode ser ocasionada pela redução carbotérmica de TiO_2 em presença de fases ricas em carbono, conforme observado em estudo recente (CHAI *et al.*, 2020). Entende-se que o carbono irá reduzir não apenas o TiO_2 mas também o Cu_2O , levando a formação do Cu metálico (ICDD 01-085-1326) conforme apresentado no difratograma da Figura 28.



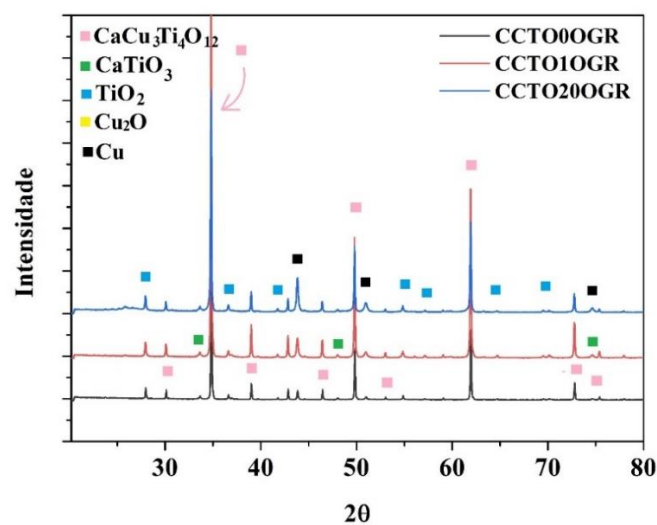
Figura 28 – Difractograma das amostras CCTO00GR (preto), CCTO10GR (vermelho) e CCTP200GR (azul) sinterizadas pelo método convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas por *cold sintering*. Foram identificadas as fases CCTO (ICDD 01-075-2188), CaTiO₃ (ICDD 01-072-1192), TiO₂ (ICDD 01-089-8300) e Cu metálico (ICDD 01-085-1326). Tal resultado indica que durante o processo de sinterização pode ter ocorrido a decomposição do CCTO. Além disso, assim como na sinterização convencional, observa-se a existência de Cu nas amostras com 20% de OGR, o que reforça a possível ação do carbono como um agente redutor de cobre independentemente do método de sinterização estudado.

Figura 29 – Difratograma das amostras CCTO0OGR (preto), CCTO1OGR (vermelho) e CCTP20OGR (azul) sinterizadas pelo método *cold sintering*.

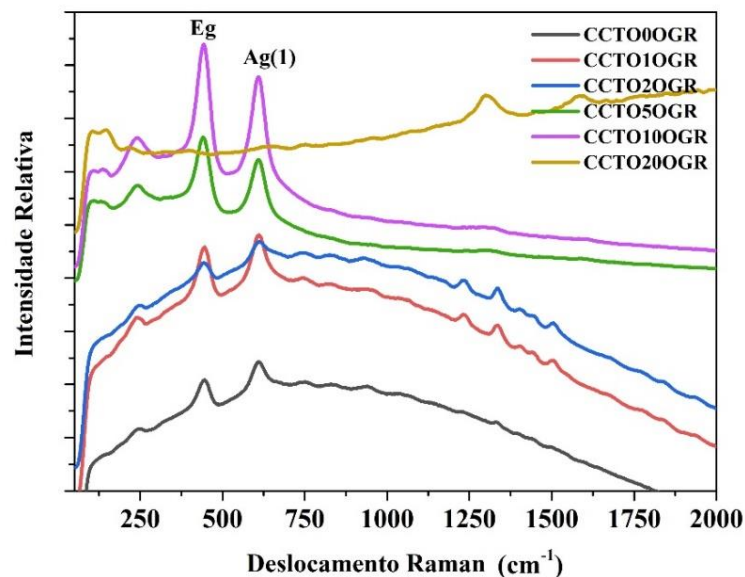


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras em *bulk* sinterizadas pelo método convencional estão apresentados na Figura 30. Em comparação com a disposição de modos observada anteriormente na Figura 18, relativos às misturas de CCTO/OGR, constata-se que os espectros obtidos pelos *bulks* com e sem OGR não correspondem ao padrão de CCTO mostrado. Tais resultados corroboram a hipótese de decomposição do CCTO e formação de TiO_2 . A análise dos modos principais em 445cm^{-1} e 610cm^{-1} , nos permite relacionar tais picos aos modos E_g e A_{1g} do óxido de titânio tipo rutilo (BALACHANDRAN & EROR, 1982). Ainda em acordo com os resultados de difração, pode-se associar o modo em 246cm^{-1} a ligações O-Ti-O na fase CaTiO_3 (MAZZO *et al.* 2010).

Figura 30 – Espectro Raman de amostras CCTO/OGR sinterizadas pelo método convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para amostras com adições de 1 e 2%, são observados modos em 1235cm^{-1} , 1330cm^{-1} , 1404cm^{-1} , 1442cm^{-1} e 1505cm^{-1} . Amostras com adições acima de 5% apresentam modos em aproximadamente 107cm^{-1} e 140cm^{-1} , sendo o último associado com o modo B_{1g} do TiO_2 . Além disso, existe um aumento na intensidade do modo E_g com redução da intensidade do modo A_{1g} para estas amostras conforme apresentado na Tabela 4. Acredita-se que tais alterações estejam relacionadas da alteração estrutural de TiO_2 para Ti_3O_5 .

Tabela 4 – Razão E_g/A_{1g} nas amostras fabricadas convencionalmente.

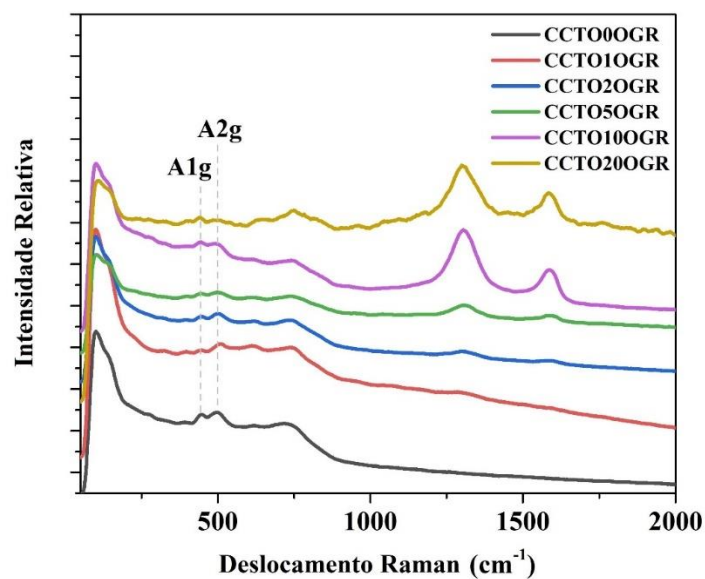
Compósito	E_g/A_{1g}
-----------	--------------

CCTO0OGR	0,86
CCTO1 OGR	0,92
CCTO2 OGR	0,95
CCTO5 OGR	1,07
CCTO10 OGR	1,08
CCTO20 OGR	0,99

Fonte:Autor

Diferente dos resultados obtidos através do método convencional, o espectro Raman das amostras sinterizadas por *cold sintering* apresentados na Figura 31 demonstram os padrões de modos do CCTO. Observa-se modos próximos a 445 cm^{-1} , 504 cm^{-1} e 570 cm^{-1} correspondentes aos modos A1g e A2g do CCTO (HOANG, 2018), confirmando que a estrutura do CCTO foi preservada ainda que parcialmente. Em acordo com a análise de difração, o espectro das amostras após tratamento térmico destaca o aumento de uma banda em 604 cm^{-1} , associada ao TiO_2 , formado na decomposição do CCTO. Da mesma forma pode-se perceber as bandas D e G de OGR (conforme apresentado na figura 14), os quais apresentam pequenas mudanças na relação de bandas, sendo 1,06 para a amostra CCTO5OGR, 1,19 para a amostra CCTO10OGR e 1,09 para a amostra CCTO20OGR.

Figura 31 – Espectro Raman das amostras CCTO/OGR sinterizadas por *cold sintering* após tratamento térmico.

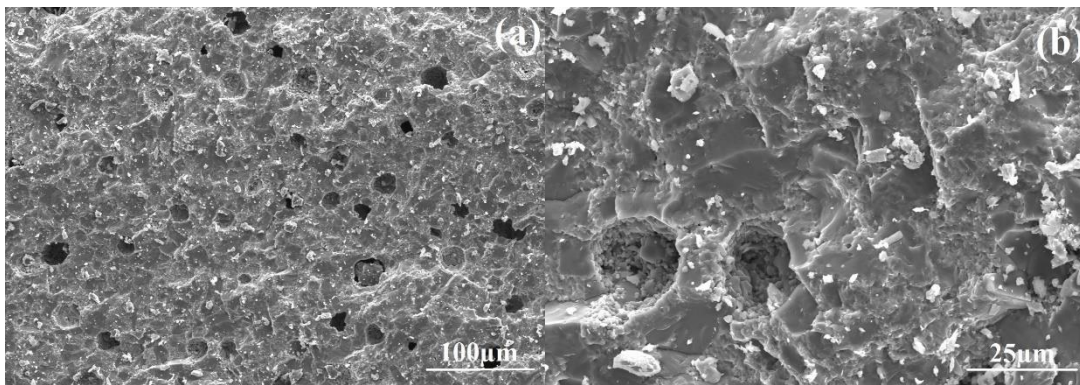


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 32 apresenta as micrografias eletrônicas das amostras de CCTO puro sinterizadas em forno convencional. Na Figura 32a observa-se a presença de microporos na superfície de fratura, indicando a permanência de porosidade no corpo cerâmico mesmo após a sinterização. Em maior aumento, observa-se na micrografia da Figura 32b a existência de formas poligonais na microestrutura de CCTO00GR, conforme destacado no círculo em branco.

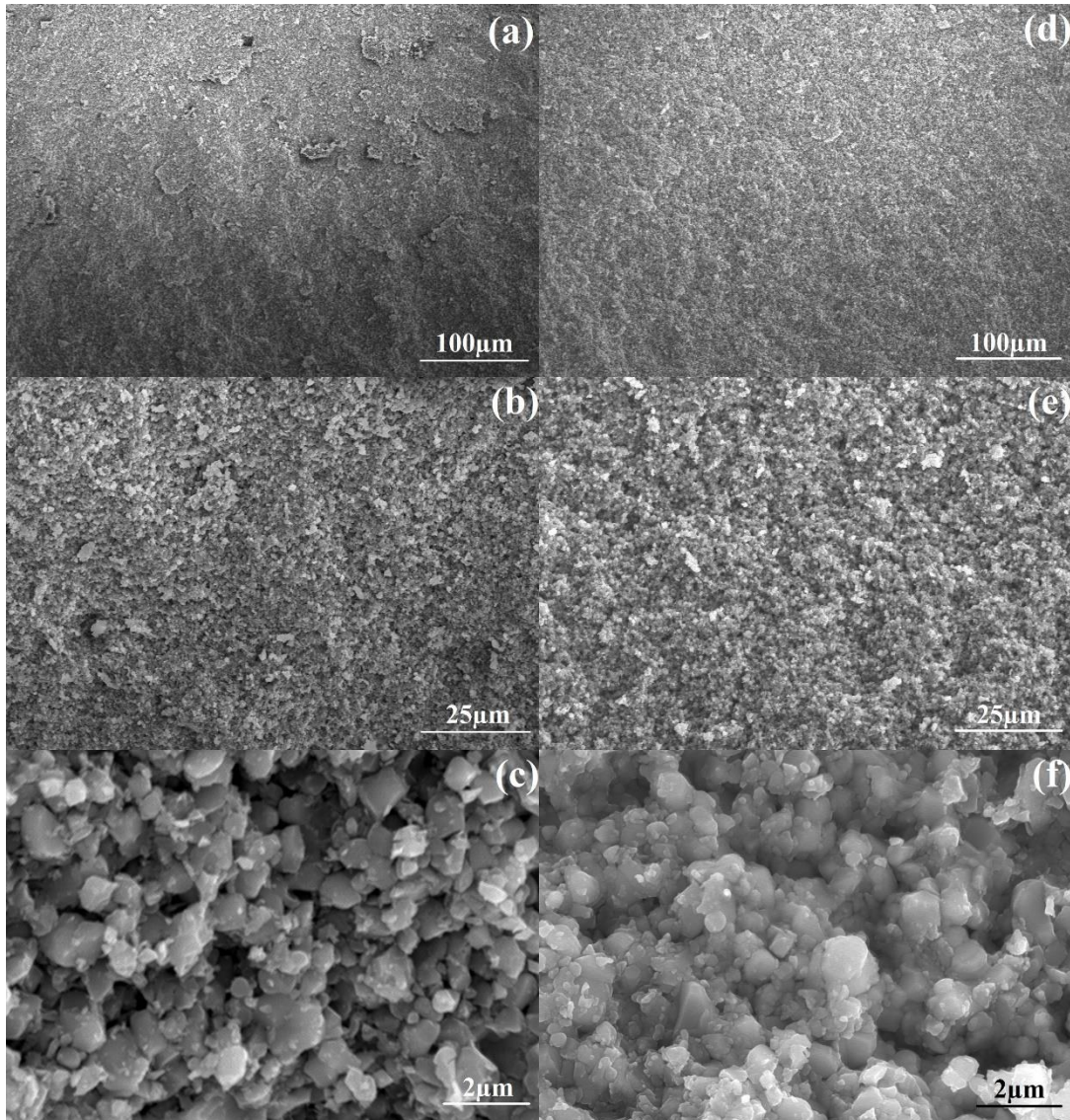
Figura 32 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura da amostra CCTO00GR sinterizadas por sinterização convencional.



Fonte:Autor.

A microestrutura das amostras de CCTO puro sinterizado por *cold sintering* antes e após o tratamento térmico são apresentadas na Figura 33. Observa-se de modo geral nas microscopias que ocorre um aumento da densificação quando utilizado tratamento térmico, uma vez que os grãos aparecem bem compactados e não é possível observar grandes porosidades na amostra. Tal relato é melhor constatado nas microscopias (c) e (f) da Figura 33. Mesmo com o tratamento térmico, a microestrutura desenvolvida por *cold sintering* não apresentou significativo crescimento de grãos, o que está em acordo com outros trabalhos da literatura (SERRANO *et al.*, 2020). Contudo pode-se um maior coalescimento entre partículas na microscopia em (f), o que sugere que além da maturação de Oswald, o transporte de massa incentivado pelo tratamento térmico foi importante da densificação da partícula (GUO *et al.*, 2019). É possível notar uma diferença significativa quanto a microestrutura convencionalmente desenvolvida em cerâmicas de CCTO, uma vez que não ocorre a formação de contornos de grãos pela formação de uma fase de óxido de cobre conforme os métodos convencionais (RIQUET *et al.*, 2019).

Figura 33 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura das amostras CCTO00GR sinterizadas por *cold sintering* (a), (b), (c) antes e (d), (e), (f) após tratamento térmico.

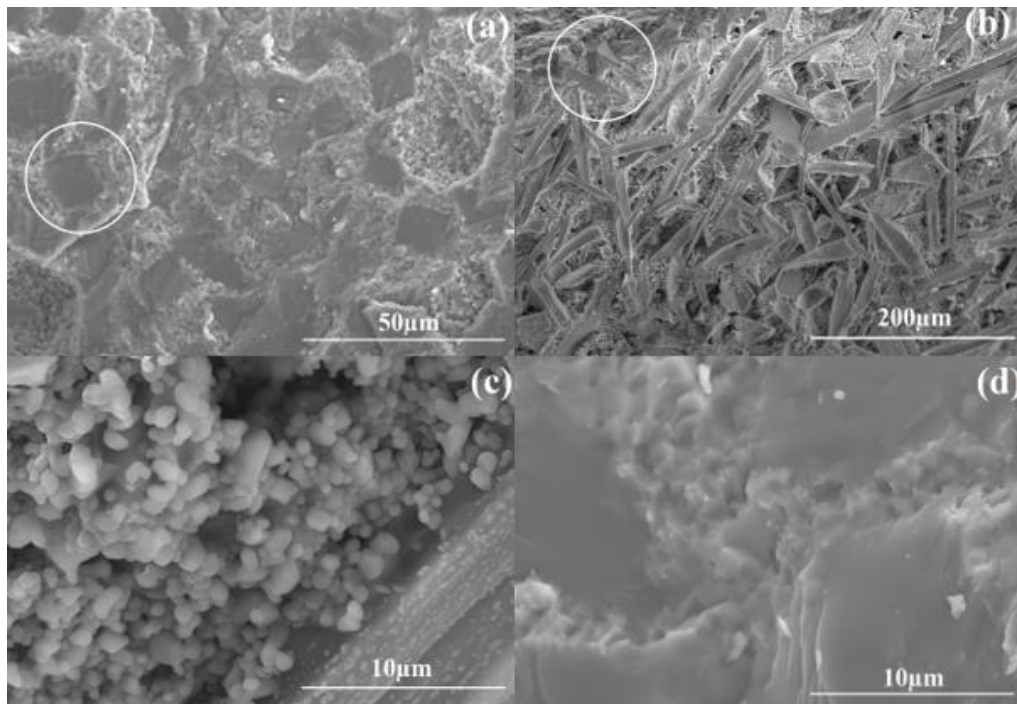


Fonte:Autor.

A Figura 34 exibe micrografias da amostra CCTO1OGR fabricada por sinterização convencional, a qual apresenta cristais cúbicos destacados pelos círculos brancos em (a), de forma semelhante ao CCTO puro. Ao analisar a superfície exposta em (b) observa-se que estes cristais apresentam morfologia acircular, com crescimento de um plano preferencial de seção quadrada. Uma vez que o CCTO se decompõe em TiO_2 durante a sinterização convencional, fases de rutilo irão se formar, conforme indicado pelos espectros Raman, podendo ocorrer em formas acirculares as quais foram anteriormente relatadas na literatura (HANAOR *et al.* 2012). Observa-se também em (c) a presença de grãos micrométricos entre estes cristais,

os quais podem ser associados com outros produtos da decomposição do CCTO e ainda ao TiO_2 . Na região de superfície em (d), é observado que estas partículas estão fortemente densificadas e indicam a ocorrência de sinterização. Uma vez que o crescimento desta morfologia acircular foi mais expressivo na presença de 1% de OGR, corrobora-se a hipótese de que o OGR pode contribuir para o crescimento preferencial de um plano.

Figura 34 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura da amostra CCTO1OGR sinterizado pelo método convencional.

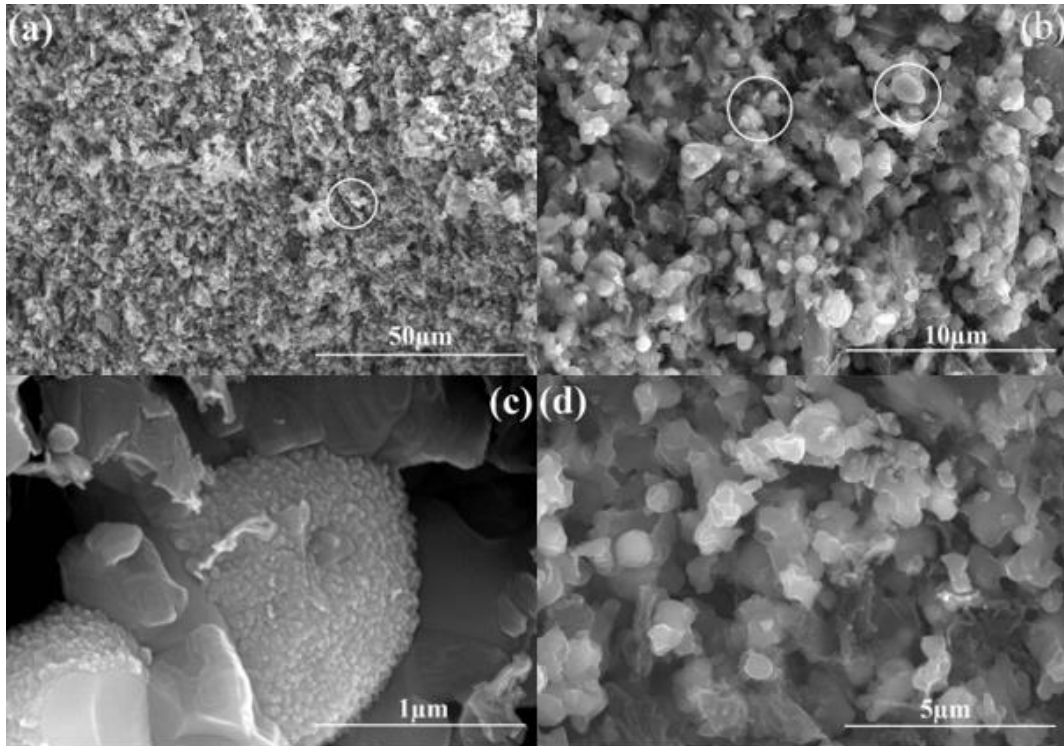


Fonte: Autor.

A Figura 35 apresenta micrografias relacionadas a CCTO20OGR produzida convencionalmente. Conforme destacado através do círculo branco na micrografia em (a), é possível identificar folhas de OGR na microestrutura do compósito. Diferente da amostra anterior, não foi identificado o crescimento de cristais acirculares. Acredita-se que a presença de OGR em grande quantidade dificulta o crescimento de grãos na microestrutura do CCTO sinterizado convencionalmente. Outra morfologia de cristal foi observada com frequência na micrografia, conforme destacado nos círculos em (b), a qual pode ser melhor observada em (c). Tal morfologia se assemelha a formação de texturas em partículas circulares. Estudos sobre cristais de TiO_2 apresentam estruturas similares identificadas como mesocristais de rutilo, onde microcristais acirculares de TiO_2 crescem de forma radial (TACHIKAWA *et al.* 2014; LAN *et al.*, 2017). Além disso, como pode ser visto na micrografia em (d), as partículas cerâmicas pare-

cem ter uma maior conexão umas com as outras quando comparadas com a amostra CCTO1OGR.

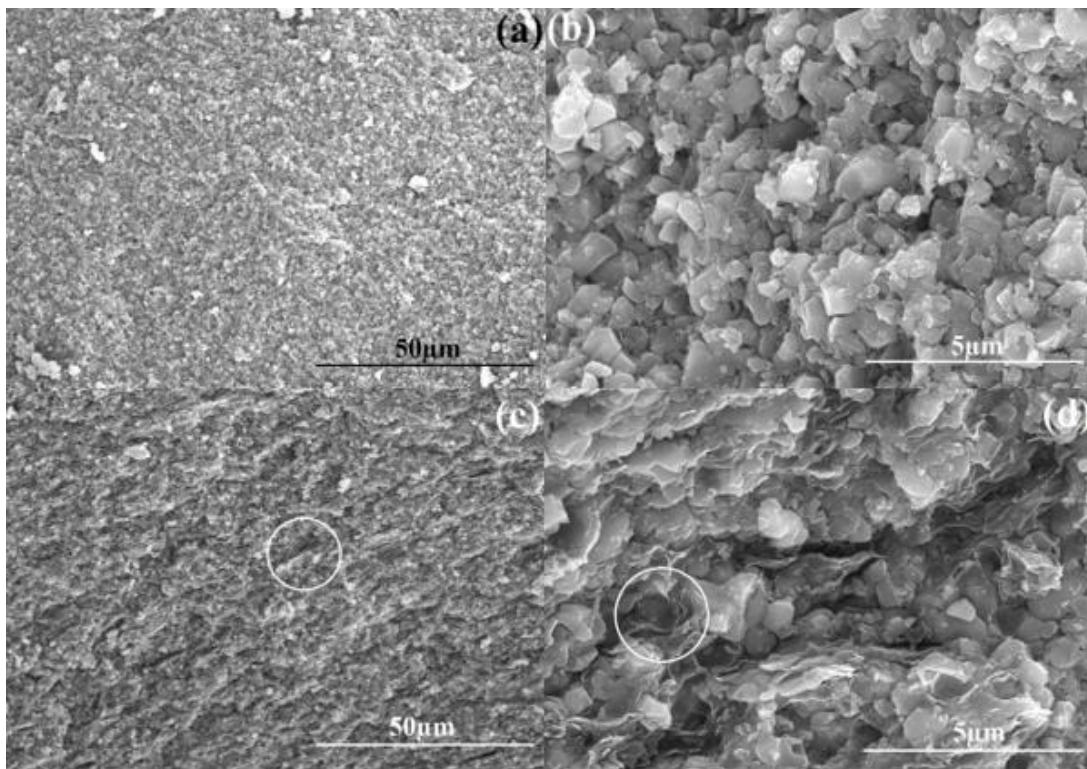
Figura 35 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura da amostra CCTO20OGR sinterizada pelo método convencional.



Fonte: Autor.

Na figura 36 estão apresentadas as micrografias das amostras sinterizadas por *cold sintering*. As micrografias (a) e (b) relacionam-se à amostra CCTO1OGR, e as micrografias (c) e (d) à amostra CCTO20OGR. Primeiramente, em relação às micrografias (a) e (b), não foram observadas significativas alterações da microestrutura dos *bulks* em relação à amostra sem OGR (Figura 33). Como esperado, em elevadas concentrações é possível reconhecer a presença de OGR, conforme destacado nos círculos brancos em (c) e (d). Nota-se na micrografia da Figura 36d a presença das folhas entre partículas ou mesmo envolvendo-as, conforme destacados no círculo branco em (d). As micrografias demonstram que as amostras apresentam visível densificação com baixa granulometria dos grãos, comum para amostras produzidas por *cold sintering*, conforme discutido anteriormente. Tal microestrutura sugere a ocorrência de microporosidade residual.

Figura 36 – Micrografias (em diferentes aumentos) por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a), (b) CCTO1OGR e (c), (d) CCTO20OGR sinterizadas por *cold sintering*.

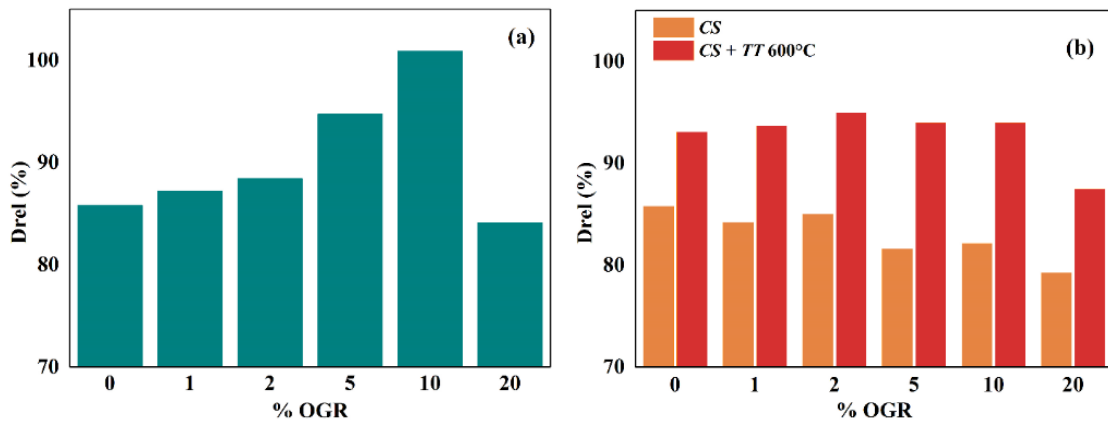


Fonte:Autor.

5.4.4 Densidade aparente e relativa

Os dados de densidade apresentados na Figura 37 demonstram que ambas as técnicas de sinterização permitem a obtenção de valores significativos de densidade (>80%). Observa-se na Figura 37b um aumento de aproximadamente 10% de densidade relativa pela aplicação de tratamento térmico nas amostras sinterizadas por CS, de forma que quase todas as amostras apresentam densidade >90%. A adição de OGR tem pouca influência no ganho de densidade uma vez que os ganhos em densidade não ocorrem proporcionalmente ao acréscimo de OGR. Contudo ressalta-se que durante o processo de fabricação dos *bulks* à verde foi observada uma melhora na compactação das peças na presença de OGR devido ao efeito *filler* do ORG, ou seja, melhor empacotamento das partículas.

Figura 37 – Densidade relativa de amostras por (a) sinterização convencional e (b) *cold sintering* antes (laranja) e após o tratamento térmico a 600°C (vermelho).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.5 Caracterização elétrica

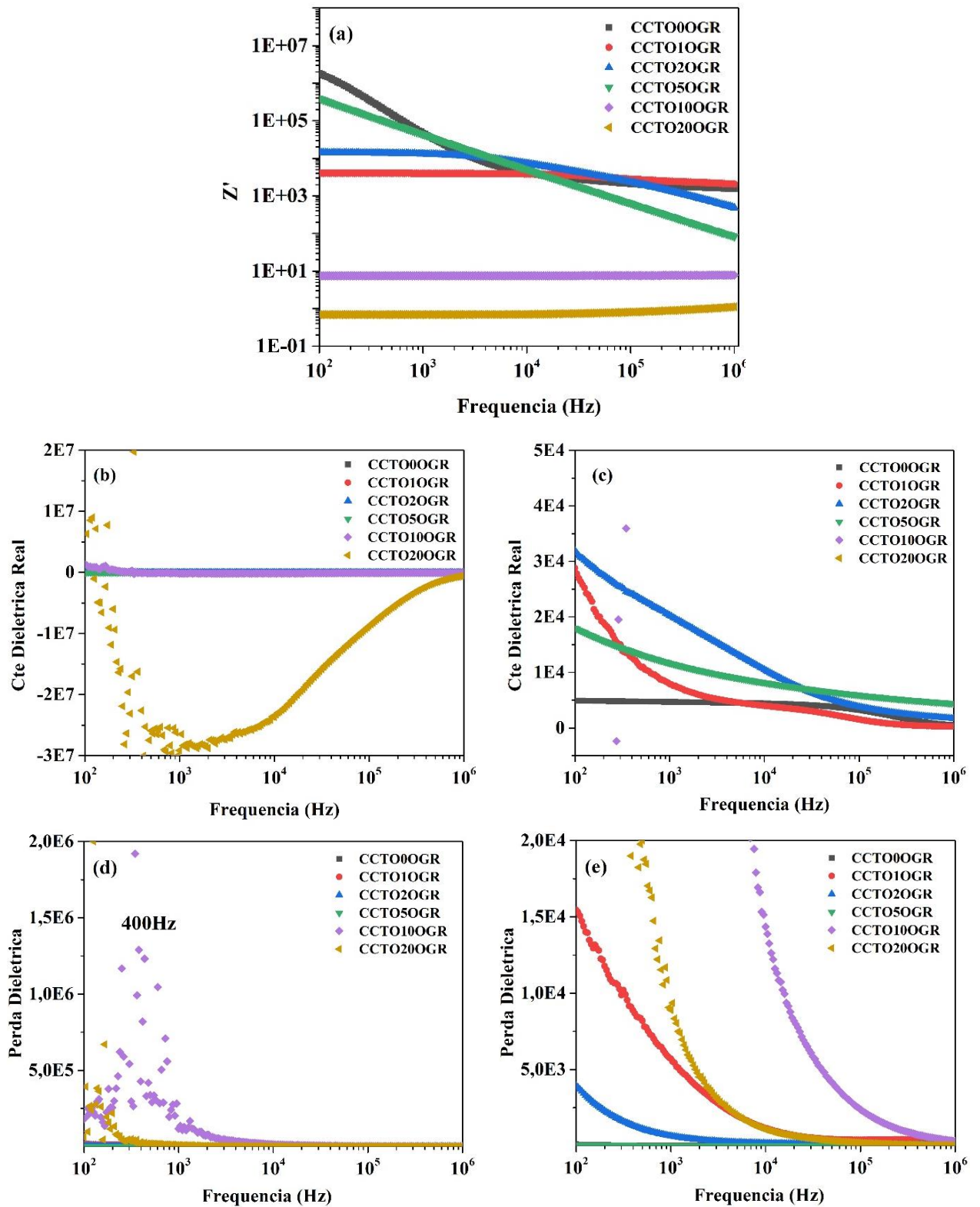
De acordo com os dados apresentados nas Figuras 38 e 39, observam-se diferentes comportamentos das amostras sinterizadas. A sinterização convencional dos compósitos de CCTO/OGR em atmosfera de argônio gerou valores de constante dielétrica na ordem de 10^3 para as amostras puras, conforme dados da Figura 38. Este valor é inferior àqueles encontrados na literatura para amostras sinterizadas (SINCLAIR *et al.* 2002). A adição de OGR em baixas proporções ocasionou o aumento da constante dielétrica (ϵ) em aproximadamente 3 vezes. Para adições de 10 e 20 % as contribuições do carbono levaram um aumento significativo de constante dielétrica em baixas frequências. Contudo, com o aumento da frequência, ocorreu uma redução da constante a valores negativos na ordem de 10^7 . Tais valores podem ser consultados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de impedância real, constante dielétrica real, perda dielétrica e frequência de mudança positivo-negativo para sinterização convencional.

Sinterização Convencional							
Compósitos	10 ² Hz			10 ⁶ Hz			Hz _{mudança}
	Z'	ϵ'	tan α	Z'	ϵ'	tan α	
CCTO0OGR	1,82E+06	4,91E+03	8,77E+01	1,54E+03	4,82E+02	1,88E+02	-
CCTO1OGR	4,03E+03	2,88E+04	1,55E+04	2,05E+03	2,51E+02	3,17E+02	-
CCTO2OGR	1,41E+04	3,19E+04	3,94E+03	4,87E+02	1,69E+03	6,60E+01	-
CCTO5OGR	3,91E+05	1,80E+04	4,82E+01	8,33E+01	4,41E+03	2,14E+01	-
CCTO10OGR	7,51E+00	1,32E+06	1,81E+05	7,78E+00	-6,58E+04	3,20E+02	2,75E+02
CCTO20OGR	6,92E-01	4,11E+07	6,32E+04	1,12E+00	-5,35E+05	3,80E+01	1,25E+02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 – Gráficos de (a) impedância real, (b) e (c) constante dielétrica, (d) e (e) perda dielétrica dos compósitos CCTO/OGR por sinterização convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os dados da Figura 39a, as amostras sinterizadas por CS sem adição de OGR apresentam uma elevada resistividade (Z'). Tal comportamento é associado à microestrutura, na qual não ocorre crescimento de grãos, conforme observado pela microscopia da Figura 32. Isto faz com que o efeito dos contornos de grão, os quais dificultam a passagem de corrente, seja maior que a semi-condução dos *bulks*. Além disso, assim como nos *bulks* obtidos pela técnica convencional (Figura 38a), observa-se na Figura 38a que há uma redução significativa da resistividade nas amostras com altos teores de OGR. A redução de resistividade apresentada em ambos os métodos de sinterização, pode ser explicada conforme os modelos de condução propostos por Qu *et al* (2019), segundo o qual aumento do percentual de OGR na matriz causaria um aumento nos pontos de contato entre as folhas de OGR, ocorrendo a formação de uma rede de condução de elétrons no *bulk* e gerando um aumento da condutividade total.

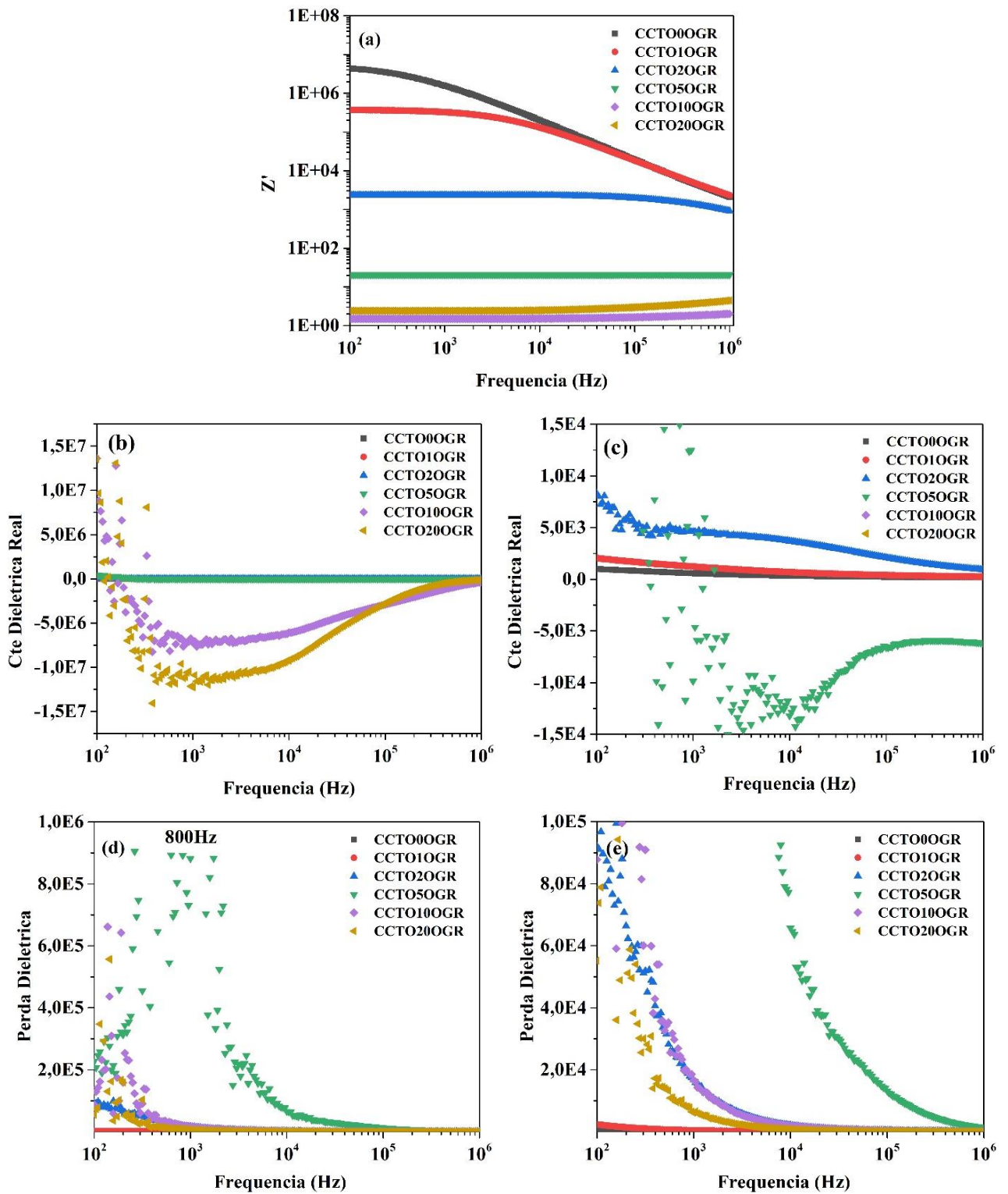
As mudanças microestruturais também afetaram a constante dielétrica das amostras sinterizadas por *cold sintering*, a qual não desenvolveu valores elevados conforme processos convencionais (Tabela 5), sendo até 10 vezes menor para amostras produzidas por CS (Tabela 6). Contudo, a adição de pequenos percentuais de OGR nas amostras CCTO1OGR e CCTO2OGR levou ao aumento da constante dielétrica em aproximadamente 8 vezes o valor da constante dielétrica da amostra pura. Com base na discussão apresentada por Qu *et al* (2019), acredita-se que a condução em compósitos com pequenas quantidades de carbono ocorre através de “saltos” dos elétrons entre uma folha e outra. Uma vez que Qu *et al* (2019) a condutividade do grão de CCTO é menor que a do material carbonoso, esse sistema de meios condutores e resistivos seria similar a um sistema capacitivo.

Tabela 6 - Valores de impedância real, constante dielétrica real, perda dielétrica e frequência de mudança positivo-negativo para *cold sintering*.

<i>Cold sintering</i>							
Compósitos	10 ² Hz			10 ⁶ Hz			Hz mudança
	Z'	ϵ'	tan α	Z'	ϵ'	tan α	
CCTO0OGR	4,40E+06	9,77E+02	3,92E+02	2,08E+03	1,70E+02	2,05E+01	-
CCTO1OGR	3,70E+05	2,05E+03	2,36E+03	2,33E+03	2,45E+02	3,59E+01	-
CCTO2OGR	2,34E+03	8,32E+03	9,21E+04	9,12E+02	9,30E+02	1,40E+02	-
CCTO5OGR	2,07E+01	3,82E+05	2,27E+05	2,06E+01	-6,15E+03	1,41E+03	3,60E+02
CCTO10OGR	1,50E+00	1,36E+07	8,79E+04	2,01E+00	-3,86E+05	5,74E+01	1,65E+02
CCTO20OGR	2,41E+00	1,35E+07	5,52E+04	4,47E+00	-1,16E+05	3,17E+01	1,30E+02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 – Gráficos de (a) impedância real, (b) e (c) constante dielétrica, (d) e (e) perda dielétrica dos compósitos por *cold sintering*.

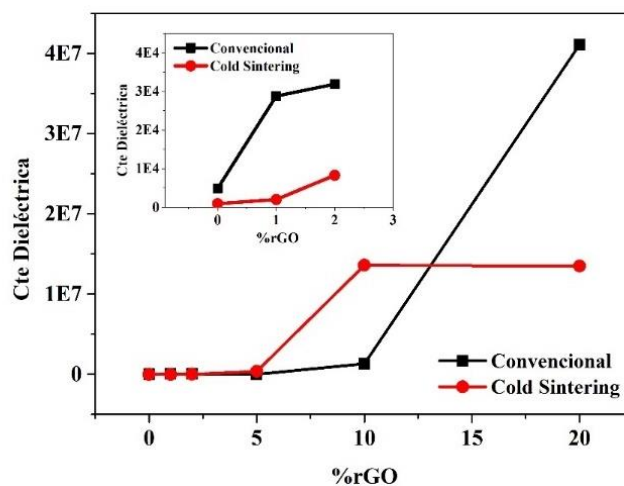


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em valores baixos de frequência próximos a 10^2 Hz, nota-se elevada constante dielétrica, a qual cai bruscamente com o aumento da frequência, alcançando valores negativos da ordem de 10^7 em 10^3 Hz. A passagem de valores positivos à negativos é associada por Cheng *et al* (2020) à fenômenos de ressonância, sendo que amostras com baixa resistividade apresentam essa transição em menores valores de frequência. Qu *et al.* (2019) relatam que os valores negativos de constante dielétrica estão relacionados a oscilação de plasma de baixa frequência de elétrons deslocalizados, conforme observado em estudo de compósitos CCTO/grafeno, no qual foi comprovado a adequação dos resultados experimentais ao modelo de Drude de dependência da permissividade para elétrons deslocalizado. Segundo este modelo, o valor de constante dielétrica negativa ocorre uma vez que a frequência de oscilação da nuvem de elétrons livres mostra-se maior do que a frequência do campo elétrico externo. Por isso, o aumento da frequência do campo leva ao aumento de ϵ (Figura 38b e 39b), onde ocorre um aumento gradual da constante dielétrica desde de -10^7 até valores da ordem de -10^3 (QU *et al.*, 2018).

Por fim, em comparação entre os tipos de sinterização, observa-se que em frequências da ordem de 10^2 as constantes dielétricas negativas apresentam valores mais expressivos para amostras sinterizadas convencionalmente e com elevados teores de OGR (Figura 40). O aumento significativo destes valores nas amostras convencionais é justificado pela formação de Cu metálico observada através da difração de raios x (figura 28), uma vez que este irá atuar como fase condutora (de forma semelhante ao OGR) na formação de sistemas capacitivos. Comportamento semelhante foi observado em compósitos CCTO/Ni (QU *et al.* 2020b).

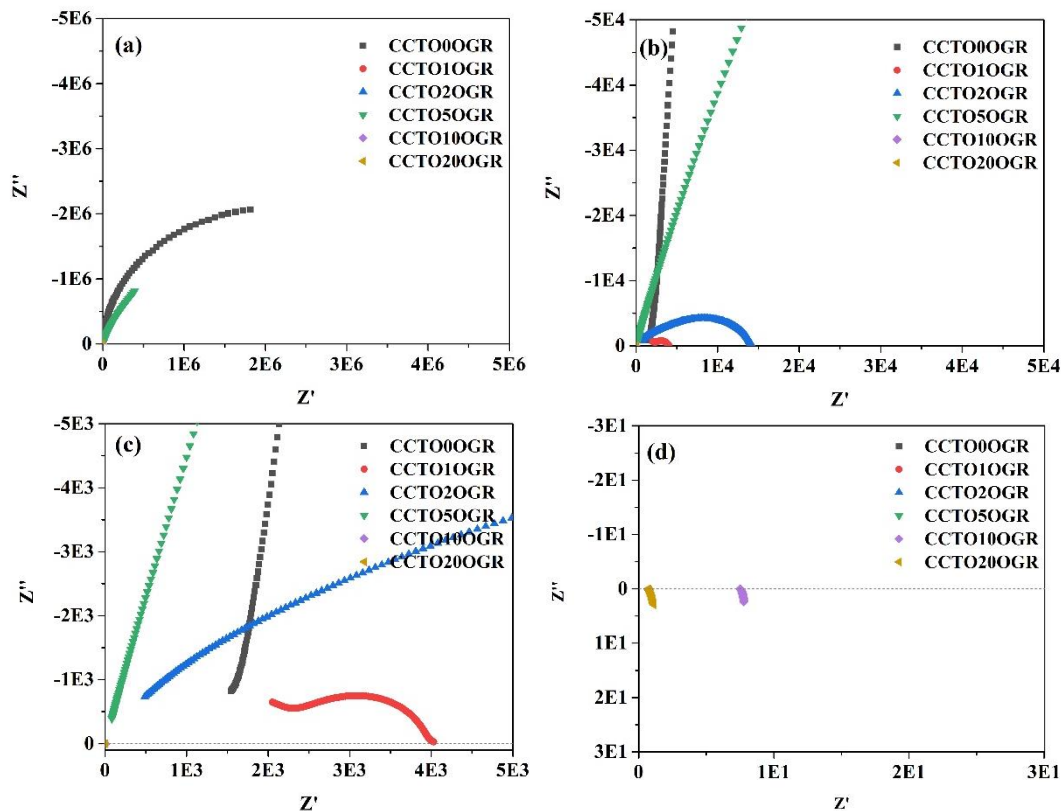
Figura 40 – Gráfico de constante dielétrica (na frequência 10^2 Hz) vs. teor de OGR em compósitos sinterizados pelos métodos convencional e *cold sintering*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

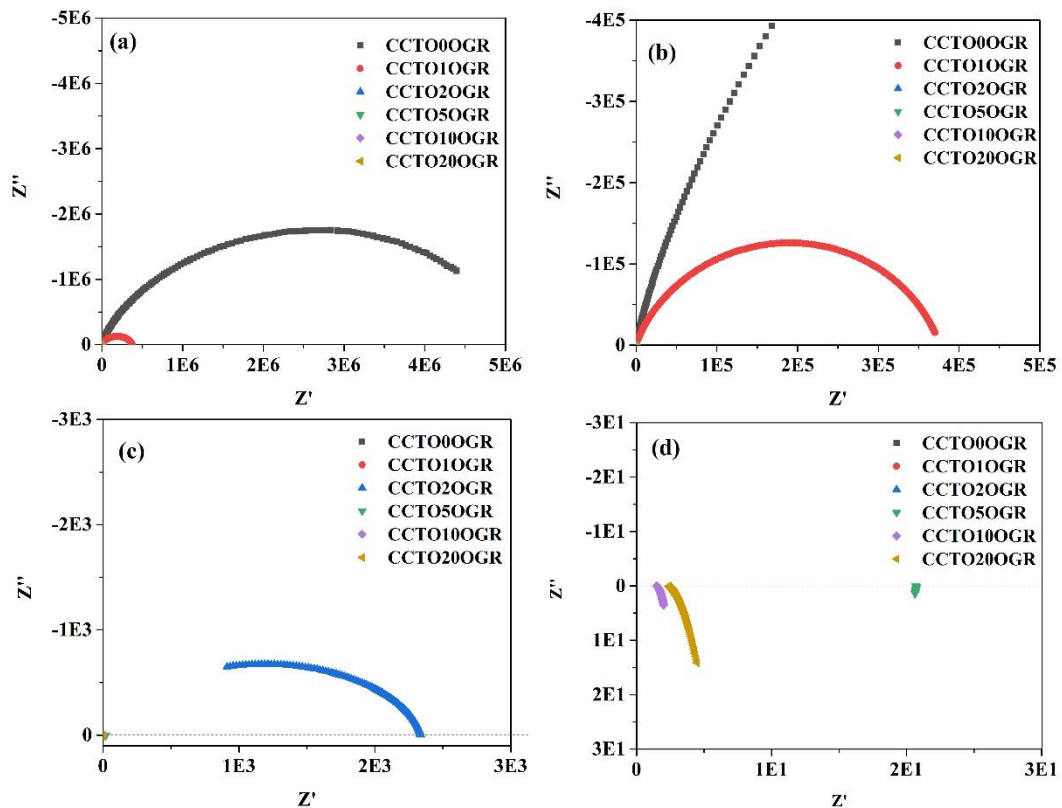
Conforme os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 41, para amostras de baixo teor de OGR produzidas convencionalmente ocorre a formação de semicírculos, característica observada em semicondutores. Nota-se que a impedância imaginária apresenta valores experimentais negativos, e considerando a equação 13, entende-se que os *bulks* produzidos em baixas concentrações de OGR formam um circuito capacitivo, conforme observado em trabalhos similares na literatura (AHMADIPOUR *et al.*, 2020b; QU *et al.*, 2018). Tal efeito foi igualmente observado para amostras produzidas por *cold sintering*, conforme exposto na Figura 42.

Figura 41 – Gráficos com diferentes ampliações dos arcos de impedância das amostras sinterizadas convencionalmente com 1%, 2%, 5%, 10% e 20% de OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

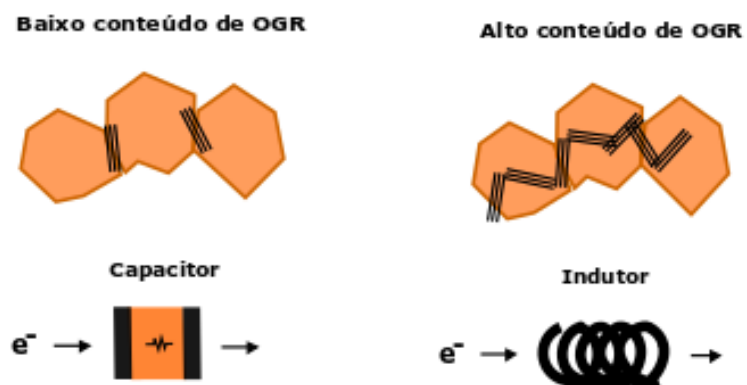
Figura 42 – Gráficos com diferentes ampliações dos arcos de impedância das amostras sinterizadas por *cold sintering* com 1%, 2%, 5%, 10% e 20% de OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em maiores concentrações de OGR ocorre a projeção da curva em valores positivos. Segundo a equação 12 apresentada anteriormente, este comportamento está associado a características predominantemente indutivas. De acordo com modelos apresentados na literatura por Cheng *et al* (2020), entende-se que o comportamento indutor se dá pela formação de uma rede de OGR na qual as folhas de carbono se tocam, conforme apresentado na Figura 43. Vale ressaltar que as amostras, passam de valores positivos a valores negativos em frequências próximas a 10^3 , de modo que o comportamento do material se demonstra pouco dependente da frequência utilizada, com comportamento predominantemente indutivo. Estes comportamentos tem sido relatados na literatura em compósitos com carbono, para os quais espera-se tornar possível a aplicação em dispositivos de ressonadores e de proteção de microondas, aplicações até pouco exploradas em compósitos de CCTO (HUANG *et al.*, 2019; QU *et al.*, 2020).

Figura 43 – Representação esquemática da microestrutura e sua relação com os comportamentos elétricos de *bulks* CCTO/OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Os estudos realizados nos compósitos de CCTO/OGR demonstram a existência de atividade fotocatalítica quando estimuladas em radiação UV, na degradação de corante orgânico. Apesar de valores menores que aqueles encontrados na literatura, os percentuais de fotodegradação de Rodamina B apresentam resultados satisfatórios quanto a velocidade de degradação, uma vez que o uso de OGR ocasionou a redução de concentrações de corante em menor tempo. Acredita-se que tais resultados possam ser potencializados pelo estabelecimento de ligações entre OGR e CCTO através de novos métodos de mistura e síntese, bem como pela redução granulométrica de ambos.

Os experimentos realizados demonstram a possibilidade de fabricação de *bulks* de CCTO a baixas temperaturas por *cold sintering*, técnica ainda não explorada na literatura para a sinterização do CCTO, além da sinterização de compósitos CCTO/OGR. A técnica *cold sintering* mostrou-se vantajosa em relação ao método convencional, uma vez que permite a obtenção de compósitos de CCTO/OGR sem degradação completa da estrutura do CCTO. De acordo com as análises realizadas a partir das caracterizações elétricas dos *bulks* CCTO/OGR, o uso de *cold sintering* produz um comportamento elétrico diferente de amostras convencionais devido as mudanças microestruturais observadas, o que pode resultar em diferentes aplicações. Os compósitos fabricados convencionalmente e por CS apresentam, ambos, comportamentos capacitivos e indutores, os quais são dependentes do teor de OGR e das frequências de trabalho. Comportamentos capacitivos com constantes dielétricas da ordem de 10^3 foram alcançados em teores de até 2%, resultados que demonstram a possibilidade de uso destes materiais como capacitores em sistemas para armazenamento de energia. Enquanto isto, compósitos com percentuais $>2\%$ apresentam propriedades indutoras com constantes dielétricas negativas, possibilitando sua aplicação em ressonadores, barreiras de microondas e blindagem eletromagnética.

Por fim, os estudos realizados demonstram que o uso de OGR combinado a CCTO é promissor do ponto de vista tecnológico, uma vez que traz novas possibilidades de aplicações ao CCTO contribuindo para a multifuncionalidade do mesmo. Além disso, a facilidade de fabricação de *bulks* em temperaturas relativamente baixas demonstrada pelo uso da técnica *cold sintering* agrega novos valores ao CCTO, tornando os compósitos ainda mais atrativos industrialmente.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de novos métodos de fabricação dos compósitos CCTO/OGR na forma de pós;
- Estudo da atividade fotocatalítica dos compósitos CCTO/OGR na forma de pós, sob luz visível.
- Estudo da viabilidade de CCTO/OGR como eletrodos eletroquímicos.
- Estudo do desempenho dos compósitos CCTO/OGR em blindagem eletromagnética.

REFERÊNCIAS

- AB RAHMAN, M. F. *et al.* Wideband frequency tunability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based dielectric resonator antennas via the addition of glass. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, Malden, v. 17, n. 4, p. 1909–1917, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/ijac.13530>. Acesso em: 22 abr. 2021.
- ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, (*online*), v. 5, n.1, p. 10160-10167, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep10160>. Acesso em: 17 out. 2018.
- AFINDI ZAMAN, R *et al.* Dielectric properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite at high frequency range. **Materials Science Forum**, Aedermannsdorf, v. 888, n.1, p. 7–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.888.7>. Acesso em: 25 maio 2020.
- AHMADIPOUR, M.; AIN, M. F.; AHMAD, Z. A. Fabrication of resistance type humidity sensor based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thick film. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, Londres, v. 94, n.1, p. 902–908, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.09.030>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- AHMADIPOUR, M. *et al.* Photocatalytic degradation of organic dye by sol–gel-synthesized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powder. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Materials Park, v. 29, n. 3, p. 2006–2014, 2020. a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04712-1>. Acesso em: 23 dez. 2020.
- AHMADIPOUR, M *et al.* Effects of multiwall carbon nanotubes on dielectric and mechanical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 12, p. 20313–20319, 2020. b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.119>. Acesso em: 16 set. 2020.
- AHMADIPOUR, M *et al.* Influence of annealing temperature on morphological and photocatalytic activity of sputter-coated $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film under ultraviolet light irradiation. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 16, p. 20697–20703, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.053>. Acesso em: 02 fev 2020.
- AHMADIPOUR, M *et al.* A. High sensitivity and selectivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -ZnO composites towards acetone gas at room temperature. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 6, p. 6904–6911, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.116>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. **Nanotechnology**, Bristol, v. 29, n. 34, p. 342001–342031, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>. Acesso em: 10 ago. 2020.
- AL-HYDARY, I. A. D.; ABDULLAH, A. M.; AL-DUJAILI, M. A. A. Utilizing the cold sintering process for sintering the thermally decomposable lead dioxide. **Journal of the Australian Ceramic Society**, Cham, v. 56, n. 1, p. 139–148, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00432-5>. Acesso em: 16 abr. 2020.

AQEEL, M. *et al.* TiO₂ @ RGO (reduced graphene oxide) doped nanoparticles demonstrated improved photocatalytic activity. **Materials Research Express**, Londres, v. 6, n. 8, p. 086215-086226, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab244a>. Acesso em: 05 ago. 2019.

BALACHANDRAN, V.; EROR, N.G. Raman spectra of titanium dioxide. **Journal of solid state chemistry**, San Diego, v. 42, n. 3, p. 276-282, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8). Acesso em: 25 ago. 2020.

BANG, S. H. *et al.* Toward a size scale-up cold sintering process at reduced uniaxial pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 103, n. 4, p. 2322–2327, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.16976>. Acesso em: 04 maio 2020.

BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n.1, p. 102598-102624, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn102598m>. Acesso em: 11 set. 2019.

BARADARAN, S. *et al.* Mechanical properties and biomedical applications of a nanotube hydroxyapatite-reduced graphene oxide composite. **Carbon**, Elmsford, v. 69, p. 32–45, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.054>. Acesso em: 03 set. 2020.

BIANCO, A. *et al.* All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, Elmsford, v. 65, p. 1–6, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>. Acesso em: 14 jun. 2019.

BIESUZ, M. *et al.* A theoretical analysis of cold sintering. **Advances in Applied Ceramics**, Leeds, v. 119, n. 2, p. 75–89, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1692173>. Acesso em: 22 abr. 2020.

BOONLAKHORN, J.; PUTASAENG, B.; THONGBAI, P. Origin of significantly enhanced dielectric response and nonlinear electrical behavior in Ni²⁺-doped CaCu₃Ti₄O₁₂: Influence of DC bias on electrical properties of grain boundary and associated giant dielectric properties. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 6, p. 6944–6949, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.192>. Acesso em: 13 mar 2019.

BOONTUM, A. *et al.* H₂S sensing characteristics of Ni-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ films synthesized by a sol-gel method. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, Lausanne, v. 260, p. 877–887, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.090>. Acessado em: 21 jun. 2019.

BOUVILLE, F.; STUDART, A. R. Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature. **Nature Communications**, Londres, v. 8, n.1, p. 14655-14663, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms14655>. Acesso em: 14 ago. 2020.

CATALANO, M. R. *et al.* CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films on conductive oxide electrode: A comparative study between chemical and physical vapor deposition routes. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 133, n. 2, p. 1108–1115, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.024>. Acesso em: 21 nov. 2020.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 ed Rio de Janeiro: LTC, 2008. 589p.

CHAI, G. *et al.* Preparation and characterization of λ -Ti₃O₅ by carbothermal reduction of TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 621, n.1, p. 404-410, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.011>. Acesso em 10 out. 2020.

CHEN, J. *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, Elmsford, v. 64, p. 225–229, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>. Acesso em: 04 abr. 2019.

CHEN, X. *et al.* Recent research developments in polymer heat exchangers - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Lausanne, v. 60, p. 1367–1386, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.024>. Acesso em: 21 nov. 2020.

CHEN, Y. *et al.* Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—A Review. **International Journal of Molecular Science**, v.16, n.12, p. 30223–30250, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijms161226227>. Acesso em 13 out. 2019.

CHENG, C. *et al.* Radio-frequency negative permittivity of carbon nanotube/copper calcium titanate ceramic nanocomposites fabricated by spark plasma sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 2, p. 2261–2267, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.213>. Acesso em: 13 out. 2020.

CHENG, P. *et al.* Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics doped by La³⁺. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 12, p. 15320–15326, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.023>. Acesso em: 10 ago. 2020.

CHHETRY, A. *et al.* Enhanced sensitivity of capacitive pressure and strain sensor based on CaCu₃Ti₄O₁₂ wrapped hybrid sponge for wearable applications. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 30, n. 31, p. 1910020-1910033, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201910020>. Acesso em: 11 nov. 2020.

CHI, Q. *et al.* High energy storage density for poly(vinylidene fluoride) composites by introduced core-shell CaCu₃Ti₄O₁₂@Al₂O₃ nanofibers. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 6, n. 7, p. 8641–8649, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00941>. Acesso em 12 nov. 2020.

CHOE, G. *et al.* Anti-oxidant activity reinforced reduced graphene oxide/alginate microgels: Mesenchymal stem cell encapsulation and regeneration of infarcted hearts. **Biomaterials**, Oxford, v. 225, n.1, p. 119513-119525, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119513>. Acesso em: 20 nov. 2020.

CHOI, M. *et al.* A supercritical ethanol route for one-pot synthesis of tin sulfide–reduced graphene oxides and their anode performance for lithium ion batteries. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 59, p. 160-168, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.020>. Acessado dia 16 nov. 2020.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Review**, Cambridge, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>. Acesso em: 13 abr. 2019.

DENG, G. *et al.* Chemical nature of colossal dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin film by pulsed laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 17, 172909, 1-4, 2008. Disponível

em:<https://doi.org/10.1063/1.2919076>. Acesso em: 18 mar 20.

DE SILVA, K. K. H.; HUANG, H.-H.; YOSHIMURA, M. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 447, n.1, p. 338–346, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.243>. Acesso em: 12 abr. 2019.

DISSANAYAKE, D. M. A. S.; CIFUENTES, M. P.; HUMPHREY, M. G. Optical limiting properties of (reduced) graphene oxide covalently functionalized by coordination complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 375, n.1, p.489-513, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.003>. Acesso em: 20 maio 2019.

DONG, R.; MA, P. X.; GUO, B. Conductive biomaterials for muscle tissue engineering. **Biomaterials**, Oxford, v. 229, n. 1, p. 119584-119604, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119584>. Acesso em: 20 nov. 2020.

DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Review**, Cambridge, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Disponível em: 1 <https://doi.org/10.1039/b917103g>. Acesso em: 13 abr. 2019.

FAN, W. *et al.* Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 21, p. 10694–10701, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp2008804>. Acesso em: 12 jan. 2020.

FELIX, A. A. *et al.* Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 129–136, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.039>. Acesso em: 23 maio 2019.

FELIX, A. A. *et al.* Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 38, n. 15, p. 5002–5006, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.045>. Acesso em: 23 maio 2019.

FENG, M. *et al.* Dielectric and thermal properties of novel three-component CCTO/MWCNTs/polyarylene ether nitrile composite films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 24, n. 10, p. 3652–3659, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1299-7>. Acesso em: 12 ago. 2020.

GHOLAMPOUR, A. *et al.* From graphene oxide to reduced graphene oxide: impact on the physiochemical and mechanical properties of graphene-cement composites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 9, n. 49, p. 43275–43286, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16736>. Acesso em: 21 ago. 2020.

GRAÇA, M. P. F. *et al.* Microwave dielectric properties of CCTO/PVA composites. **Advances in Materials Science and Engineering**, Washington, v. 2008, n. 1, p. 6067519-6067526, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2018/6067519>. Acesso em: 12 ago. 2020.

GUO, H *et al.* Cold sintering process for 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 37, n. 5, p. 2303–2308, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.011>. Acesso em: 03 abr. 2020.

GUO, H. *et al.* Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 99, n. 11, p. 3489–3507, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.14554>. Acesso em: 05 maio 2020.

GUO, H *et al.* Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 136, n. 1, p. 141–148, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.004>. Acesso em: 05 abr. 2020.

GUO, J. *et al.* Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v. 49, n. 1, p. 275–295, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>. Acesso em: 03 abr. 2020.

GUPTA, B. *et al.* Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. **Scientific Reports**, Londres, v. 7, 45030, p.1-14, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep45030>. Acesso em: 23 jun. 2019.

HAILILI, R. *et al.* Octahedral-shaped perovskite CaCu₃Ti₄O₁₂ with dual defects and coexposed {(001), (111)} facets for visible-light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 254, n.1, p. 86–97, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.086>. Acesso em: 25 jun. 2019.

HAILILI, R. *et al.* Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of CaCu₃Ti₄O₁₂ with controllable morphologies for antibiotic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 221, n.1, p. 422–432, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.026>. Acesso em: 25 jun 2019.

HANAOR, D. A. H., *et al.* Abnormal grain growth of rutile TiO₂ induced by ZrSiO₄. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdã, v. 359, p. 83–91, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.08.015>. Acesso em: 13 nov. 2020.

HAQUE, A. *et al.* Change in magnetic properties of La₂MnCoO₆ in composite with CaCu₃Ti₄O₁₂. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdã, v. 494, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165847>. Acesso em: 14 set. 2019.

HEIDARY, D.S.B. *et al.* Microstructures and electrical properties of V₂O₅ and carbon-nanofiber composites fabricated by cold sintering process. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokio, v. 57, n.1, p. 025702-025722, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.025702>. Acesso em: 23 out. 2020.

HENDERSON, G. S.; DE GROOT, F. M. F.; MOULTON, B. J. A. X-ray absorption near-edge structure (XANES) Spectroscopy. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Chantilly, v. 78, n. 1, p. 75–138, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.3>. Acesso em: 02 maio 2019.

HUANG, H. Q.; TANG, J.; LIU, J. Preparation of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics by hydrothermal-assisted cold sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 6, p. 6753–6758, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.166>. Acesso em: 16 mar 2019.

HOANG Nam, N. Raman spectroscopy of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics revisited. **VNU Journal of Science: Mathematics – Physics**, Hanoi, v.34, n. 8, p. 79-84, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4289>. Acesso em: 03 ago. 2020.

- HUANG, X. *et al.* Processing conditions dependent tunable negative permittivity in reduced graphene oxide-alumina nanocomposites. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 14, p. 17784–17792, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.349>. Acesso em: 26 set. 2020.
- HWANG, T. *et al.* High-performance polyvinyl chloride gel artificial muscle actuator with graphene oxide and plasticizer. **Scientific Reports**, Londres, v. 9, n. 1, 9658, p. 1-9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46147-2>. Acesso em: 9 out. 2019.
- IBRAYEV, N. *et al.* Synthesis and study of the properties of nanocomposite materials TiO₂-GO and TiO₂-rGO. **Materials Research Express**, Londres, v. 6, n. 12, p. 125036-125047, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab51a3>. Acesso em: 25 ago. 2020.
- JESUS, L. M. *et al.* Electric field-assisted flash sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂: Microstructure characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 682, n.1, p. 753–758, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.002>. Acesso em: 11 nov. 2020.
- JING, Y. *et al.* Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 16, p. 20570–20574, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.192>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- KANG, X. *et al.* Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 102, n. 8, p. 4459–4469, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.16340>. Acesso em: 05 maio 2020.
- KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, Maryland, v. 2, n. 3, p. 032183-032197, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4756995>. Acesso em: 02 jun. 2020.
- KARIM, S. A. *et al.* Microstructure and dielectric properties of silicone rubber/CCTO composites. **AIP Conference Proceedings**, Maryland, v. 2068, n. 1, p. 20049, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5089348>. Acesso em: 10 jun. 2020.
- KAWRANI, S. *et al.* Segregation of copper oxide on calcium copper titanate surface induced by Graphene Oxide for Water splitting applications. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 516, n.1, p.146051, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146051>. Acesso em: 15 maio 2020.
- KHARE, A. *et al.* Effect of sintering duration on the dielectric properties of 0.9BaTiO₃–0.1CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocomposite synthesized by solid state route. **Microelectronic Engineering**, Amsterdã, v. 164, n.1, p. 1–6, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.06.013>. Acesso em: 01 set. 2020.
- KIM, K. M. *et al.* Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 43, n. 2, p. 284–291, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.03.014>. Acesso em: 12 set. 2019.
- KIM, S.-W. *et al.* Studying the reduction of graphene oxide with magnetic measurements. **Carbon**, Elmsford, v. 142, p. 373–378, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.068>. Acesso em: 28 set. 2020.

KRISHNAMOORTHY, K *et al.* Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, New York, v. 106, n. 3, p. 501–506, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6720-6>. Acesso em: 03 set. 2020.

KULAWIK, J.; SZWAGIERCZAK, D.; SYNKIEWICZ, B. Fabrication of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ multilayer capacitors, their microstructure and dielectric properties. **Ferroelectrics**, Abingdon, v. 447, n. 1, p. 19–32, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.821385>. Acesso em: 13 set. 2020.

KUMAR, R. *et al.* Microwave sintering of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An interfacial conductance and dipole relaxation effect. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 541, n.1, p. 428–432, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.052>. Acesso em: 13 abr. 2020.

KUSHWAHA, H. S *et al.* Efficient solar energy conversion using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ photoanode for photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Scientific Reports**, Londres, v. 6, n.1, 18557, p.1-10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep18557>. Acesso em: 20 mar 2019.

LAN, T., *et al.* Rutile TiO_2 mesocrystals with tunable subunits as a long-term cycling performance anode for sodium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 699, n. 1, p. 455–462, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.337>. Acesso em: 12 dez. 2020.

LEE, H. J.; YOON, J. G. Graphene nanomaterials-based radio-frequency/microwave biosensors for biomaterials detection, **Materials**, Basel, v. 12, n. 6, p.952-962, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12060952>. Acesso em: 21 jun. 2020.

LI, J. *et al.* Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of “ $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 16, p. 5223-5225, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm048345u>. Acesso em: 12 set. 2020.

LI, G. L.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. First-principles study of the electronic and magnetic structures of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, Amsterdã, v. 344, n. 2–4, p. 238–246, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.07.005>. Acesso em: 22 abr. 2021.

LI, M *et al.* Humidity sensitive properties of pure and Mg-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, Lausanne, v. 147, n. 2, p. 447–452, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.063>. Acesso: 21 mar 2020.

LI, W. *et al.* Large reduction of dielectric losses of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics via air quenching. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 8, p. 6618–6621, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.029>. Acesso em: 13 set. 2020.

LI, Z. *et al.* Enhanced mechanical properties of graphene (reduced graphene oxide)/aluminum composites with a bioinspired nanolaminated structure. **Nano Letters**, Washington, v. 15, n. 12, p. 8077–8083, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03492>. Acesso em: 03 out. 2020.

- LIANG, C *et al.* Superior electromagnetic interference shielding 3D graphene nanoplatelets/reduced graphene oxide foam/epoxy nanocomposites with high thermal conductivity. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 7, n. 9, p. 2725–2733, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8TC05955A>. Acesso em: 03 set. 2020.
- LIN, H. *et al.* Tuning the nonlinear current-voltage behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by spark plasma sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 7, p. 8650–8655, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.089>. Acesso em: 13 set. 2020.
- LIN, Y. *et al.* Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n.1, p. 3455–3461, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C0JM01859G>. Acesso em: 01 maio 2020.
- LIU, S. *et al.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n. 9, p. 6971–6980, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn202451x>. Acesso em: 16 ago. 2020.
- LÓH, N. J. *et al.* A review of two-step sintering for ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 12556–12572, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>. Acesso em: 13 abr. 2020.
- LÖHNERT, R. *et al.* Integration of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ capacitors into LTCC multilayer modules. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 35, n. 11, p. 3043–3049, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.001>. Acesso em: 22 nov. 2020.
- LUO, X. J. *et al.* Conductivity-permittivity relations in oxygen deficient $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 11, p. 12007–12013, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.169>. Acesso em: 30 jul. 2019.
- MA, J. *et al.* Composition, microstructure and electrical properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics fabricated by cold sintering assisted sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 986–993, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.044>. Acesso em: 04 maio 2020.
- MA, J. P. *et al.* Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO_3 ceramics prepared via cold sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 4436–4441, 2018. a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.044>. Acesso em: 20 maio 2019.
- MA, Y.-J. *et al.* Fabrication of TiO_2 thin films with both anatase and rutile structures together using the ion-implantation method. **Optical Materials Express**, Washington, v. 8, n. 3, p. 532, 2018. b. Disponível em: <https://doi.org/10.1364/OME.8.000532>. Acesso em: 23 out. 2020.
- MAITY, S. *et al.* Investigation of electrochemical performances of ceramic oxide $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanostructures. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 269, n. 1, p. 600–607, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.016>. Acesso em 30 ago. 2020.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra, **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 9, n.23, p. 6814–6817, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>. Acesso em: 05 out. 2020.

MALEKI SHAHRAKI, M. *et al.* An engineering design based on nano/micro-sized composite for CaTiO₃/ CaCu₃Ti₄O₁₂ materials and its dielectric and non-Ohmic properties. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 17, p. 21676–21683, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.166>. Acesso em: 20 set. 2020.

MAZZO, T. M. *et al.* CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, Amsterdã, v. 32, p. 990–997, 2010. Disponível em: [oi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.039](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.039). Acesso em: 22 abr. 2021

MCGUINNESS, C. *et al.* X-ray spectroscopic study of the electronic structure of the high-dielectric-constant material CaCu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, College PK, v. 71, n. 19, p. 195111-19519, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.195111>. Acesso em: 02 out. 2020.

MEDRI, V. *et al.* Nano-to-macroporous TiO₂ (anatase) by cold sintering process. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 39, n. 7, p. 2453–2462, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.047>. Acesso em: 06 abr. 2020.

MEHRALI, M. *et al.* Synthesis, mechanical properties, and in vitro biocompatibility with osteoblasts of calcium silicate-reduced graphene oxide composites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 6, n. 6, p. 3947–3962, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am500845x>. Acesso em: 12 ago. 2020.

MIAO, W. *et al.* Cholesteryl hyaluronic acid-coated, reduced graphene oxide nanosheets for anti-cancer drug delivery. **Biomaterials**, Oxford, v. 34, n. 37, p. 9638–9647, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.08.058>. Acesso em: 20 nov. 2020.

MIN, S.; LU, G. Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 28, p. 13938–13945, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp203750z>. Acesso em: 18 dez. 2019.

MOHAMMED, J. J. *et al.* Microstructure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 61, n. 8–9, p. 1835–1838, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.192>. Acesso em: 23 out. 2020.

MOHAMMED, J. *et al.* Electromagnetic interference (EMI) shielding, microwave absorption, and optical sensing properties of BaM/CCTO composites in K u -band. **Results in Physics**, Amsterdã, v. 13, n.1, p. 102307-102321, 2019. Disponível em: [10.1016/j.rinp.2019.102307](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102307). Acesso em: 22 set. 2020.

MONTEAGUDO, J. M. *et al.* Effect of reduced graphene oxide load into TiO₂P₂₅ on the generation of reactive oxygen species in a solar photocatalytic reactor. Application to antipyrine degradation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 380, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122410>. Acesso em: 18 set. 2020.

MORENO, H. *et al.* Tunable photoluminescence of CaCu₃Ti₄O₁₂ based ceramics modified with tungsten. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 850, n.1, p. 156652-156669, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156652>. Acesso em: 11 nov. 2020.

MOURA, F. *et al.* Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium

copper titanate powders, **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n.4, p. 3499-3506, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.034>. Acesso em: 16 maio 2019.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800032>. Acesso em: 20 ou 2020.

MU, C. *et al.* Enhanced Piezocapacitive Effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polydimethylsiloxane Compositated Sponge for Ultrasensitive Flexible Capacitive Sensor. **ACS Applied Nano Materials**, Washington, v. 1, n. 1, p. 274–283, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnm.7b00144>. Acesso em: 14 out. 2020.

MUZYKA, R. *et al.* Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. **Materials**, Washington, v. 11, n. 7, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma11071050>. Acesso em: 16 out. 2020.

NAKAYA, H. *et al.* Applying cold sintering process to a proton electrolyte material: CsH_2PO_4 . **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 39, n. 2–3, p. 396–401, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.001>. Acesso em: 12 abr. 2020.

NAKAYA, H.; IWASAKI, M.; RANDALL, C. A. Thermal-assisted cold sintering study of a lithium electrolyte: $\text{Li}_{13.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$. **Journal of Electroceramics**, Dordrecht, v. 44, n. 1–2, p. 16–22, 2020. Disponível em: [10.1007/s10832-019-00196-1](https://doi.org/10.1007/s10832-019-00196-1). Acesso em: 20 out. 2020.

NATKAEAO, A. *et al.* Highly selective sub–10 ppm H_2S gas sensors based on Ag-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, Lausanne, v. 260, p. 571–580, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.134>. Acesso em: 21 mar 2020.

NGUYEN, C. H.; JUANG, R. S. Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 76, p. 296–309, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.054>. Acesso em: 30 maio 2019.

OLIVEIRA, L. H. *et al.* Correlation between photoluminescence and structural defects in $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ systems. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 96, n. 1, p. 209–217, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.12020>. Acesso em: 24 jun. 2019.

ORREGO, S. *et al.* Photoluminescence behavior on Sr^{2+} modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 9, p. 10781–10789, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.116>. Acesso em: 13 set. 2019.

PAL, K. *et al.* Application of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based quadruple perovskites as a promising candidate for optoelectronic devices. **Chemical Physics Letters**, Amsterdã, v. 699, p. 229–233, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.03.062>. Acesso em: 12 maio 2019.

PANDEY, R. K. *et al.* Applications of CCTO supercapacitor in energy storage and electronics.

AIP Advances, Maryland, v. 3, n. 6, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4812709>. Acesso em: 03 ago. 2020.

PANDOLFO, F.G. **Análise modal de materiais compósitos**. 2006. 64 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/201/Dissertacao%20Felipe%20G%20Pandolfo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 mar 2020.

PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 90, p. 75–127, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>. Acesso em 21 maio 2019.

PARRA, R *et al.* Sol-gel synthesis of mesoporous $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films and their gas sensing response. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 183, n. 6, p. 1209–1214, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.033>. Acesso em: 29 ago. 2020.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, Elmsford, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>. Acesso em: 13 abr. 2019.

PHANICHPHANT, S. *et al.* Evaluating the photocatalytic efficiency of the BiVO_4/rGO photocatalyst. **Scientific Reports**, Londres: v. 9, n.1, 16091, p. 1-9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52589-5>. Acesso em: 12 jun. 2019.

PROMPA, K *et al.* Very high performance dielectric and non-ohmics properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics for X8R capacitors. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 11, p. 13267–13277, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.156>. Acesso em: 13 set. 2020.

QIU, Y *et al.* Microstructure, dielectric and nonlinear electrical properties associated with sintering conditions in calcium copper titanate ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 28, n. 15, p. 11091–11097, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6894-6>. Acesso em: 13 ago. 2020.

QU, Y.; *et al.* Low-temperature sintering graphene/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanocomposites with tunable negative permittivity. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 771, n.1, p. 699–710, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.049>. Acesso em: 10 jun. 2019.

QU, Y. *et al.* Functional nano-units prepared by electrostatic self-assembly for three-dimension carbon networks hosted in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics towards radio-frequency negative permittivity. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 743, n.1, p. 618–625, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.024>. Acesso em: 10 jun. 2019.

QU, Y. *et al.* Tunable radio-frequency negative permittivity of Carbon/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ metacomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 834, n.1, p. 155164-155175, 2020. a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155164>. Acesso em: 13 set. 2020.

QU, Y. *et al.* Simultaneous epsilon-negative and mu-negative property of $\text{Ni}/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ metacomposites at radio-frequency region. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 847, n.1, p. 156526-156533, 2020. b. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156526>. Acesso em: 13 set. 2020.

RAMAJO, L. A *et al.* Dielectric Behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Epoxy Composites **Materials Research**, São Carlos, v. 11, n.1, p.85-88, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392008000100016>. Acesso em: 15 out. 2020.

RAMÍREZ, M. A. *et al.* Non-Ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 89, n. 21, p. 212102-212112, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2393122>. Acesso em: 19 outo 2020.

REDDY, S *et al.* Allotropic carbon (graphene oxide and reduced graphene oxide) based biomaterials for neural regeneration, **Current Opinion in Biomedical Engineering**, London, v. 6, n.1, p. 120-129, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2018.05.001>. Acesso em: 13 maio 2019.

RIQUET, G *et al.* Sintering mechanism and grain growth in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 7, p. 9185–9191, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.261>. Acesso em: 13 set. 2020.

RIVERO, M. J *et al.* Kinetic performance of TiO_2/Pt /reduced graphene oxide composites in the photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v.44, n.1, p. 101–109, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.115>. Acesso em: 15 jun. 2020.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoluminescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1806-11172012000400009>. Acesso em: 13 out. 2020.

ROMERO, A *et al.* Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 203, p. 284–292, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.013>. Acesso em: 21 mar 2019.

ROMERO, J. J *et al.* F. Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 30, n. 3, p. 737–742, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.024>. Acesso em: 13 ago. 2020.

ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. Raman spectroscopy, review. **International Journal of Engineering and Technical Research**, Shahtra, v. 6, n. 1, p. 50–64, 2016. Disponível em: https://www.erpublication.org/page/view_issue/volume6-issue1. Acesso em: 22 abr. 2021.

ROWLEY-NEALE, S. J *et al.* A overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms, **Applied Materials Today**, Amsterdã, v.10, n.1, p.218-226, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.010>. Acesso em: 15 jun. 2019.

SAHU, M.; CHOUDHARY, R. N. P. Processing and electrical characteristics of barium doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, Lausanne, v. 20, n. 1, p. 16–23, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42341-018-0073-1> Acesso em: 20 out. 2020.

SCHMIDT, R. *et al.* Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 32, n. 12, p. 3313–3323, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.040> . Acesso em: 18 ago. 2020.

SEN, A.; CHATTOPADHYAY, K. K. Nanostructured $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ for environmental remediation through visible light active catalysis. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 27, n. 10, p. 10393–10398, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5125-x>. Acesso em: 21 maio 2019.

SEO, J. H. *et al.* Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO_4 cathode with high volumetric capacity. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 146, n.1, p. 267–271, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.12.005>. Acesso em: 05 abr. 2020.

SEO, J. H. *et al.* Cold sintering process for fabrication of a high volumetric capacity $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, Amsterdã, v. 250, n. October 2018, p. 114435, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114435>. Acesso em 13 maio 2020.

SEQUINEL, T. *et al.* Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, Lousanne, v. 583, n.1, p. 488–491, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.210>. Acesso em: 11 jun. 2019.

SERRANO, A. *et al.* Cold sintering process of ZnO ceramics: Effect of the nanoparticle/microparticle ratio. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v.40, n. 15, p. 5535-5542, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.059>. Acesso em: 13 jun. 2020.

SHAO, Y *et al.* Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 4, p. 743–748, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B917975E>. Acesso em: 21 ou 2020.

SHAOHUA, L.; CONG, W.; YONG, T. Non-ferroelectric giant dielectric and varistor CCTO. **Progress in Chemistry**, Beijing, v. 21, n. 7, p. 1603–1610, 2009. Disponível em: <http://manu56.magtech.com.cn/progchem/EN/abstract/abstract10062.shtml>. Acesso em: 22 abr. 2021.

SHENG, Z. *et al.* Protein-assisted fabrication of nano-reduced graphene oxide for combined in vivo photoacoustic imaging and photothermal therapy. **Biomaterials**, Oxford, v. 34, n. 21, p. 5236–5243, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.03.090>. Acesso em: 20 nov. 2020.

SHER SHAH, M. S. A *et al.* Green synthesis of biphasic TiO_2 -reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 4, n. 8, p. 3893–3901, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am301287m>. Acesso em: 19 ago. 2020.

SINCLAIR, D. Characterization of flectro-materials using ac impedance spectroscopy. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v. 34, n. 2, p. 55–65, 1995. Disponível em: <http://boletines.secv.es/upload/199534055.pdf>. Acesso em: 11 out. 2020.

SINCLAIR, D. C *et al.* CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 80, n. 12, p. 2153–2155, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1463211>. Acesso em: 03 maio 2020.

SMITH, A. E. *et al.* An anion substitution route to low loss colossal dielectric CaCu₃Ti₄O₁₂. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 182, n. 2, p. 409–411, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.037>. Acesso em: 02 maio 2020.

SMITH, A. T *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, Amsterdã, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>. 13 set. 2020.

SOLTANI, T.; TAYYEBI, A.; LEE, B. K. Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO₄/reduced graphene oxide under visible-light irradiation. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 232, n. September 2017, p. 713–721, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.133>. Acesso em: 12 out. 2020.

STROYUK, A. L *et al.* Photochemical reduction of graphene oxide in colloidal solution. **Theoretical and Experimental Chemistry**, New York, v. 48, n.1, p. 2-13, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9235-0>. Acesso em: 13 out. 2020.

SUBRAMANIAN, M. A *et al.* High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 151, n. 2, p. 323–325, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8703>. Acesso em: 18 abr. 2019.

TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Metal oxide mesocrystals with tailored structures and properties for energy conversion and storage applications. **NPG Asia Materials**, Tokio, v. 6, p.1–11 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/am.2014.21>. Acesso em: 11 out. 2020.

TANG, J. *et al.* In-situ and selectively laser reduced graphene oxide sheets as excellent conductive additive for high rate capability LiFePO₄ lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, Amsterdã, v. 412, p. 677–682, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.009>. Acesso em: 13 out. 2020.

THOMAS, P. *et al.* Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/ CaCu₃Ti₄O₁₂ composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 70, n. 3, p. 539–545, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.12.014>. Acesso em: 10 jun. 2019.

THOMPSON, B. C.; MURRAY, E.; WALLACE, G. G. Graphite oxide to graphene. Biomaterials to bionics. **Advanced Materials**, Weinheim, v.27, n. 46, p. 7563-7582, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201500411>. Acesso em: 11 out. 2020.

TIAN, W. *et al.* A review on lattice defects in graphene: Types generation effects and regulation, **Micromachines**, Basel, v.8, n. 5, p. 163-173, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/mi8050163>. Acesso em: 13 jun. 2020.

TOPOROVSKA, L. *et al.* Zinc oxide: reduced graphene oxide nanocomposite film for heterogeneous photocatalysis. **Optical and Quantum Electronics**, Dordrecht, v. 52, n. 1, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2132-1>. Acesso em: 10 jun. 2020.

TRAPALIS, A. *et al.* TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 180, n.1, p. 637–647, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.009>. Acesso em: 27 jun. 2019.

TSUJI, K. *et al.* Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300°C. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 40, n. 4, p. 1280–1284, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022>. Acesso em: 14 set. 2020.

VALIM, D. *et al.* Raman scattering and x-ray diffraction studies of polycrystalline CaCu₃Ti₄O₁₂ under high-pressure. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, College PK, v. 70, n. 13, p. 132103-122111, 2004. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2474/1/2004_art_afalmeida.pdf. Acesso em: 11 out. 2020.

VOIRY, D. *et al.* High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. **Science**, Washington, v. 353, n. 6306, p. 1413–1416, 2016. Disponível em: [10.1126/science.aah3398](https://doi.org/10.1126/science.aah3398). Acesso em: 06 maio 2019.

WAN, W. *et al.* Calcium copper titanate/polyurethane composite films with high dielectric constant, low dielectric loss and super flexibility. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 5, p. 5086–5092, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.108>. Acesso em: 12 set. 2020.

WANG, D. *et al.* Cold-sintered temperature stable Na_{0.5}Bi_{0.5}MoO₄-Li₂MoO₄ microwave composite ceramics. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 6, n. 2, p. 2438–2444, 2018. a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03889>. Acesso em: 21 abr. 2020.

WANG, J. *et al.* Improved dielectric, nonlinear and magnetic properties of cobalt-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 38, n. 10, p. 3505–3511, 2018. b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.015>. Acesso em: 13 ago. 2019.

WANG, X. *et al.* Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 41, p. 9032–9036, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C0JM01852J>. Acesso em: 20 out. 2020.

WANG, Y.; HE, P.; LI, F. Graphene-improved dielectric property of CCTO/PVDF composite film. **Ferroelectrics**, Abingdon, v. 540, n. 1, p. 154–161, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1611108>. Acesso em: 03 jan. 2020.

WANG, Y. *et al.* CuO Nanorods-decorated reduced graphene oxide nanocatalysts for catalytic oxidation of CO. **Catalysts**, Amsterdã, v. 6, n. 12, p.214-224, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal6120214>. Acesso em: 13 jun. 2019.

WHANGBO, M. H.; SUBRAMANIAN, M. A. Structural model of planar defects in CaCu₃Ti₄O₁₂ exhibiting a giant dielectric constant. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 18, n. 14, p. 3257–3260, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm060323f>. Acesso em: 02 jun. 2019.

- WU, Y. *et al.* Functional nano-units prepared by electrostatic self-assembly for three-dimension carbon networks hosted in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics towards radio-frequency negative permittivity. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 743, n.1, p.618-625, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.024>. Acesso em: 11 set. 2019.
- XIE, C. *et al.* Microstructure and dielectric properties of PTFE-based composites filled by micron/submicron-blended CCTO. **Crystals**, Amsterdã, v. 126, n. 7, p.126-134, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cryst7050126>. Acesso em: 12 out. 2020.
- XU, B. *et al.* What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 4, n. 8, p. 2826–2830, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1EE01198G>. Acesso em: 11 out. 2020.
- XU, C. *et al.* Enhanced electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by spark plasma sintering: Role of Zn and Al co-doping. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 792, n.1, p. 1079–1087, 2019. a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.131>. Acesso em: 14 set. 2019.
- XU, D. *et al.* Enhanced dielectric properties and electrical responses of cobalt-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 773, n.1, p. 853–859, 2019. b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.340>. Acesso em: 30 nov. 2020.
- XU, Z. *et al.* Preparation and characterization of Mg^{2+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pigment with high NIR reflectance. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 16, p. 25306-25312, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.324>. Acesso em: 14 ago. 2020.
- YAN, S. *et al.* Rational design of flower-like FeCo_2S_4 /reduced graphene oxide films: Novel binder-free electrodes with ultra-high conductivity flexible substrate for high-performance all-solid-state pseudocapacitor. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 381, n.1, p. 122695-122704, 2020.
- YANG, J.; SHEN, M.; FANG, L. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 59, n. 29–30, p. 3990–3993, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.049>. Acesso em: 15 out. 2020.
- YANG, Y. *et al.* Flexible self-healing nanocomposites for recoverable motion sensor. **Nano Energy**, Washington, v. 17, n.1, p. 1–9, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.023>. Acesso em: 27 mar 2020.
- YE, X. *et al.* Facile in situ hydrothermal synthesis of titania nanosheets on reduced graphene oxide with photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 385, n. September, p. 112085-112081, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112085>. Acesso em: 04 nov. 2020.
- YU, R. *et al.* Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 32, n. 6, p. 1245–1249, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.039>. Acesso em: 12 abr. 2020.

ZHAO, J.; LIU, J.; MA, G. Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 1221–1225, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052>. Acesso em: 14 ago. 2020.

ZHAO, J *et al.* High-conductivity reduced-graphene-oxide/copper aerogel for energy storage. **Nano Energy**, Washington, v. 60, p. 760–767, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112085>. Acesso em: 12 out. 2020.

ZHAO, X *et al.* and dielectric relaxations of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by heat treatments in different atmospheres. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 24, n. 2, p. 764–773, 2017. Disponível em: 10.1109/TDEI.2017.006278. Acesso em: 02 jul. 2019.

ZHEN, J. *et al.* Laboratory gas-phase infrared spectra of two astronomically relevant PAH cations: Diindenoperylene, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}^+$ and Dicoronylene, $\text{C}_{48}\text{H}_{20}^+$. **The Astrophysical Journal**, Bristol, v. 854, n.1, p. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaa7f2>. Acesso em: 22 out. 2020.

ZHU, Y. *et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, an efficient catalyst for ibuprofen removal by activation of peroxymonosulfate under visible-light irradiation. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 17, n. 1, p. 481–486, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0776-x>. Acesso em: 11 set. 2020.

ZHUK, N. A. *et al.* Thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: simultaneous thermal analysis and high-temperature mass spectrometric study. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 17, p.20841–20844, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.088>. Acesso em: 13 ago. 2020.