



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EFEITO DE PARÂMETROS DE REDUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
SOBRE A ESTRUTURAÇÃO DE AEROGÉIS: UM ESTUDO POR
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL**

CAMILA MIRANDA FONSÊCA DUARTE

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Iara de Fátima Gimenez

SÃO CRISTOVÃO, SE-BRAZIL

Janeiro/2025

CAMILA MIRANDA FONSÊCA DUARTE

**EFEITO DE PARÂMETROS DE REDUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
SOBRE A ESTRUTURAÇÃO DE AEROGÉIS: UM ESTUDO POR
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Iara de Fátima Gimenez

EFEITO DE PARÂMETROS DE REDUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
SOBRE A ESTRUTURAÇÃO DE AEROGÉIS: UM ESTUDO POR
ESPECTROSCOPIAS VIBRACIONAIS

Camila Miranda Fonseca Duarte

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Profa. Dra. Iara de Fatima Gimenez

Prof. Dr. Eliel Gomes da Silva Neto

Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2025

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

D812e Duarte, Camila Miranda Fonseca
Efeito de parâmetros de redução de óxido de grafeno sobre a
estruturação de aerogéis: um estudo por espectroscopias
vibracionais / Camila Miranda Fonseca Duarte ; orientadora Iara
de Fatima Gimenez. - São Cristóvão, 2025.
83 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2025.

1. Grafeno. 2. Vitamina C. 3. Raman, Espectroscopia de. I.
Gimenez, Iara de Fatima orient. II. Título.

CDU 66.017

Dedico essa dissertação a Camila de 8 anos que
nem sonhava que chegaria aonde estamos hoje,
mas também nunca foi tímida para não sonhar
que seríamos grandes.

Ela acreditou em mim primeiro.

AGRADECIMENTOS

Uma imensidão ainda não seria suficiente para todos os “obrigadas” que eu devo distribuir, imagine uma lauda. Sem dúvida, *fazer ciência* requer habilidades intelectuais rebuscadas e inquestionáveis, que alguns acreditam ser dignas de quase adoração, mas só se *constrói ciência* quando todos do palácio descem para aproveitar o baile juntos. Na jornada de desenvolvimento desse projeto, falo com tranquilidade que, se não fosse minha rede de apoio, eu não teria conseguido, nem em um milhão de anos.

Se não fosse a lembrança, dos meus pais, de que eu amo a academia e que eu sou boa nisso e no que mais eu quiser, eu nem teria começado, para início de conversa. Mas foram os desafios diários e “eu sei que você consegue” do meu “chefs” Victor; os espaços e tempos viabilizados pela minha gerente Patrícia; os acodes com os equipamentos e amostras, dos meus ICs emprestados Arthur, Juliana, Eduardo e Caio; a perseverança, curiosidade e bom grado do professor Eliel, ao realizar a maioria das minhas caracterizações (em mais de 27 amostras); a paciência e ouvidos atentos das minhas amigas Letícia, Carol e Bruna me ouvindo falar mil vezes sobre o mesmo assunto; as sacudidas para aguentar mais um pouco e celebrar os pequenos passos, de Cássio, Kevin e toda minha galera; duvido muito que eu tivesse conseguido.

Ainda assim, tomarei um tempo para agradecer e exaltar o efeito provocado por uma orientação humana, e é a professora Lara meu agradecimento especial. Porque, se o mestrado por si só, já é um desafio, fazê-lo trabalhando é ainda maior, mas fazer mestrado, trabalhando e sem orientação, seria impossível. A professora Lara chegou ouvindo e acolhendo minhas sugestões, neuras, nervosos, ansiedades e tudo o mais que tive direito durante pouco mais de 2 anos, me motivando e orientando nos horários que eu podia, sem jamais colocar uma dificuldade ou duvidar da minha competência, e eu sou imensamente grata pelo privilégio de ser orientanda de uma mulher educadora tão gigante. Obrigada, Queen!

A verdade é que Deus tem um cuidado especial comigo, trabalho num lugar incrível, pessoas incríveis atravessam meu caminho o tempo todo e eu só agradeço do fundo do coração a todo mundo que fez parte disso. Sobretudo as mulheres que seguraram minha mão e abençoaram meus caminhos. E que sempre lembremos: “Uma mulher com conhecimento, é uma criatura perigosa”.

VIVA A CIÊNCIA! VIVA AS MULHERES NA CIÊNCIA! VIVA A PESQUISA NORDESTINA! VIVA AS UNIVERSIDADES FEDERAIS!

Resumo da Dissertação apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (MSc.)

EFEITO DE PARÂMETROS DE REDUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE A
ESTRUTURAÇÃO DE AEROGÉIS: UM ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA
VIBRACIONAL

Camila Miranda Fonsêca Duarte

Janeiro/2025

Orientadora: Iara de Fátima Gimenez

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

A crescente demanda por soluções de alta performance em materiais tem encontrado respaldo nas propriedades do grafeno e seus derivados. Contudo, embora existam diversas abordagens para a obtenção desse material, suas características estão profundamente associadas aos processos de fabricação, devido à sua estrutura altamente maleável. A sensibilidade do grafeno exige uma compreensão detalhada, utilizando técnicas avançadas de caracterização, para analisar sua estrutura e as possíveis alterações que possam ocorrer. Este estudo investigou o impacto de parâmetros de síntese na redução do óxido de grafeno (GO) por ácido ascórbico, considerando as características do GO precursor, a concentração e o tempo de sonicação da suspensão, as proporções de reagentes e o método de dispersão do redutor. O GO foi sintetizado pelos métodos de Hummers e mecanossíntese, sendo caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) e Espectroscopia Raman, e, do mesmo modo, os aerogéis. Os resultados indicaram que o GO obtido pelo método de Hummers é mais adequado para a formação de aerogéis, devido aos grupos oxigenados nas bordas e à densidade moderada de defeitos. Já os aerogéis mostraram sensibilidade a todos os parâmetros analisados, os quais influenciaram a organização estrutural e a estabilidade da rede, estudadas a partir das bandas do espectro Raman.

Palavras Chaves: Óxido de grafeno; Ácido ascórbico; Aerogéis de grafeno; Espectroscopia RAMAN; Óxido de grafeno reduzido.

Abstract of Dissertation presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

EFFECT OF GRAPHENE OXIDE REDUCTION PARAMETERS ON AEROGELS
STRUCTURE: A VIBRATIONAL SPECTROSCOPY STUDY

Camila Miranda Fonsêca Duarte

January/2025

Advisor: Iara de Fátima Gimenez

Department: Materials Science and Engineering

The increasing need for high-performance material solutions has found backing in the qualities of graphene and its derivatives. Its properties are closely linked to manufacturing processes due to its highly changeable structure.. Understanding the sensitivity of graphene necessitates employing advanced characterization techniques to examine its structure and any potential alterations. This study investigated the impact of synthesis parameters on the reduction of graphene oxide (GO) by ascorbic acid, considering the characteristics of the GO precursor, the concentration and sonication time of the suspension, the reagent proportions, and the dispersion method of the reducing agent. GO was synthesized using the Hummers and mechanosynthesis methods, and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR), and Raman Spectroscopy, as were the aerogels. The results indicated that GO obtained via the Hummers method is more suitable for aerogel formation, due to the oxygenated groups at the edges and the moderate defect density. The aerogels, in turn, showed sensitivity to all the parameters analyzed, which influenced the structural organization and network stability, as studied through Raman spectral bands.

Keywords: Graphene Oxide; Ascorbic Acid; Reduced Graphene Oxide; Graphene Aerogels; Raman Spectroscopy.

ÍNDICE

i.	Introdução	6
ii.	Fundamentação e estado da arte.....	7
ii.1	Carbono e seus alótropos	7
ii.1.1	Grafite.....	8
ii.2	Grafeno	9
ii.3	Sínteses de obtenção do grafeno:	12
ii.3.1	Defeitos de rede	12
ii.3.2	Bottom-up	14
ii.3.3	Top-down	15
ii.4	Óxido de grafeno (GO)	17
ii.5	Ácido Ascórbico (AA).....	18
ii.6	Aerogel de grafeno (GA)	20
ii.7	Parâmetros de formação do aerogel a partir do ácido ascórbico	21
ii.8	Espectroscopia Raman para estruturas derivadas de grafeno	24
iii.	Metodologia	26
iii.1	Síntese do óxido de grafeno via Hummers modificado;.....	27
iii.1.1	Materiais:.....	27
iii.1.2	Métodos	27
iii.2	Síntese dos aerogéis de grafeno	30
iii.2.1	Materiais:.....	30
iii.2.2	Métodos:	30
iii.3	Caracterizações realizadas.....	34
iv.	Discussão	34
iv.1	Comparação estrutural do GO vs GO _{mec}	34
iv.2	Síntese dos aerogéis de grafeno via redução por ácido ascórbico.....	41
iv.2.1	Amostras não estruturadas	41
iv.2.2	Aerogéis: Características morfológicas gerais.....	42
iv.3	Caracterizações estruturais dos aerogéis	45
iv.3.1	Avaliação estrutural dos parâmetros de síntese via espectros Raman.....	48
v.	Conclusão.....	53
vi.	Perspectivas do trabalho e etapas ainda em andamento.....	54
	REFERÊNCIAS	56
	ANEXOS	63

i. Introdução

O carbono é um elemento amplamente distribuído na natureza e notável por sua versatilidade estrutural e reatividade química. Sua capacidade de formar ligações covalentes com diversos elementos da tabela periódica — inclusive consigo mesmo — é atribuída à possibilidade de hibridização dos orbitais s e p, resultando em configurações sp , sp^2 e sp^3 . Essa característica permite a existência de uma ampla variedade de alótropos naturais e sintéticos [1]. Dentre esses, destaca-se o grafeno, um material bidimensional com espessura de apenas um átomo de carbono, cujas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas excepcionais têm lhe conferido o status de “super material” [2], [3].

Apesar do grande interesse científico e tecnológico, a produção do grafeno em larga escala ainda enfrenta desafios significativos, principalmente em relação ao custo e à complexidade das rotas de síntese. Como alternativa, surgiram diversas estratégias de obtenção ajustadas às aplicações finais desejadas. Entre as principais rotas, destacam-se a deposição química de vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD), a esfoliação em fase líquida (Liquid Phase Exfoliation – LPE) e o método de Hummers [4], [5], este último responsável pela obtenção do óxido de grafeno (GO), uma versão oxidada, não estequiométrica, do grafeno, rica em grupos funcionais oxigenados (OFGs) [6], [7].

Embora o GO apresente condutividade elétrica reduzida em função das oxidações presentes em sua estrutura, esses grupos oxigenados conferem propriedades únicas, como alta dispersibilidade em água, possibilidade de funcionalização e presença de sítios ativos moduláveis, que o tornam interessante para aplicações em catálise, adsorção e eletrônica. Ademais, o GO pode ser submetido a processos de redução, restaurando parcialmente a rede conjugada de grafeno e permitindo a reconstrução de domínios sp^2 . A eficiência desse processo depende diretamente do agente redutor empregado [8], [9].

Tradicionalmente, a hidrazina tem sido um dos agentes mais utilizados na redução do GO, devido à sua elevada capacidade de remoção de OFGs[10]. No entanto, sua elevada toxicidade e impacto ambiental têm motivado a busca por alternativas mais seguras e sustentáveis. Nesse contexto, o ácido ascórbico se destaca como um redutor eficiente e atóxico, capaz não apenas de reduzir o GO, mas também de promover o efeito de tailoring entre as folhas, levando à formação de estruturas tridimensionais com porosidade hierárquica: os aerogéis de grafeno [11].

Esses aerogéis, também conhecidos como a forma 3D do grafeno, apresentam elevada área superficial específica e porosidade interconectada, características vantajosas para aplicações em sistemas de armazenamento de energia, eletrocatalisadores, sensores, captura de poluentes e transporte de cargas [3], [12]. No entanto, a estrutura e a morfologia desses aerogéis são altamente sensíveis aos parâmetros de síntese, como tempo e modo de sonicação, concentração da suspensão de GO, proporção do agente redutor e forma de dispersão. Essas variáveis impactam diretamente a formação da rede tridimensional, a estabilidade mecânica, o grau de redução e a acessibilidade aos sítios ativos [11], [13].

Apesar do crescente número de estudos envolvendo aerogéis de grafeno reduzido, ainda existem lacunas na compreensão dos efeitos combinados dos parâmetros de síntese sobre a estrutura final dos materiais obtidos. Isso dificulta a reprodutibilidade e a previsibilidade das propriedades funcionais desses materiais. Para tanto, o uso de técnicas espectroscópicas vibracionais (a citar as espectroscopias por infravermelho e Raman) é crucial para entender as mudanças sofridas por esses materiais a nível molecular, identificando desde a efetividade da remoção dos OFGs até a reconstrução de domínios da rede cristalina do grafeno [14], [15].

Diante desse cenário, o presente trabalho propõe investigar de forma sistemática, via espectroscopias Raman e infravermelho, os efeitos dos principais parâmetros de síntese — incluindo o tipo de GO precursor (obtido por esfoliação química ou mecânica), as condições de dispersão e sonicação, as proporções de ácido ascórbico e a concentração da suspensão — sobre a estrutura e morfologia dos aerogéis de grafeno formados. O objetivo é aprofundar a compreensão das relações entre a química do GO, os mecanismos de redução e a formação das redes porosas, visando o desenvolvimento de materiais estáveis e com desempenho otimizado para aplicações avançadas em eletrocatalise.

ii. Fundamentação e estado da arte

ii.1 Carbono e seus alótropos

A versatilidade estrutural do carbono é enorme e isso se dá graças à distribuição eletrônica dos seus átomos, onde os quatro elétrons de valência nos orbitais 2s e 2p interagem, formando orbitais híbridos sp , o que viabiliza uma variedade de configurações de ligações – entre si e demais elementos – com diferentes geometrias [16].

Além de possuir uma área específica da química regida pela interação entre carbonos e outros átomos – a química orgânica –, os seus alótropos possuem propriedades notavelmente distintas. O diamante e o grafite são as duas formas alotrópicas naturais mais conhecidas do carbono, onde, apesar de feitos exclusivamente de carbono, se diferem apenas pelo arranjo geométrico de suas redes cristalinas [16], [17]. Ao passo que o primeiro é um dos materiais mais duros do mundo, de difícil manipulação, transparente e isolante; o segundo é opaco, frágil, de baixa dureza e bom condutor de eletricidade [18], [19]. Adicionado a isso, a cinética de transição entre essas fases alotrópicas cristalinas é tão lenta e as estruturas tão estáveis, que embora as condições de temperatura e pressão estejam favoráveis a mudança da microestrutura, a preexistente permanece inalterada [17].

ii.1.1 Grafite

O grafite é formado por uma microestrutura lamelar de planos que se assemelham a cortes longitudinais de favos de mel (*honeycomb feature*), empilhados a partir de ligações interatômicas fracas. Os anéis hexagonais, por sua vez, são resultado de interações frontais entre os orbitais híbridos sp^2 de átomos de carbono vizinhos. Dessa forma, cada um deles é capaz de formar até três ligações σ planares frontais e uma π deslocalizada perpendicular ao plano, resultando em três ligações curtas ($\approx 1,42 \text{ \AA}$), fortes, com alta estabilidade dos anéis – essa última sendo reflexo do efeito do fenômeno de ressonância causado pelas vibrações das ligações entre os átomos [17], [18] – geometria característica do benzeno. Em contrapartida, a distância intercamada é muito maior ($\approx 3,3 \text{ \AA}$) e remete a baixa interação entre os orbitais π presentes nas faces, gerando apenas algumas interações do tipo van der Waals entre camadas [20]. São essas uniões fracas que permitem o deslizamento entre planos, justificando suas propriedades tribológicas [21] e, ao mesmo tempo, permitindo a esfoliação dessas camadas, dando origem ao grafeno [22].

O agrupamento das folhas pode acontecer em duas configurações: i) grafite alfa, com folhas alternadas em posições ABAB, formando uma célula unitária hexagonal; ii) grafite beta, com empilhamento estilo escada, posições ABCABC, produzindo uma célula unitária romboédrica (Figura 1) [23]. A estrutura hexagonal gráfitica é a mais comum e estável em condições naturais, já a romboédrica se forma, naturalmente, em menor quantidade e é mais instável que a primeira, acontecendo de forma concorrente a estrutura alfa. É possível, ainda, realizar conversões entre essas morfologias por meio de processos de moagem, que favorecem a formação de grafite beta, ou tratamentos térmicos, produzindo grafite alfa [16], [17].

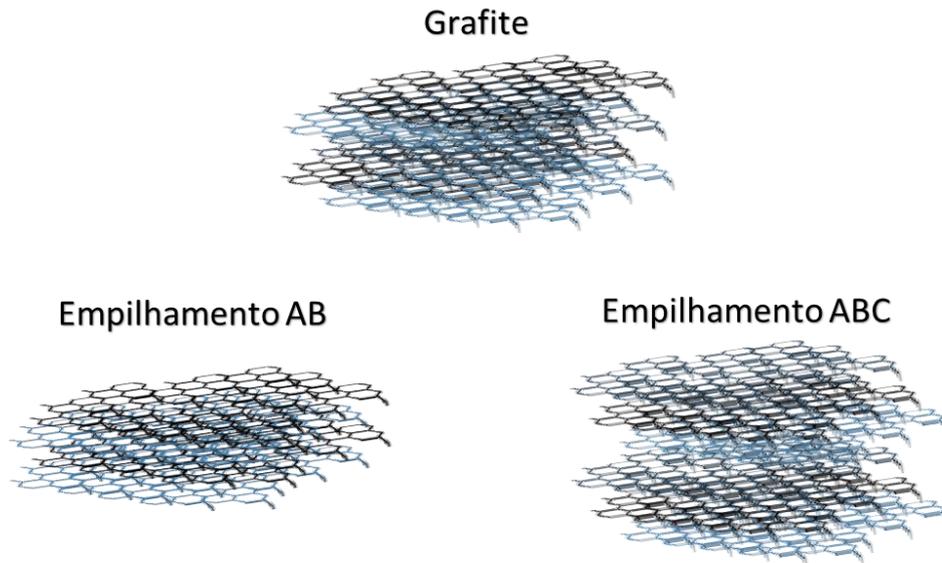


Figura 1: Organização microestrutural do grafite e seus dois modos de empilhamento encontrados.

Entender a natureza do empilhamento dos planos do grafite é de suma importância, pois ela reflete, além da microestrutura, na configuração das bandas eletrônicas desse material, e dos seus derivados em igual proporção. Para tanto, compreende-se como grafitação a capacidade de um material (feito puramente de carbono), se empilhar na organização ABAB sob altas temperaturas (3000 °C), estando intimamente atrelada a nanotextura dos alótropos [17]. Contudo, como mencionado anteriormente, a estabilidade das microestruturas desses materiais são tão altas que o grau de grafitação dos derivados tende a refletir a nanotextura do material originário. Isso quer dizer que derivados do grafite tenderão a se empacotar com mais facilidade que os de carbonos amorfos, por exemplo [16]. Tal propriedade ainda pode ser vista ao comparar as microestruturas do grafite natural e do sintético pois, segundo o trabalho de Kim, J. H. et al [24] o grafite natural possui uma cristalinidade superior ao sintético, o que gera lamelas mais contínuas e longas, enquanto o grafite sintético, produzido a partir da coalescência das estruturas de carbono amorfo, apresenta menor cristalinidade, com lamelas menores e empilhamento menos organizado. Essa característica influenciará na síntese dos derivados do grafite, a exemplo da esfoliação química para obtenção de folhas de grafeno.

ii.2 Grafeno

Dentre os derivados do grafite, o grafeno é quem tem tido maior destaque. O alótropo 2D do carbono teve suas primeiras sínteses em 2004 a partir da esfoliação

manual com fita adesiva (*scotch tape method*) [18] e ganhou popularidade pelas suas propriedades singulares. Embora as propriedades elétricas sejam o destaque desse material, ele também possui atributos ópticos, alta resistência mecânica, estabilidade térmica, maleabilidade, leveza e alta área superficial específica. Nestes contextos, pode ser usado puro ou em conjunto com outros materiais, na produção de compósitos de alta performance. Entre suas aplicações estão: supercapacitores [25], baterias [26], filtros [27], [28], carreadores de fármacos [29], catalisadores [30], [31], [32], células solares [20], etc.

A monocamada de grafite, como também é conhecido, possui uma microestrutura planar de anéis de benzeno interligados, como aquela vista nos planos do grafite, mas possuindo espessura de um átomo de carbono [33]. Sua classificação quanto à classe de material a qual pertence causa divergências, já que, apesar de uma distribuição atômica próxima a de uma estrutura metálica, ainda possui *band gaps* [20], por isso, é considerado um semicondutor de gap zero [34].

A espessura monoatômica desse material é responsável pela excepcionalidade de suas propriedades. Isso porque, como foi descrito no tópico anterior, a ligação C-C sp^2 , além de curta, chega a ser mais forte que as ligações sp^3 presentes no alótropo diamante, conferindo um alto módulo de elasticidade de 1 TPa a esse material [23], [35]. Ao mesmo tempo, orbitais $2p_z$ não emparelhados, normais a rede planar, funcionam como transportadores de cargas, onde elétrons livres de cada átomo de carbono transitam pela superfície da folha, permitindo sua movimentação em altíssima velocidade ($2,5 \times 10^5$ cm²/V.s), sem sofrer espalhamento [2], [5], [35]. Unido a isso, uma alta transparência óptica (97.4% de transmitância em 550 nm), notória condutividade térmica (3000 W.m/K) e significativa área superficial (2600 m²/g) garantem ao grafeno o título de super material [35].

No entanto, esses mesmos elétrons propiciam interações do tipo van der Waals interplanares fracas e, portanto, causam a interação entre as folhas de grafeno, também chamadas de zonas gráficas [19]. Conforme as folhas são empilhadas, e a depender de como ocorre esse empilhamento, há também a sobreposição de bandas com o espalhamento dos elétrons, alterando o comportamento condutor do grafeno, assim como também suas respostas mecânicas, área superficial e transparência [33].

Essas sobreposições refletem diretamente nas propriedades desse material, o que também abre um leque de possibilidades de aplicação dele e dos seus derivados [5], [36]. A fim de normatizar as definições quanto as características do grafeno, a

organização internacional de padronização (ISO) propôs a norma ISO/TS 80004-13:2024, que trata do grafeno e demais materiais bidimensionais. Esta define que o grafeno pode ser classificado em:

- *Single-layer graphene* (SLG), uma camada, sem empilhamento;
- *Bilayer graphene* (BLG), duas camadas sobrepostas;
- *few-layers graphene* (FLG), de 3 a 10 folhas sobrepostas;
- *Graphene Nanoplatelet*: placas de grafeno de ≈ 100 nm a $100\mu\text{m}$ e espessura no intervalo entre 1 e 3 nm.

A literatura, por sua vez, aponta que um empilhamento de até dez folhas ainda conserva alguma das características desse material, porém, acima disso, alguns autores consideram ser um filme fino de grafite com propriedades distintas, mais próximas das do grafite [20], [33], [36].

A tendência a sobreposição de camadas é produto da textura planar do grafeno, conforme apresentado na seção anterior, e este tende a se reempacotar seguindo a lógica estrutural do grafite. Ainda assim, outra configuração de empilhamento que vale a pena mencionar é a turboestrática [37], [38]. Em oposição a distribuição regular das camadas, essa microestrutura, encontrada no grafeno multicamada, possui um empilhamento singular conhecido como falha rotacional entre as folhas sobrepostas (*rotational stacking fault*) ou ainda, rotação relativa (*relative rotation*), essa organização (Figura 2) reduz as interações intercamadas, liberando os orbitais π , o que preserva as propriedades eletrônicas do grafeno monocamada e aumenta seu *d-spacing* para 3,44 a 3,5 Å [38], [39]. Esse tipo de configuração, normalmente, é alcançada a partir de metodologias *bottom up*, a citar métodos como pirólise de biomassa sob altas temperaturas e PVD (Physical Vapor Deposition), embora, metodologias *top-down* também sejam utilizadas na sua obtenção, como por exemplo, a mecanossíntese. Esses conceitos serão mais bem abordados nas seções subsequentes.

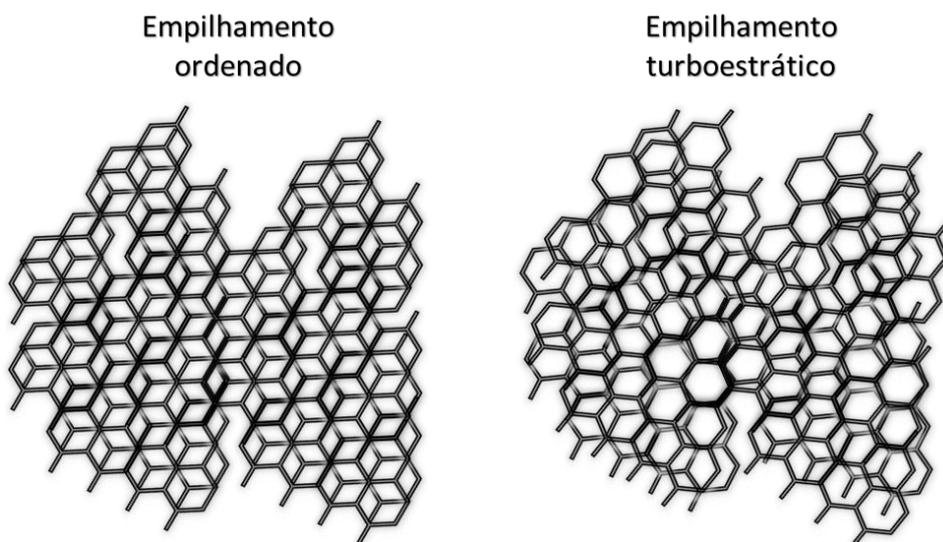


Figura 2: Representação gráfica das configurações de empilhamento ordenado e turboestrático do grafeno bi e few layers.

Em vista da grande influência dos métodos de síntese no comportamento da rede do grafeno, faz-se necessário o estudo profundo das interferências possíveis para aplicação e manuseio eficiente das suas propriedades.

ii.3 Sínteses de obtenção do grafeno:

A descoberta do grafeno, e o conseqüente interesse comercial, demandou técnicas de síntese mais elaboradas e eficientes que a esfoliação manual, no entanto, a sua produção em escala industrial ainda não é completamente satisfatória [40]. Problemas como a qualidade do grafeno na forma de monocamada e a reprodutibilidade desse material são exemplos de desafios a serem ultrapassados. Para tanto, é necessária a compreensão prévia dos tipos de interferências sofridas e como afetam sua eficiência.

ii.3.1 Defeitos de rede

A qualidade do grafeno está relacionada a cristalinidade, número de camadas, adsorção de impurezas e tamanho de cristalito, isso quer dizer que, quanto mais pura, contínua e fina a folha, melhor a qualidade do grafeno obtido [3], [41]. Contudo, os altos níveis de pureza desse material são anti-produtivos em escala industrial, em razão dos altos custos de produção e infraestrutura, o que implica na necessidade do mercado em definir prioridades de performance [42], [43]. A engenharia de defeitos do grafeno surge, portanto, como alternativa de manipulação da morfologia do grafeno em função da sua aplicação [3], [44].

Essa abordagem busca entender e modular os defeitos possíveis e dessa forma controlar as propriedades do grafeno. Entre os defeitos mais comuns estão as zonas de bordas, vacâncias, defeito de Stone-Wales (Figura 3), coalescência de grãos, seus contornos, empilhamento das folhas e interação de espécies heterogêneas com superfície [45]. De modo geral, os defeitos são considerados descontinuidades na rede, causando o espalhamento dos elétrons livres e consequentemente, interfere na resposta eletrônica desse material [5]. Além disso, eles também funcionam como concentradores de tensão, reduzindo a resistência a fratura [45].

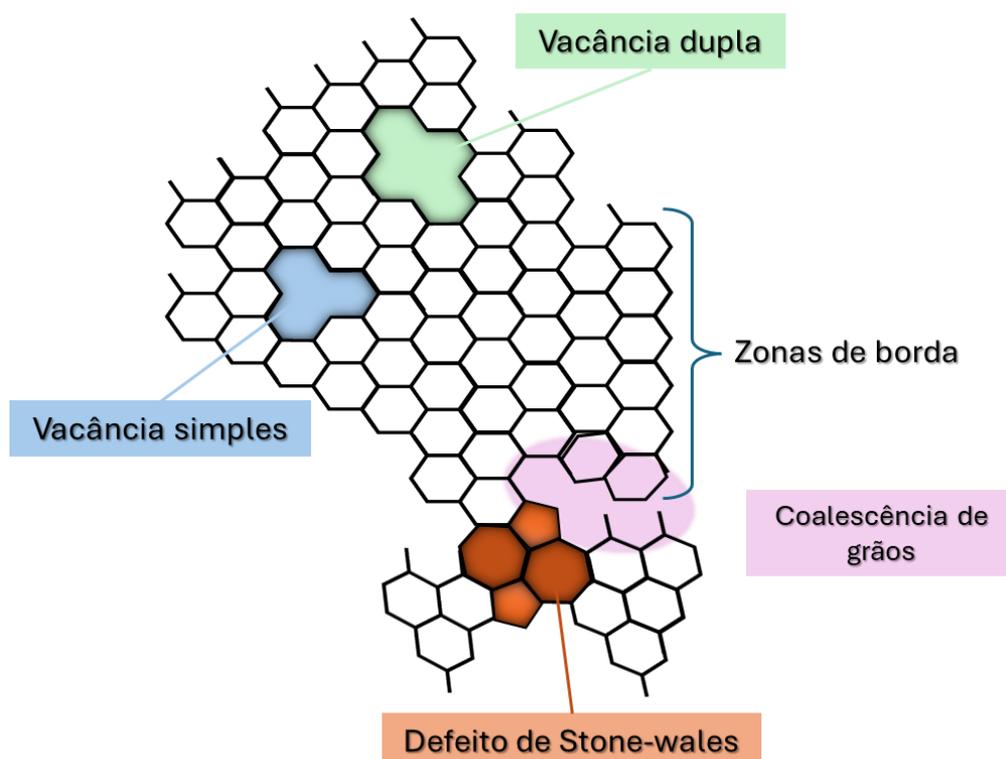


Figura 3: Tipos de defeitos encontrados na rede do grafeno

Uma característica de importante compreensão é a morfologia das bordas. Ela pode acontecer em duas configurações, “*arm-chair*” ou “*zig-zag*” (Figura 4). Segundo Lee et al [40], as bordas são zonas de maior capacitância específica, se comparadas ao plano basal, havendo seletividade entre de espécies oxigenadas que interagem com as bordas e as do plano basal. O trabalho de Pyun et al. [46] corrobora com essa afirmação ao citar a maior reatividade dessas zonas na produção eletrocatalítica de H_2O_2 , sendo os grupos epóxi e éter ligados as bordas *arm-chair* e *zigzag*, respectivamente, os sítios ativos da reação. O trabalho de Li et al. [45] traz simulações onde a resposta mecânica dessas morfologias também se mostra distinta, sendo a *zig-zag* a de melhor resistência a fratura em esforço trativo. A partir dessas informações, conclui-se que as zonas de

borda e descontinuidades do plano são pontos de alta energia, sítios ativos, características que, unidas a alta área superficial disponível, despertam interesse da aplicação do grafeno como catalisador [47], além de células de baterias [48], adsorção gasosa [24], entre outras.

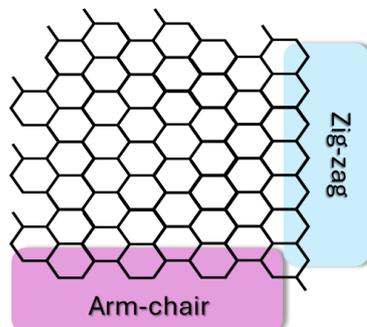


Figura 4: Estrutura das bordas do grafeno: Arm-chair (em azul) e zig-zag (em violeta)

A síntese do grafeno, por sua vez, é crítica para determinação da qualidade desse material, porém, mais que isso, possibilitam nortear a aplicação desejada ao manipular as redes. Assim, diz-se que, dentro da categorização dos métodos de síntese do grafeno existe uma tendência de morfologia comum a eles, sendo o primeiro passo na escolha do grafeno pretendido a compreensão do funcionamento delas.

Os métodos de síntese do grafeno se dividem em dois tipos, conforme a abordagem do precursor: *Top-Down* e *Bottom-Up* [22], [40].

ii.3.2 Bottom-up

São chamadas *bottom-up* as metodologias onde as moléculas dos precursores funcionam como blocos construtores da rede e esses reagentes, normalmente, são compostos orgânicos de diferentes fontes [49]. Dessa forma, é necessário a promoção de um alto grau de grafitização que normalmente está associada a altas temperaturas de processamento [5].

Alguns exemplos de técnicas *bottom-up* muito utilizadas são: Deposição por vapor químico (CVD), Crescimento epitaxial em SiC, Síntese em fase gasosa sem substrato, Síntese completamente orgânica e Rotas com arcabouços. A maioria dessas técnicas se baseiam na deposição e coalescência das moléculas formadoras da rede, sob um substrato a altas temperaturas [5].

Por um lado, esses métodos permitem a produção de folhas longas, de alta qualidade, mono ou bicamadas, com parâmetros de rede controlados e alto rendimento.

Por outro, seus custos de produção e infraestrutura são elevados e eles requerem métodos secundários de transferência para o substrato de aplicação. Essa movimentação entre substratos causa defeitos a folha, entre rasgos, amassados, enrugamentos e contaminações [50].

ii.3.3 Top-down

As rotas *top-down* baseiam-se na desintegração do precursor, mais comumente o grafite, até alcançar as folhas características de grafeno [40]. Essa desintegração pode acontecer por vias de esfoliação química, elétricas ou mecânicas e ainda dependem fortemente do grafite como matéria-prima principal. Essa é uma das maiores desvantagens, já que esta é uma fonte não renovável e os grafites sintetizados em laboratório, além de caros, não possuem graus de grafitização apreciáveis, o que reflete na natureza do grafeno [5], [40].

Os métodos *top-down* tendem a produzir um grafeno menos refinado, com pouco controle do empilhamento e, normalmente, repleto de funções oxigenadas adsorvidas à superfície de suas folhas [40]. Apesar do baixo controle na reprodutibilidade, esses métodos são mais baratos e escaláveis, quando comparados as técnicas *bottom-up*. Além disso, há uma variedade de abordagens a serem utilizadas, como por exemplo: as esfoliações mecânica, oxidativa e em fase líquida, a *arc-discharge* ou arco elétrico e até mesmo a partir de nanotubos de carbono abertos [22], [40].

A esfoliação mecânica, pela qual o grafeno foi introduzido no mundo dos materiais, através do *Scotch-tape method*, baseia-se na delaminação das camadas do grafite a partir de forças normais e/ou cisalhantes promovidas por outros corpos no grafite [18]. Estudos mais recentes têm abordado a mecanoquímica, que é uma metodologia de esfoliação mecânica submete o grafite a moagens de alta energia em meio reativo, ou não [25], [51], [52], como potencial rota de obtenção de grafeno em larga escala.

Dentro das rotas de esfoliação química, o método de Hummers é o método de delaminação oxidativa mais conhecido e utilizado entre os pesquisadores, possuindo também notório potencial industrial [24], [35]. Esse método ganhou popularidade por ser relativamente simples, tendo evoluído suas metodologias para o uso de reagentes menos agressivos ao meio ambiente e de fácil acesso como o KMnO_4 , H_3PO_4 , grafite e H_2SO_4 [4], [24]. A Figura 5 ilustra o mecanismo de oxidação das lamelas do grafite, pelo método de esfoliação química. O grafeno produzido a partir desse método tem superfície oxidada e comprimento de folhas menores, texturizados, se assemelhando a nanoflocos

enrugados [24], que ao serem submetidos a dispersão via sonicadores, podem alcançar folhas SLG e BLG.

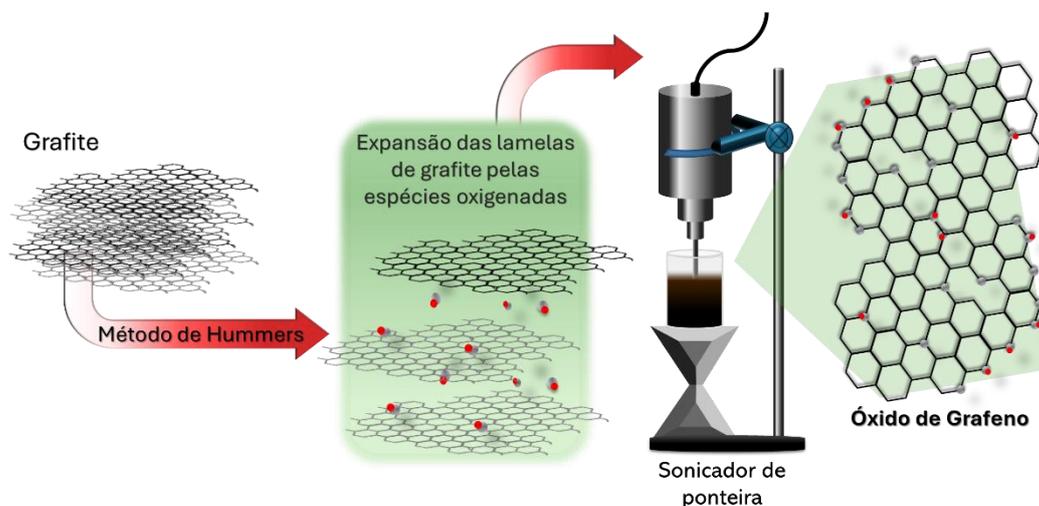


Figura 5: Esquema ilustrativo do mecanismo de oxidação do método de Hummers

O mecanismo de oxidação do grafite por Hummers foi detalhadamente abordado no trabalho de Chen X. et al [53], sendo dividido em quatro fases principais: pré-oxidação ácida, oxidação via KMnO_4 , decomposição térmica do Mn_2O_7 e lavagem. Nele o autor infere que a oxidação principal do grafite se dá com a entrada do permanganato entre as lamelas, sendo, contudo, necessário que haja uma expansão da distância interplanar do grafite, o que acontece por meio da pré-oxidação das bordas das folhas pelo ácido sulfúrico, aumentando o espaço interplanar de 0,34 nm para, aproximadamente, 0,8 nm. Além disso, o artigo afirma que é na fase do aquecimento do permanganato que as espécies oxigenadas são formadas, sendo o O_2 e o O_3 produtos dessa decomposição que simultaneamente vão reagir com os defeitos das folhas, também oxidando-os.

Um ponto de atenção ao tratar das rotas de produção *top-down* é o fato de que, geralmente, elas produzem folhas com algum nível de oxidação ou contaminantes. Em casos como a esfoliação oxidativa do método de Hummers, citado anteriormente, é produzido o óxido de grafeno e, a depender o objetivo almejado, pode ser submetido a procedimentos redutores parcial ou total para recuperar, e modular, propriedades de interesse [5], [40]. A presença de moléculas oxigenadas ligadas ao material afeta suas características, ao passo que também confere maior facilidade na dispersão de folhas e a possibilidade de manipulação esses grupos através de funcionalizações com outras espécies. Conseqüentemente, uma gama de novas aplicações.

ii.4 Óxido de grafeno (GO)

Em vista das inúmeras sínteses possíveis na obtenção de grafeno, mais possibilidades estruturais desse material foram alcançadas. Como foi citado anteriormente, a partir da engenharia dos defeitos, derivados dessas camadas gráficas são desenvolvidos em busca da melhor configuração para cada aplicação desejada. Óxidos de grafeno, nanoplaquetas de grafeno, nanofitas e até mesmo aerogéis são exemplos da versatilidade desse material [20].

Ao realizar a esfoliação do grafite por meios oxidativos, geralmente ligados as rotas *top-down*, grupos funcionais contendo oxigênios (OFGs) inserem-se entre as camadas desse material, causando a delaminação dele com diversos graus de empilhamento [20]. A esse material produzido deu-se o nome de óxido de grafeno (GO), com um espaço intercamadas entre 7 e 9 nm [54], tendo como diferencial sua fácil produção, baixo custo e alto rendimento.

Na busca pela otimização da eficiência na obtenção do GO, a compreensão da interferência dos parâmetros de síntese nas características do material final é mandatória. Kim, J. H. et al [24] avaliaram a influência da natureza do grafite, estudando as diferenças entre o natural e o sintético, no óxido de grafeno produzido a partir de três versões do método de Hummers. Ao avaliar as performances, o grafite natural se mostrou menos suscetível a oxidação em granulometrias maiores graças a alta cristalinidade da sua estrutura, causando a oxidação das bordas e não do interior, sendo necessária a moagem a granulometrias menores para uma entrada mais homogênea do oxidante ou metodologias mais oxidantes. Por outro lado, o grafite sintético, por ser originário do carbono amorfo, possui descontinuidades nas suas camadas e empilhamento, o que facilitou o processo de intercalação do agente oxidante para o interior das folhas. Entre as espécies oxigenadas os autores identificaram a presença de ácidos carboxílicos, carbonilas, hidroxilas e grupos epóxi ligadas as folhas do grafeno, distribuídas entre as bordas e plano basal.

Outra característica promissora do GO está na alta capacidade de dispersão, resultado da presença dos grupos oxigenados, que, além de aumentar a distância interplanar, enfraquecendo as interações de van der Waals, ainda evita o reempilhamento e confere uma natureza higroscópica as folhas, facilitando sua manipulação em solução coloidal e a esfoliação [20]. Em sua forma pura, o GO tem suas propriedades térmicas e elétricas prejudicadas pela presença dos grupos oxigenados depositados na superfície da folha, já que aumentam o número de ligações sp^3 das

folhas [7], [40]. Contudo, outro ponto positivo é que os OFGs funcionam como sítios energéticos que podem ser manipulados permitindo ao GO uma vasta versatilidade de manipulação superficial. Hosseini et al [55] em seu trabalho utilizam três tipos de aminas funcionalizadas, na dopagem do óxido de grafeno, para aplicação na captura, via adsorção, de CO₂. Nesse trabalho, os autores reforçam ainda que a área de superfície disponível foi um fator de grande influência na capacidade adsorptiva do material, visto que permite mais sítios ativos onde ocorrerão as interações das moléculas do gás.

A fim de recuperar propriedades afetadas pelo processo oxidativo, metodologias foram desenvolvidas para remoção dos grupos funcionais oxigenados. Entre os procedimentos de redução controlada que são empregadas na redução do GO (rGO) estão as rotas químicas de redução das folhas em meio básico [56], sendo o hidrato de hidrazina o reagente mais utilizado. Embora seja tóxico [54], ainda é o que apresenta melhor eficiência na obtenção do grafeno com características mais próximas ao puro, como descrevem Agarwal et al [10] em sua revisão. Além da via química, os autores também citam as rotas fotorredutoras, biorredutoras e as termorredutoras. A essa última é importante citar que, alguns autores a exploram na obtenção de folhas reduzidas de carbono com configurações porosas, o chamado grafeno expandido. Kim et al. [24] em seu trabalho estudou a influência do grau de oxidação de GOs no grafeno expandido produzido por via termorredução em diferentes temperaturas de recozimento, e notou que o resultado era um material com macro e mesoporos abertos, em sua maioria, proporcionais ao grau de oxidação do GO de origem, isto é, quanto maior o grau de oxidação, mais porosas as folhas. Sun et al [36] também reforça o uso da termorredução em lugar da química, e traz o termo microexplosão para descrever os efeitos da temperatura na estrutura.

Embora bastante eficientes, essas rotas ainda possuem uma complexidade no controle dos parâmetros que as deixam pouco reprodutíveis. Além disso, alternativas de redução menos agressivas para o meio ambiente, em substituição a hidrazina – redutor mais utilizado para obtenção do grafeno a partir do GO –, fazem-se necessárias.

ii.5 Ácido Ascórbico (AA)

O ácido ascórbico surge como uma opção de grande potencial redutor do GO, alcançando produtos com razões de C/O menores que 3, além da capacidade de indução a formação de óxidos de grafenos reduzidos com áreas superficiais maiores que as obtidas pela hidrazina [57]. Essas características são resultado de uma espécie de redução seletiva promovida pelo ácido, onde as funções oxigenadas do plano basal

(hidroxilas e epoxi) são removidas, preferencialmente; enquanto as de borda (carbonilas e carboxilas) sofrem menores influências, viabilizando uma interação das folhas por ligações de hidrogênio promovidas entre os coprodutos de reação e as funções de borda remanescente, o que induz a formação de aglomerados hidrogéis com estabilidade estrutural acentuada [11], [58].

A alta área superficial específica alcançada na redução com o ácido ascórbico é resultado de uma interação entre o redutor e as folhas de grafeno, produzindo o efeito *tailoring*, fazendo com que aja como redutor e espécie separadora. Ortiz-Anaya I. e Nishina Y. [57], em vosso artigo, abordam esse processo de redução de forma detalhada e afirmam que a presença o AA estabiliza a rede porosa formada, atuando como espaçador das folhas, mas ressaltam que esse processo de estabilização da rede é concorrente com a redução. O artigo aborda o mecanismo de redução como ocorrendo em duas etapas principais: primeiro há uma intercalação do AA nas camadas do óxido de grafeno, reagindo diretamente com os grupos epoxi, seguido da desidratação e eliminação térmica dos coprodutos (ácido ascórbico desidrogenado). Os autores também avaliaram a influência da proporção AA:GO e da temperatura de redução, concluindo que o processo concorrente entre a redução e a formação da rede pode ser controlada pela variação da temperatura, onde temperaturas maiores favoreceram a redução e conseqüente reempilhamento das folhas.

É importante compreender que a redução do óxido de grafeno não é apenas o processo de remoção dos OFGs, mas também a reconstrução da rede do grafeno e dos defeitos causados por esses grupos, como afirma Kanishka K. et al em seu trabalho: Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid [13]. O artigo avalia as propriedades do rGO obtido via redução por ácido ascórbico, tendo como precursor do GO, o grafite natural. Conclui-se que o mecanismo redutor do AA age sobre as espécies oxigenadas do plano basal, por possuírem natureza mais instável, tendo eficiência consideravelmente menor sobre as espécies de borda e dos defeitos. Contudo os agregados observados nessa metodologia, são hidrogéis formados pela interação dos grupos de borda remanescentes, produzindo ligações de hidrogênio entre si, estabilizando a estrutura porosa. Quanto ao precursor, a tendência vista nos artigos citados anteriores é reforçada, sendo o tamanho do grão o fator de maior relevância no processo oxidativo.

Os hidrogéis de grafeno, ao serem submetidos a processos de secagem, geralmente originam estruturas esponjosas, cuja área superficial específica está diretamente relacionada à forma como o solvente é removido [59], [60]. Métodos de

secagem convencionais, especialmente os mais lentos e brandos, favorecem o surgimento de forças de capilaridade nas paredes dos poros, levando ao colapso parcial ou total da estrutura porosa [48], [60]. Em contrapartida, a técnica de secagem por liofilização (*freeze-drying*) remove o solvente por sublimação, minimizando os efeitos da tensão superficial e preservando a morfologia porosa do material [60], [61]. Como resultado, é possível obter estruturas altamente porosas, com até 95% de sua massa composta por ar e elevadíssimas áreas superficiais específicas. Essas estruturas são conhecidas como aerogéis [32].

ii.6 Aerogel de grafeno (GA)

A primeira síntese do aerogel de grafeno foi reportada em 2009 pelos pesquisadores J. Wang e M. Elsworth [62] na busca por mais um material poroso derivado do carbono, que possuísse propriedades elétricas e mecânicas apreciáveis [62], [63]. O GA possui uma estrutura porosa, similar a uma esponja, que conserva as propriedades principais do grafeno (condução elétrica, estabilidade térmica, alta área superficial) numa versão “*bulk*”.

Esse material, normalmente, é produto de metodologias de redução do óxido de grafeno, que formam aglomerados hidrogéis. Estes, ao serem submetidos a métodos de secagem, onde o hidrogel de óxido de grafeno é resfriado abaixo do ponto de solidificação e seco a vácuo (condições supercríticas), criando porosidade nos espaços que eram ocupados pelo solvente (a exemplo do *freeze-casting* [64] ou *freeze-drying* [3]), dão origem a um material de porosidade hierárquica constituído de 90% de ar, os aerogéis. A literatura também afirma que o congelamento funciona como um orientador de poros, permitindo a manipulação da distribuição dos poros de acordo com a técnica de resfriamento utilizada [65], [66]. Enterria et al. [26] em seu trabalho varia as taxas de resfriamento da suspensão de GO, para a obtenção de diferentes configurações de porosidade para aplicação em células de bateria Na-O₂. Como resultado, os autores comprovaram a relação da porosidade com a capacidade adsortiva, bem como com a eficiência cíclica desse material, onde o GA submetido ao resfriamento rápido apresentou melhor disposição de poros – macro e mesoporos interconectados – e uma capacidade de até 100 ciclos.

A estrutura do aerogel obtido dependerá de fatores como: taxa de congelamento, secagem, grau de oxidação do GO, concentração da suspensão e até mesmo o solvente utilizado na dispersão. Em termos microestruturais, o restabelecimento das ligações π - π , causado pelo reempilhamento das folhas, e a interação entre os grupos funcionais

oxigenados entre camadas, refletem diretamente nas respostas mecânicas do GA [63]. A literatura afirma que é necessária uma quantidade mínima de empilhamento de folhas para evitar o colapso das paredes dos poros durante a secagem, por causa do efeito de capilaridade da água [63]. Adicionado a isso, as OFGs realizam o papel de conectar as folhas na formação dos poros, a partir de ligações entre si [65].

Assim como os demais derivados do grafeno, o aerogel também pode ser funcionalizado através da adsorção de espécies de interesse, a fim de melhorar suas propriedades. Garcia-Bordeje et al. [65] traz informações importantes, sobre o manejo da morfologia e seus efeitos, em seu trabalho, principalmente sobre a atuação do pH nas folhas do GO e, conseqüentemente, nas características do GA obtido. Eles ressaltam que o uso de NH_3 durante o processo de redução térmica permite que haja um enrugamento das folhas de grafeno, evitando a sobreposição das camadas e, assim, mantendo as propriedades e área superficial do GA. Outros artigos também citam o uso de precursores – na maioria das vezes nitrogenados – que funcionam como redutores e dopantes metálicos ao mesmo tempo [67], [68], [69].

A possibilidade de manipular a formação dessas estruturas porosas de forma controlada e eficiente tem despertado crescente interesse na comunidade científica, especialmente devido às suas propriedades estruturais vantajosas e à ampla gama de aplicações tecnológicas. A tendência espontânea de aglomeração das folhas de óxido de grafeno durante a redução com ácido ascórbico, aliada à simplicidade do processo e ao baixo impacto ambiental, torna essa rota uma alternativa promissora para a produção de aerogéis de alto desempenho. Dessa forma, consolida-se um caminho viável para o desenvolvimento de materiais leves, sustentáveis e com elevado potencial funcional, sobretudo em sistemas eletrocatalíticos, dispositivos de armazenamento de energia e processos de purificação ambiental.

Ainda existem muitas incertezas a serem compreendidas quanto a todas as possibilidades de manipulação e comportamento do grafeno e seus derivados, sobretudo o aerogel, que é o mais novo. Portanto, se faz necessário, explorar todos os fatores influentes no processo de formação da rede, de modo a obter um material com características mecânicas, catalíticas e adsorptivas, competitivas com as demais metodologias.

ii.7 Parâmetros de formação do aerogel a partir do ácido ascórbico

A formação dos hidrogéis durante o processo de redução do GO com ácido ascórbico, apesar de espontânea, ainda depende de algumas variáveis importantes,

quando o objetivo é a produção de um aerogel de estrutura estável. A temperatura de redução, a concentração e o tempo de sonicação da suspensão, proporções de AA:GO, são alguns dos parâmetros chaves na formação do hidrogel precursor [11], os quais podem, além de alterar a morfologia, modificar as propriedades conforme a aplicação de interesse.

Sabe-se que, a dispersão do GO em suspensão é o precursor para a formação das estruturas em questão, sendo assim, características como a concentração da suspensão e tamanho das folhas são determinantes na construção da rede. Isso porque, durante os processos de sonicação para produção das suspensões, dispersões com baixas concentrações de GO possuem maior grau de liberdade, levando a melhor eficácia de esfoliação, sem comprometer muito o tamanho das folhas. Em contrapartida, essa mesma distância entre folhas prejudica a interação e sobreposição delas para formação das paredes e canais dos poros [12], [57], [66]. Contudo, dispersões com altas concentrações dificultam a esfoliação efetiva do GO por afetar o grau de liberdade das folhas, além de contribuir para a redução dos seus tamanhos com as colisões frequentes promovidas pelas ondas ultrassônicas [70], [71].

O trabalho de Lee S. P. et al [60] propõe o estudo da influência dos tempos de sonicação na morfologia do aerogel obtido por ácido ascórbico e seco em forno, bem como suas respectivas respostas eletrônicas. Os autores relatam que o tempo de sonicação da suspensão é fator preponderante para o tamanho das folhas esfoliadas do GO, o que também reflete na densidade dos tipos de GFOs presentes nas folhas. Ou seja, folhas menores têm menores áreas de plano basal, mas maiores zonas de bordas, sendo menos suscetíveis a redução via AA, o que dá origem a estruturas menos estáveis, com porosidades menores e paredes suscetíveis ao efeito de capilaridade do solvente.

Os hidrogéis, produzidos a partir do ácido ascórbico, são resultado da queda na hidrofília das folhas de óxido de grafeno, com o início da redução, e estabelecimento das ligações π - π entre as folhas [58]. O avanço da redução até seu ponto máximo provoca o encolhimento da estrutura do hidrogel e a agressividade desse processo estará em função da taxa de redução. Altas concentrações de redutor promovem reações mais rápidas e reduções mais agressivas, dando origem a hidrogéis com maior retração, quando comparado àqueles produzidos com menores concentrações [58], [72]. Além disso, segundo Shadkam R. et al [58], a saída dos grupos oxigenados provoca a formação de bolhas nocivas a estrutura porosa desses materiais, sendo

necessário o controle das taxas de redução para evitar o colapso da rede, seja por meio da proporção GO:AA, quanto pelo tempo de redução.

Sun J. et al [12], em seu trabalho, estudou a estruturação dos aerogéis a partir da redução via AA, avaliando a influência da variação das concentrações do ácido e do processo de secagem do hidrogel, para obtenção do aerogel, na capacidade de captura de poluentes desses materiais. Segundo os autores, a concentração da suspensão do GO também é de suma importância para conferir uma rede porosa estável, sendo 1 mg/mL o mínimo recomendável. Ao variar as concentrações de AA, os autores perceberam que houve uma tendência a redução da quantidade de poros com o aumento da quantidade do ácido, indicando que quanto maior a proporção de ácido ascórbico em relação ao GO, mais agressiva é a redução, induzindo um nível de empilhamento mais acentuado. Além disso, a manutenção da rede porosa foi maior nas amostras secas via liofilização, do que nas amostras secas em forno. Isso pode ser explicado pela força da capilaridade exercida pelo solvente na parede dos poros, enquanto na liofilização essa secagem acontece via sublimação, a saída do solvente é muito mais rápida e o efeito é reduzido, se comparado a secagem “lenta” via forno, ocasionando a densificação da estrutura. O artigo também reforça o entendimento de que a redução das espécies do plano basal é prioritária, além de sugerir que parte do ácido fica ainda preso na estrutura. Por fim, a alta área superficial, mantida pela secagem via liofilização, conferiu maior capacidade adsorptiva aos aerogéis sintetizados, mas com mecanismos de adsorção diferentes para cada poluente estudado, os quais mostraram que a natureza do adsorbato pode interferir na estrutura do aerogel, reduzindo os ciclos de vida, pela fragilização.

O processo de remoção dos grupos oxigenados da folha do grafeno permite reaver propriedades elétricas de grande interesse para aplicação em componentes eletrônicos de alta performance. Quando aliado a estruturas de alta área superficial específica, como é o caso dos aerogéis, permite que ocorra o acesso fácil dos íons eletrólitos aos sítios do material, aumentando sua eficiência [58], [60], [73].

Outro efeito relatado pelos autores trata da tendência ao reempilhamento das folhas, tendo-se notado que existe um tamanho ótimo onde elas não são tão grandes a ponto de terem sua estrutura rica em grupos oxigenados capazes de interferir no empilhamento paralelo ou de deformar suas folhas, dobrando-as. Também não devem ser tão pequenas que a densidade dos grupos de borda cause uma conexão aleatória entre elas, isso porque é o empilhamento paralelo que contribui para a resposta mecânica do material, permitindo que ele suporte esforços que vão desde a secagem,

até a aplicação destinada. O artigo ainda faz uma associação entre o grau de redução alcançado pelas folhas e as respostas elétricas dos aerogéis, concluindo de que as funções oxigenadas prejudicam a difusão iônica, além de criarem redes de poros muito complexas, não interconectados, reduzindo a performance elétrica do material. Todos esses fatores, apontam a notória sensibilidade da estrutura, a síntese, o que reforça a demanda por melhores elucidacões quanto aos seus efeitos e tipos de morfologias formadas.

ii.8 Espectroscopia Raman para estruturas derivadas de grafeno

A espectroscopia Raman é uma ferramenta indispensável para a caracterização de materiais baseados em carbono, como o óxido de grafeno (GO) e seus derivados, devido à sua capacidade de fornecer informações estruturais detalhadas de forma não destrutiva. Essa técnica baseia-se na interação da luz com as vibrações moleculares do material, permitindo identificar alterações estruturais, químicas e eletrônicas ao longo de diferentes estágios de processamento [74].

No contexto do grafeno e de suas estruturas derivadas, como o GO e o óxido de grafeno reduzido (rGO), a espectroscopia Raman desempenha um papel fundamental na avaliação das características e qualidade do material. A técnica permite identificar o nível de defeitos, determinar o número de camadas e monitorar processos químicos, como redução e funcionalização. Além disso, por ser rápida e não destrutiva, proporciona uma caracterização abrangente sem a necessidade de preparações complexas de amostras [75]. Vale ressaltar que, a relevância da técnica é tamanha, que seus parâmetros constam na norma ABNT ISO/TS 21356-1 [76] padronizadora do grafeno e derivados, definindo as posições das bandas e as razões entre suas intensidades, que caracterizam a natureza adequada a cada tipo de material.

Os espectros Raman das amostras de natureza gráfrica, em geral, são marcados pela presença de três bandas principais – bandas G, D e 2D –, que, a depender da amostra, podem ser deconvoluídas, revelando outras características relevantes do material, a partir da aparição de mais bandas de primeira ordem, como D', D'' e D*. Essas características são interpretadas a partir do posicionamento, área sob a curva, altura e até mesmo largura dessas bandas, conforme descritas a seguir:

- Banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$): Representa as vibrações no plano de átomos de carbono sp^2 organizados em uma estrutura hexagonal. É indicativa do grau de ordem na estrutura cristalina do grafeno. Um deslocamento da banda G pode ser associado a tensões ou alterações no ambiente químico das folhas de

grafeno. Por exemplo, a dopagem ou a funcionalização podem causar um deslocamento para maiores ou menores números de onda [75], [77].

- Banda D (~1350 cm^{-1}): Está relacionada a modos vibracionais fora do plano, ativados pela presença de defeitos, como vacâncias e ligações sp^3 . Sua intensidade reflete a densidade de defeitos, sendo mais pronunciada em materiais altamente desordenados, como o GO antes da redução [75], [78].

- Banda 2D (~2700 cm^{-1}): Uma banda de segunda ordem, sensível ao número de camadas. Sua forma e intensidade variam entre grafeno monocamada e multicamadas. Em grafeno monocamada, a banda 2D é simétrica e estreita; em grafeno multicamada, é mais larga e pode apresentar subdivisões, dependendo do grau de empilhamento [74], [77].

- Banda D' (~1620 cm^{-1}): Indicativa de defeitos, como bordas de grãos e regiões de descontinuidade. É comumente observada como um ombro da banda G. Sua intensidade, em relação à banda D, ajuda a distinguir defeitos de borda de outros tipos, como vacâncias [75], [77].

- Banda D'' (~1500-1550 cm^{-1}): Associada a modos vibracionais relacionados a desordem estrutural e amorficidade. Um deslocamento ou aumento de intensidade dessa banda pode indicar maior desorganização na rede ou um aumento de empilhamento desordenado [77].

- Banda D* (~1150 cm^{-1}): Relacionada a vibrações restringidas por grupos oxigenados, sendo um marcador da funcionalização ou do grau de oxidação do GO. A diminuição de sua intensidade após redução é um indicativo da eficiência no processo de remoção de grupos oxigenados [78].

Outros parâmetros utilizados no estudo dos espectros Raman dos materiais grafiticos, são as razões entre intensidades das bandas identificadas. Entre elas, a mais empregada é a razão $\frac{I_D}{I_G}$ usada para avaliar a densidade de defeitos no grafeno e seus derivados. Valores mais altos indicam maior desordem estrutural, correlacionando-se com o aumento de defeitos, como vacâncias e ligações sp^3 . Em materiais reduzidos, uma diminuição nessa razão é interpretada como a restauração de domínios sp^2 e melhoria da qualidade estrutural [75], [77], [79]. Outra de grande relevância para a caracterização do grafeno obtido é $\frac{I_{2D}}{I_G}$, podendo ser utilizada para estimar o número de camadas em materiais de grafeno, mas principalmente para avaliação da presença de espécies ligadas a rede. Em grafeno monocamada, essa razão é alta, refletindo a predominância da banda 2D. Em multicamadas, a banda 2D se torna mais larga e

menos intensa, reduzindo essa razão. É um parâmetro crucial para diferenciar estruturas mono, bi e poucas camadas (few-layer graphene) [74].

Conforme a quantidade de defeitos do grafeno aumenta, a presença das bandas D', D'' e D* são acentuadas e novas razões são consideradas a fim de compreender quais tipos de interferência estão atuando no material [75], [77], [78]. A razão $I_{D'}/I_D$: Ferramenta fundamental para diferenciar tipos específicos de defeitos estruturais. Valores mais altos dessa razão sugerem predominância de defeitos de borda (1D), enquanto valores mais baixos estão associados a vacâncias (0D). Essa distinção é essencial para entender a morfologia e a qualidade das folhas de grafeno em diferentes aplicações [75], [77], [78]. Alguns autores afirmam ainda que, para o GO e o rGO – derivados de alto grau de defeito oriundos do processo oxidativo – a aplicação da razão em função da área sob a curva é mais indicada, por refletir melhor a probabilidade de espalhamento do fônon [75].

A espectroscopia Raman é essencial para monitorar processos de redução em GO, uma vez que alterações na intensidade e posição das bandas D e G indicam a remoção de grupos funcionais oxigenados e a restauração de domínios sp^2 . Além disso, a técnica é amplamente empregada para avaliar a qualidade estrutural de aerogéis de grafeno, correlacionando parâmetros de síntese, como concentração de GO e tempo de sonicação, à morfologia e à estabilidade dos materiais obtidos.

iii. Metodologia

A execução do presente trabalho foi dividida em duas etapas:

1. Síntese do óxido de grafeno via método de Hummers modificado.
2. Síntese dos aerogéis de grafeno;

Cada etapa terá seus materiais e métodos minuciosamente descritos nas seções a seguir. Para melhor compreensão das nomenclaturas utilizadas na descrição da metodologia, a Tabela 1 elenca os nomes e descrições de cada uma das amostras.

Tabela 1: Descrição das nomenclaturas utilizadas na metodologia.

Nome das amostras	Descrição
GO	óxido de grafeno sintetizado via Hummers
GO _{mec}	óxido de grafeno sintetizado via mecanossíntese
GA.X_Y	Aerogel de grafeno referente ao teste X nas proporções Y de ácido ascórbico

iii.1 Síntese do óxido de grafeno via Hummers modificado;

iii.1.1 Materiais:

a. Reagentes:

- Grafite sintético em pó (< 20 um), Sigma Aldrich;
- Água destilada;
- Ácido Sulfúrico 98% p.a., Vetec;
- Permanganato de potássio 100% p.a., LabSynth;
- Ácido Clorídrico 37% p.a., Dinâmica;
- Peróxido de Hidrogênio 30% p.a., LabSynth
- Gelo

b. Equipamentos e vidrarias:

- Béquers;
- Kitassato;
- Pipeta Volumétrica;
- Vidros de relógio;
- Recipientes de vidro temperado;
- Suporte de garras e garras;
- Termômetro de mercúrio;
- Capela de exaustão;
- Agitador mecânico de hélice, Fisatom;
- Hélice em aço inoxidável;
- Chapa aquecedora, Fisatom;
- Agitador magnético, Kasvi
- Funil de Buchner de vidro com placa porosa;
- Bomba de vácuo e mangueira;
- Estufa à vácuo, Modelo SP-104, SPLABOR

iii.1.2 Métodos

A metodologia adotada para a síntese do óxido de grafeno baseou-se no trabalho de Yoo M e Park H [80], onde foi utilizado o método de Hummers. Inicialmente, foram pesadas as massas dos reagentes utilizados, segundo descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Lista de reagentes e suas quantidades utilizadas na síntese.

<u>Reagente</u>	<u>Quantidade</u>
-----------------	-------------------

Grafite	5 g
H₂SO₄	115 mL
KMnO₄	15 g
HCl 10%	2 L
H₂O₂ 30%	15 mL

O início, e toda duração, da síntese se deu dentro da capela de exaustão ligada, com a adição de 115 mL ácido sulfúrico em um béquer em banho de gelo, com temperatura aproximada de 6 °C. Em seguida, 5 g de grafite foi adicionado ao ácido e iniciada a agitação no agitador de hélice, durante uma hora. Ao final da primeira hora, ainda sob agitação, acrescentou-se 15 g de permanganato de potássio, adicionado de forma lenta, por se tratar de uma reação altamente exotérmica, buscando manter a temperatura inicialmente a 17°C. Após toda a massa ser acrescentada, a solução teve sua temperatura controlada em 40 °C via banho maria, ora aquecendo, ora resfriando em banho de gelo, por 3 horas (Figura 6).



Figura 6: Aparato utilizado para controle da temperatura da síntese de Hummers.

Ao final das três horas de reação, 230 mL de água destilada foram adicionados ao sistema – em agitação contínua – também de forma gradual, graças a alta liberação de calor do processo, buscando evitar o aumento brusco de temperatura, sendo mantida sempre abaixo de 60 °C. Após a completa adição da água deionizada, a solução foi aquecida e estabilizada a 90 °C por mais 30 minutos. Nessa etapa há uma variação de coloração, do acinzentado para um tom amarronzado, característico dos íons de manganato.

Finalizados os 30 minutos, a solução recebeu mais 115 mL de água destilada, a fim de iniciar o resfriamento da amostra a temperatura ambiente de forma natural, sem

banho. Nesse ponto a solução escureceu ainda mais, assumindo um tom de marrom escuro. Ao atingir 32 °C, 15 mL de água oxigenada foram adicionados ao sistema, ainda em agitação por mais 15 min, causando a interrupção da reação de oxidação. Finalmente, a solução foi removida da agitação, coberta com papel alumínio para evitar quaisquer contaminações e reduzir o efeito de raios UV, e deixada para decantar por aproximadamente 16 horas. Em seguida, houve a remoção do sobrenadante e o precipitado acumulado foi lavado em 500 mL de ácido clorídrico 10% sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por 30 minutos. A suspensão resultante foi deixada para decantar novamente por uma hora e todo o processo de lavagem foi repetido mais duas vezes. Ao final da terceira lavagem, a solução foi filtrada em um funil de Buchner, produzindo um cake amarronzado, conforme mostra a Figura 7. Parte do cake foi removido durante o processo de filtragem, valendo destacar que essas intervenções eram necessárias para desobstrução do fluxo, pois as partículas suspensas são muito finas e dificultam a passagem do solvente, entupindo os poros do filtro. Esse sólido foi seco em estufa à vácuo à 40 °C por 19 horas, depois pesado, sendo obtidos 9,31 g de massa de monólitos ao final da síntese, que foram reservados em um tubo de falcon 15 mL envolto em papel alumínio para proteger contra redução por luz UV. Não foram feitos procedimentos de neutralização do pH, visto que se objetivou um estudo em pH baixos.

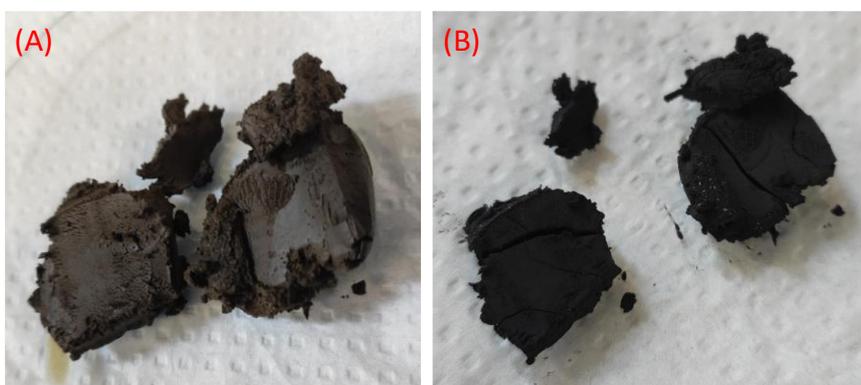


Figura 7: *Cake* filtrado antes (a) e depois (b) da secagem em estufa.

A natureza do material obtido foi confirmada como sendo óxido de grafeno (nomeado GO), a partir dos resultados obtidos por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman.

Também foram realizados testes para obtenção do óxido de grafeno via mecanossíntese dentro do grupo de pesquisa, utilizando como precursor o mesmo grafite do método de Hummers. Para obtenção deste, foi utilizado um moinho de bolas

planetário Retsch PM100 com jarro de ágata, onde foram adicionados: o KMnO_4 , o grafite em pó e água deionizada, numa proporção 1:20 de corpos moedores. As condições de moagem aplicadas foram de 500 rpm de velocidade por um período de 6 horas. O material obtido foi cedido (nomeado GO_{mec}) para avaliação de sua aplicabilidade na formação dos aerogéis de grafeno. Para tanto, este foi submetido as mesmas caracterizações citadas anteriormente: DRX, FTIR e espectroscopia Raman, visando a comparação de ambas as sínteses.

iii.2 Síntese dos aerogéis de grafeno

iii.2.1 Materiais:

- a. Reagentes:
 - Ácido ascórbico P.A., Dinâmica;
 - Óxido de grafeno sintetizado via Hummers;
 - Água deionizada
- b. Equipamentos e vidrarias:
 - Béquers de 50 mL;
 - Pipeta volumétrica 100 mL
 - Pipetador
 - Proveta 100 mL
 - Bastão de vidro;
 - Sonicador Q550, QSonica;
 - Banho ultrassônico com controle de temperatura, S 40H, Elmasonic;
 - Refrigerador duplex doméstico, Eletrolux;
 - Liofilizador Telstar LyoQuest;

iii.2.2 Métodos:

A síntese dos aerogéis baseou-se em parte da metodologia descrita por Lee et al em seu trabalho [60]. A partir disso, buscou-se variar parâmetros apontados pela literatura como influenciadores da estruturação desses materiais. São eles: a concentração da suspensão do GO, tempo de sonicação, proporção de ácido ascórbico (AA) e GO e o mecanismo de homogeneização. Os parâmetros dos experimentos e as combinações deles estão listados nas Tabela 3 e Tabela 4. são detalhadas, somando um total de 12 rodadas de testes, onde, em todas, as variações das proporções GO:AA foram realizadas em duplicatas.

Tabela 3: Descrição dos parâmetros de síntese variados nos testes.

<u>Parâmetro</u>	<u>Variação</u>
Concentração da suspensão do GO	2 mg/mL
	4 mg/mL
Tempo de sonicação	0*
	1 h
	2 h
Proporção GO:AA	1:1
	1:2
	1:4
Tempo de redução e mecanismo de homogeneização	80 min em regime estático
	10 min em banho ultrassônico + 70 min em regime estático
Temperatura de redução	70°C
pH	Condições ácidas (≈ 2)

* No tempo de sonicação 0, a dispersão foi realizada com agitação manual com bastão de vidro por 5 minutos.

Tabela 4: Tabela com a nomenclatura e combinação dos parâmetros de cada teste e amostra.

Teste	Combinações de parâmetros					Mecanismo de dispersão AA	t redução (estático)
	Nome das amostras	Temperatura redução	Concentração da Suspensão	t sonicação	Proporção GO:AA		
1	GH.1_1	70°C	4 mg/mL	Agitação manual	1:1	Sem agitação	80 min
	GH.1_2				1:2		
	GH.1_4				1:4		
2	GH.2_1	70°C	4 mg/mL	2 h	1:1		
	GH.2_2				1:2		
	GH.2_4				1:4		
3	GH.3_1	70°C	4 mg/mL	1 h	1:1		
	GH.3_2				1:2		
	GH.3_4				1:4		
4	GH.4_1	70°C	2 mg/mL	Agitação manual	1:1		
	GH.4_2				1:2		
	GH.4_4				1:4		
5	GH.5_1	70°C	2 mg/mL	2 h	1:1		
	GH.5_2				1:2		
	GH.5_4				1:4		
6	GH.6_1	70°C	2 mg/mL	1 h	1:1		
	GH.6_2				1:2		
	GH.6_4				1:4		
7	GH.7_1	70°C	4 mg/mL	Agitação manual	1:1		
	GH.7_2				1:2		
	GH.7_4				1:4		
8	GH.8_1	70°C	4 mg/mL	2 h	1:1		
	GH.8_2				1:2		
	GH.8_4				1:4		
9	GH.9_1	70°C	4 mg/mL	1 h	1:1	Ultrassom (10min)	70 min
	GH.9_2				1:2		
	GH.9_4				1:4		
10	GH.10_1	70°C	2 mg/mL	Agitação manual	1:1		
	GH.10_2				1:2		
	GH.10_4				1:4		
11	GH.11_1	70°C	2 mg/mL	2 h	1:1		
	GH.11_2				1:2		
	GH.11_4				1:4		
12	GH.12_1	70°C	2 mg/mL	1 h	1:1		
	GH.12_2				1:2		
	GH.12_4				1:4		

Os experimentos se deram, inicialmente, com a preparação da suspensão do óxido de grafeno previamente sintetizado (GO.3), na concentração adequada ao teste, dispersando 0,4 g e 0,2 g do GO em 100 mL de água deionizada para as suspensões de 4 mg/mL e 2 mg/mL, respectivamente, e levando-os para esfoliação em sonicador de ponteira de aço, num regime de 20 segundos de pulso e 3 segundos de pausa, pelo tempo referente ao teste (1 ou 2 horas).

Em seguida, 10 mL da suspensão foram adicionados a béquers contendo 40, 80 e 160 g de ácido ascórbico, referentes as proporções de 1:1, 1:2 e 1:4 de GO:AA, respectivamente. Os béquers foram levados ao banho-maria a uma temperatura de 80°C por 80 min, com e sem ultrassonificação nos primeiros 10 min. Após a imersão de todos os béquers, a temperatura do sistema cai para ≈ 70 °C em regime estático, semiaberto.

Após 80 min de banho, os hidrogéis obtidos foram separados das fases líquidas, que também foram coletadas, reservados em tubos de falcon e levados ao congelador, a uma temperatura de ≈ -5 °C. As amostras que formaram uma estrutura estável foram levadas para liofilização após uma média de quatro dias de congelamento, as demais, foram descartadas. A Figura 8 mostra o fluxograma base dos testes, a nomenclatura das amostras segue a lógica: *GA.n° do teste_proporção de AA*.

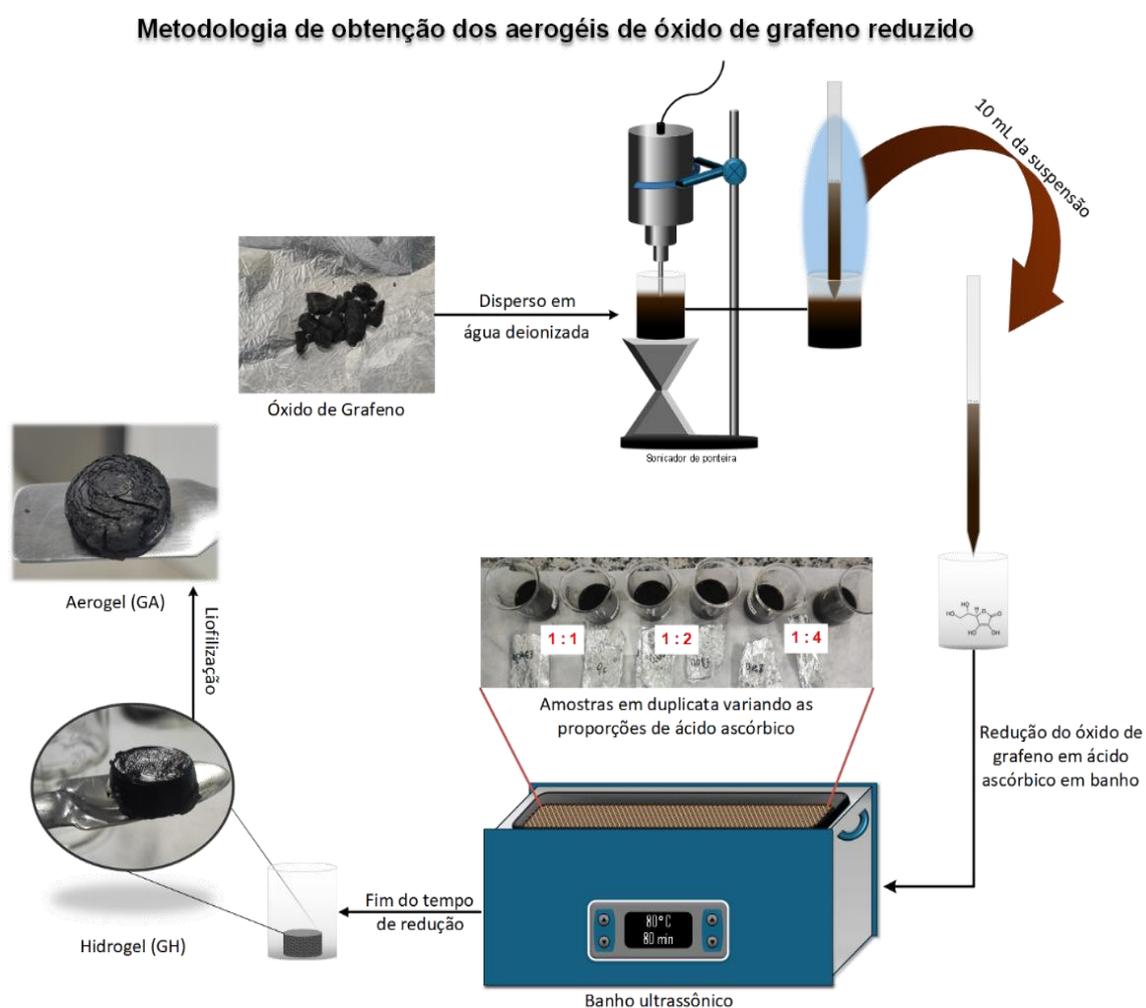


Figura 8: Fluxograma da metodologia base da síntese dos aerogéis de óxido de grafeno reduzido utilizando ácido ascórbico.

Foram realizados 12 testes ao total, sendo que nove deles formaram hidrogéis com estruturação apreciável produzindo 27 amostras de aerogéis que foram armazenadas para posterior caracterização em FTIR e RAMAN.

iii.3 Caracterizações realizadas

As análises de Difractometria de Raios-X (DRX) foram realizadas na amostra sintetizada via Hummers (GO) e na via mecanossíntese (GO_{mec}) utilizando o Difratorômetro ShimadZu XDR-6000, com radiação $CuK\alpha$, 40 kV, 30 mA, monocromador de grafite, num intervalo de varredura de 5° a 80° com passo de $2^\circ/\text{min}$. Os espectros RAMAN foram obtidos em um espectrômetro JASCO 5100, com comprimento de onda do laser de 532 nm e 3 mW de potência, usando uma objetiva de 10x. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) sucedeu num espectrômetro Nicolet iS10 Thermo Scientific, a temperatura ambiente, num range de $500-4000\text{ cm}^{-1}$.

iv. Discussão

iv.1 Comparação estrutural do GO vs GO_{mec}

A identificação da rede cristalina das amostras pôde ser visualizada nos resultados de DRX (Figura 9), que confirmam a cristalinidade de ambas, mas com diferença considerável no posicionamento dos picos, o que indica se tratar de materiais de natureza diferente.

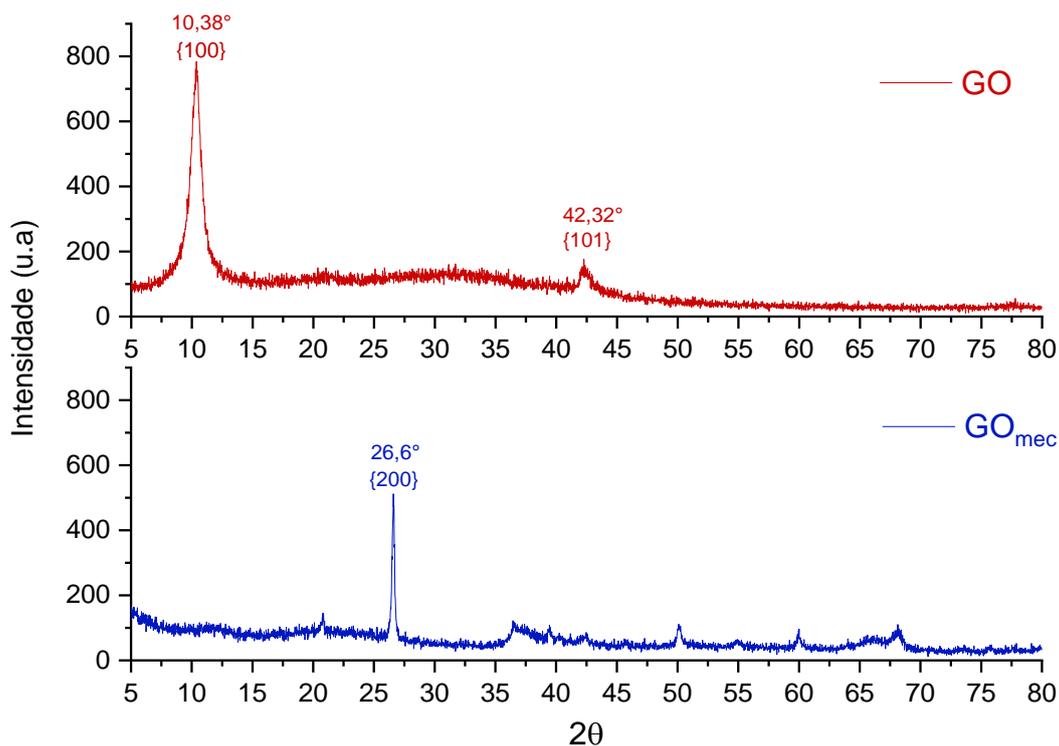


Figura 9: Difratogramas das amostras sintetizadas via método de Hummers (GO) e mecanossíntese (GO_{mec}).

O difratograma do GO apresenta seus dois picos principais em $10,38^\circ$ e $42,32^\circ$, os quais são característicos da estrutura do óxido de grafeno, segundo a literatura [9], [24], [81]. Sabe-se que o pico principal do grafite acontece em $2\theta \approx 26,4^\circ$, referente ao plano {100}, possuindo uma distância interplanar de $3,4 \text{ \AA}$ [24]. Após ser submetido ao processo oxidativo, houve o deslocamento desse pico para $10,38^\circ$, o que, pela Lei de Bragg, indica um alargamento da estrutura para uma distância interplanar de aproximadamente $8,5 \text{ \AA}$, confirmando a oxidação efetiva do grafite. Isso porque, o referido deslocamento é causado pela entrada dos grupos funcionais oxigenados entre as folhas do grafite, expandindo-as, e também alterando o empilhamento AB, gerando a mudança na indexação do plano [82], [83]. Já o segundo pico, localizado em $2\theta = 42,32^\circ$, refere-se à organização grafítica sp^2 , presente, principalmente, nos óxidos de grafeno cujo precursor é o grafite sintético [24], como foi o caso dessa metodologia. A presença desse pico se refere a presença de cristalitos com espaço interplanar estreito o suficiente para impossibilitar a entrada das espécies oxidantes, inviabilizando a intercalação das folhas, deixando vestígios de oxidação incompleta [9], [24]. Vale ressaltar que a largura observada na base dos picos se deve a elevada distribuição do tamanho dos cristalitos, interpretada como o reflexo da aleatoriedade, também característicos das amostras de GO [54].

Por outro lado, o difratograma da amostra GO_{mec} , não apresenta qualquer sinal de pico ou halo na região característica do óxido. Contudo, um pico de intensidade moderada pode ser identificado em $2\theta = 26,6^\circ$, referindo-se a estrutura cristalina do grafite, indicando a predominância da natureza gráfitica na amostra. Tais resultados apontam para a ineficiência do processo de moagem do grafite, para formação do óxido de grafeno, seja pela inibição da ação do oxidante $KMnO_4$, nas condições de trabalho submetidas, seja por divergência da energia necessária pelo sistema para provocar a esfoliação das camadas do grafite de forma eficiente.

Ao analisar os espectros obtidos por FTIR-ATR (Figura 10), notam-se algumas semelhanças estruturais nas suas bandas, porém a diferença das naturezas das amostras ainda é clara. Na Tabela 5 são descritas cada uma das bandas encontradas nas respectivas amostras [11], [14], [81], [84]. A partir dos dados obtidos, observa-se uma grande quantidade de funções oxigenadas presentes em ambas as amostras, principalmente na amostra GO, confirmando a hipótese de que houve oxidação das folhas de grafite, o que corrobora com os resultados de DRX. Além disso, seu espectro coincide com o encontrado na literatura para os óxidos de grafeno, onde foram identificadas as duas principais bandas em 1714 e 1614 cm^{-1} acompanhadas de uma larga na região de 3600 a 3000 cm^{-1} , referente as hidroxilas queladas presentes na estrutura dos óxidos de grafeno [11], [14], endossando a compreensão de que a amostra se trata de um óxido de grafeno, atestando a eficácia da síntese.

Em contrapartida, a amostra GO_{mec} apresentou poucas bandas referentes aos GFOs e as identificadas tinham intensidades baixas, a citar a encontrada em 1627 cm^{-1} referente grupos cetonas localizados próximos a vacâncias [84], evidenciando uma baixa oxidação do material, com exceção da encontrada em 1076 cm^{-1} referente ao grupo epóxi [51], induzindo a conclusão de se tratar de uma estrutura possivelmente baseada nessa função. Destaca-se ainda a presença da banda atribuída aos anéis aromáticos em 1627 cm^{-1} , coerentes com a estrutura gráfitica remanescente, apontada pelo DRX. Embora existam bandas também encontradas no GO, a baixa oxidação da amostra verificada na zona referente as hidroxilas (região colorida do gráfico na Figura 10) e a ausência da banda das carbonilas ácidas, unidas ao resultado do difratograma, impedem a constatação de que a amostra se refere a um óxido de grafeno.

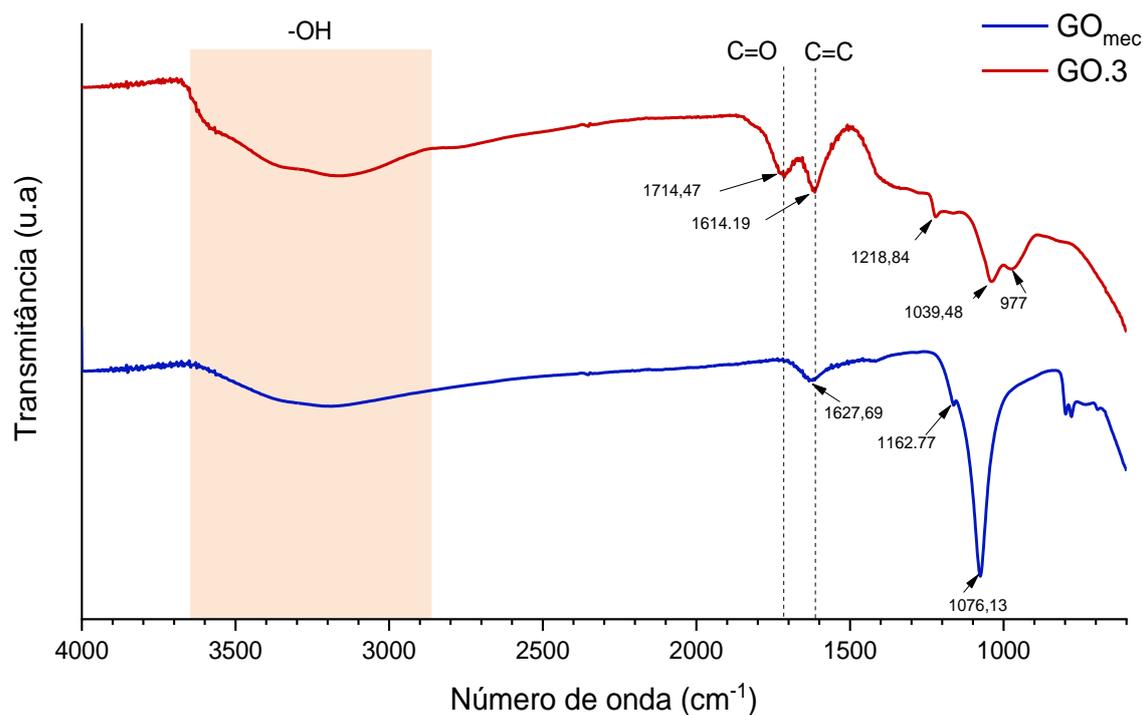


Figura 10: Espectros de FTIR-ATR das amostras obtidas via Hummers (GO) e via mecanossíntese (GO_{mec}).

Tabela 5: Descrição das bandas encontradas nos espectros de FTIR das amostras.

Número de onda (cm^{-1})	GO	GO_{mec}
3350 - 3000	-OH livres e queladas	-OH livres e queladas
1714,47	C=O de ác. carboxílicos de borda	-
1614,19	C=C aromáticos	-
1627,69	-	C=O de cetonas próximas a vacância
Ombro ~1400	C-O de hidroxilas basais	*
1218,84	C-O de éteres aromáticos (1°)	-
1162,77	-	C-O-C basal
1039,48	C-O de éteres aromáticos (2°)	-
1076,13	-	C-O-C
977	-CH=CH-	-
~890 e ~790	-	R ₂ C=CHR

* Foi detectado um sinal de banda nessa região, porém com intensidade muito baixa.

A fim de obter maiores informações quanto a natureza das amostras, análises de espectroscopia RAMAN foram realizadas nas amostras, sendo aplicado um intervalo amplo de varredura para o GO_{mec} , de modo a identificar todas as possíveis estruturas detectáveis presentes na amostra (Figura 11). O espectro obtido apontou a ausência, quase que completa, de sinal nas zonas de número de onda que são características de estruturas gráficas (1000 a 2000 cm^{-1}), segundo a literatura, identificando-se apenas um sinal em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, que pode ser indicativa de ligações sp^3 entre carbonos [15], [78]. Ainda assim, os principais picos dessa amostra apresentam-se nas regiões entre ~ 470 a 600 cm^{-1} .

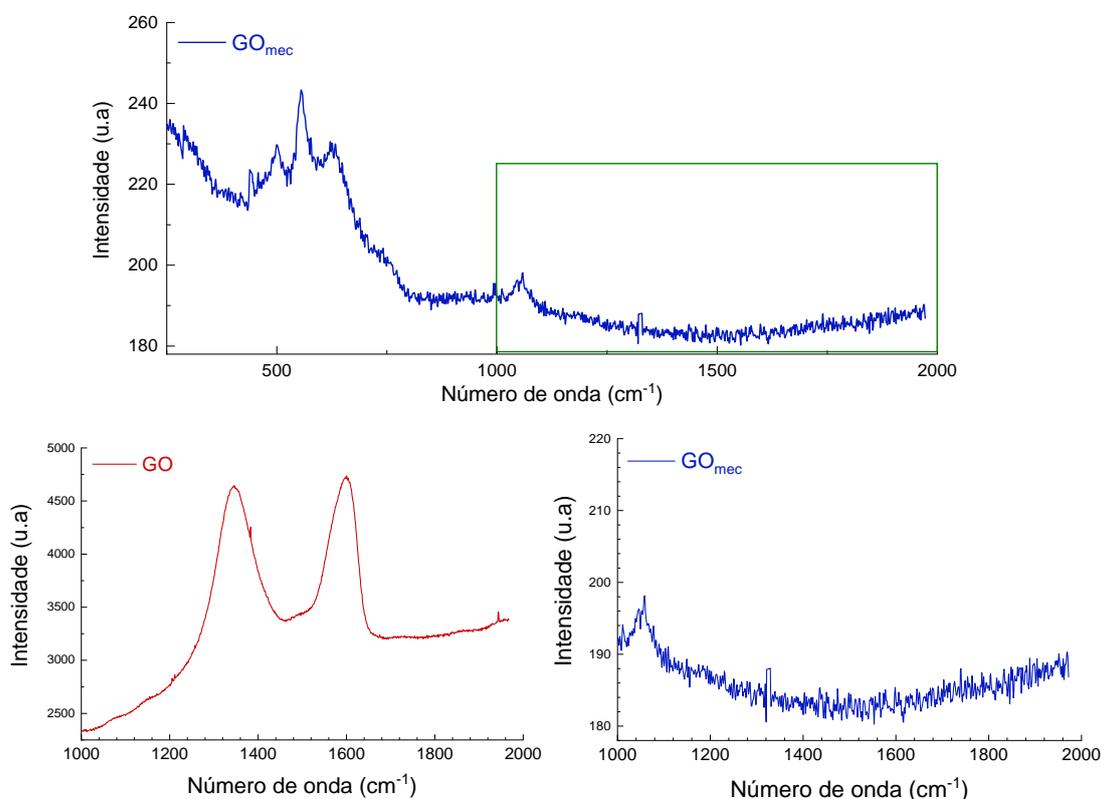


Figura 11: Espectros Raman das amostras sintetizadas via Hummers (GO) e mecanossíntese (GO_{mec}). O gráfico C é a projeção isolada da zona destacada no gráfico A, e refere-se ao intervalo característico das estruturas gráficas.

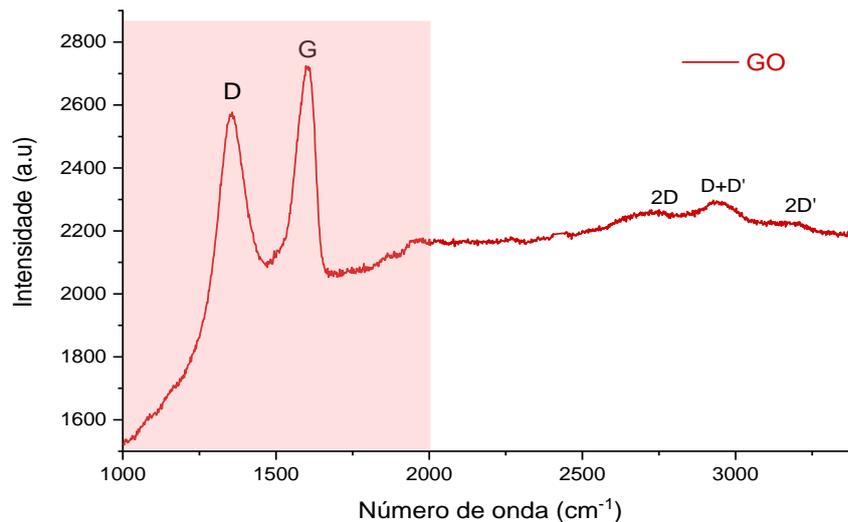


Figura 12: Espectro Raman amplo da amostra de óxido de grafeno sintetizada por Hummers.

Por outro lado, ao observar o espectro da amostra GO obtido pelo método de Hummers (Figura 12), nota-se a presença de dois picos, característicos do óxido de grafeno [75], [77], em 1346 e 1601 cm^{-1} , referentes as bandas D e G, respectivamente. A banda D reflete o grau de desordem ligado aos defeitos presentes na rede, logo esta banda não aparece em um grafeno perfeito, exceto quando este interage com um potencial espalhador, a exemplo de substratos ou falhas rotacionais *bilayer*. Por outro lado, a banda G remete à vibração das ligações sp^2 do plano basal, estando presente no grafeno perfeito. Contudo, mudanças na sua posição e largura podem ser associadas ao nível de oxidação das folhas e, além disso, na região da banda G, há a presença de uma banda muito próxima, chamada de D', responsável por parte desses efeitos de alargamento e deslocamento [75], [77], [78].

Na região de altas energias do espectro, acima de 2500 cm^{-1} , foram identificadas as bandas de segunda ordem 2D, D+D' e 2D' de baixa intensidade, o que é esperado em derivados de grafeno com densidade significativa de defeitos, o caso da amostra sintetizada. Isso porque a relação entre as intensidades das bandas 2D e D + D' refletem a densidade de C sp^2 das folhas do GO [77].

Para melhor compreensão da estrutura do GO sintetizado, particularmente a avaliação da qualidade de suas folhas, foi realizada a deconvolução das curvas obtidas utilizando funções Lorentzianas, conforme descrito no trabalho de Lee A. Y., et al [78], tendo sido identificada a presença das bandas D'', D, G e D', com seus picos localizados em $1498,37\text{ cm}^{-1}$, $1346,40\text{ cm}^{-1}$, $1579,11\text{ cm}^{-1}$ e $1608,97\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esses picos podem ser observados na Figura 13.

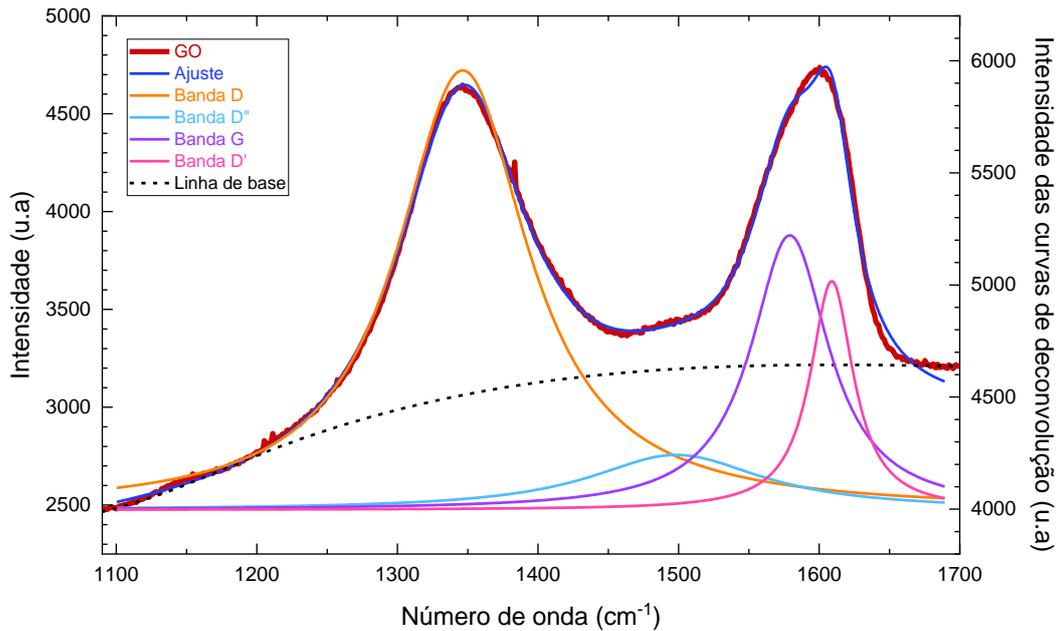


Figura 13: Curvas de deconvolução do espectro RAMAN da amostra GO

Conforme abordado nas sessões anteriores, embora a razão das intensidades dos picos D e G seja aplicada para estudo do grau de desordem e defeitos, essa razão pode sofrer atenuações quando em regime de alta densidade de defeitos, sendo importante tanto a observação das posições dos picos de D' e D'', quanto o cálculo da razão das intensidades integradas das bandas D e G, obtidas através dos valores das respectivas áreas sob a curva (A_D/A_G). A partir dos dados das curvas foi encontrada uma razão igual a 2,7 para GO, característica do óxido de grafeno de grau baixo a moderado de desordem [78]. Além disso, segundo Lopez-Díaz D. et al, para valores de $\frac{A_D}{A_G} < 3,5$, a razão $\frac{A_{D'}}{A_D}$ permite identificar qual o tipo de defeito de maior incidência no material. No presente caso, obteve-se uma razão $\frac{A_{D'}}{A_D} = 0,17$, indicando se tratar de uma coexistência entre defeitos de vacância (0,14) e bordas de cristalitos (0,29), com a predominância das vacâncias [77]. A detecção das bandas D' e D'' com intensidades apreciáveis reforça a compreensão da existência de uma quantidade relevante de defeitos, já que a primeira indica a presença de impurezas na rede do grafeno, podendo ser associadas às funções oxigenadas presentes nas folhas, enquanto a segunda reflete o grau de amorficidade da amostra e também sofre influência dos tamanhos de cristalitos pequenos [77], [78]. O tamanho médio dos cristalitos foi obtido através da equação 1, descrita abaixo [81].

$$L_a = \frac{2,4E^{-10} \times (\lambda_{laser})^4}{(A_D/A_G)} \quad \text{Eq. 1}$$

Considerando o comprimento de onda do laser (λ_{laser}) 532 nm e aplicando os valores das curvas, o tamanho dos cristalitos foi estimado 7,1 nm, valor coerente com o relatado pela literatura para o GO, se comparado aos encontrados para o GO reduzido (14 – 16 nm) [75], [78]. Vale ressaltar que o tamanho do cristalito não necessariamente reflete o tamanho das folhas, sendo o primeiro o tamanho contínuo da rede, sem espalhamento, e o segundo a união de um ou vários cristalitos. Ainda assim, quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior é a razão das intensidades das bandas, por conseguinte, maiores os graus de defeito e oxidação das folhas [75], [77]. Esse resultado é coerente com o alargamento do pico visto no DRX para a amostra e com a identificação dos grupos oxigenados presentes no espectro de FTIR. Conclui-se, dessa forma que a amostra GO se trata do óxido de grafeno com tamanhos de cristalito médio de 7,1 nm, com distribuição ampla de tamanhos de partículas e características apreciáveis para formação de estruturas porosas de grafeno.

iv.2 Síntese dos aerogéis de grafeno via redução por ácido ascórbico

O processo de produção dos aerogéis foi realizado em um total de 12 testes, dentre os quais apenas aqueles que formaram uma estrutura coagulada minimamente estável do hidrogel, foram levados para liofilização.

iv.2.1 Amostras não estruturadas

Dentre os 12 testes, três não formaram a estrutura do hidrogel: as amostras GH.1, GH.4 e GH.10, todas, parte do grupo de testes cujas amostras foram submetidas a agitação manual (testes 1, 4, 7 e 10). Desse grupo, apenas as amostras GH.7 formaram estruturas aglomerada do hidrogel, contudo, não resistiram ao processo de liofilização, perdendo sua conformação cilíndrica e se pulverizando, apontando também a reverberação do processo de liofilização na estrutura dos aerogéis.

As observações realizadas sugerem que a sonicação desempenha papel crítico na esfoliação efetiva do GO e, conseqüentemente, na formação de aerogéis, em conformidade com o reportado na literatura [13], [60]. As amostras que não passaram por qualquer etapa de esfoliação (GH.1 e GH.4) produziram, membranas translúcidas e alguns aglomerados decantados, mas sem características de hidrogel (Figura 14). Por outro lado, a formação de aglomerados maiores, ainda que estruturalmente instáveis, foi favorecida nos testes com a etapa de dispersão do ácido ascórbico em banho ultrassônico, nos primeiros dez minutos da redução (GH.10 e GH.7), garantindo um mínimo de esfoliação do GO para formação da rede [85].

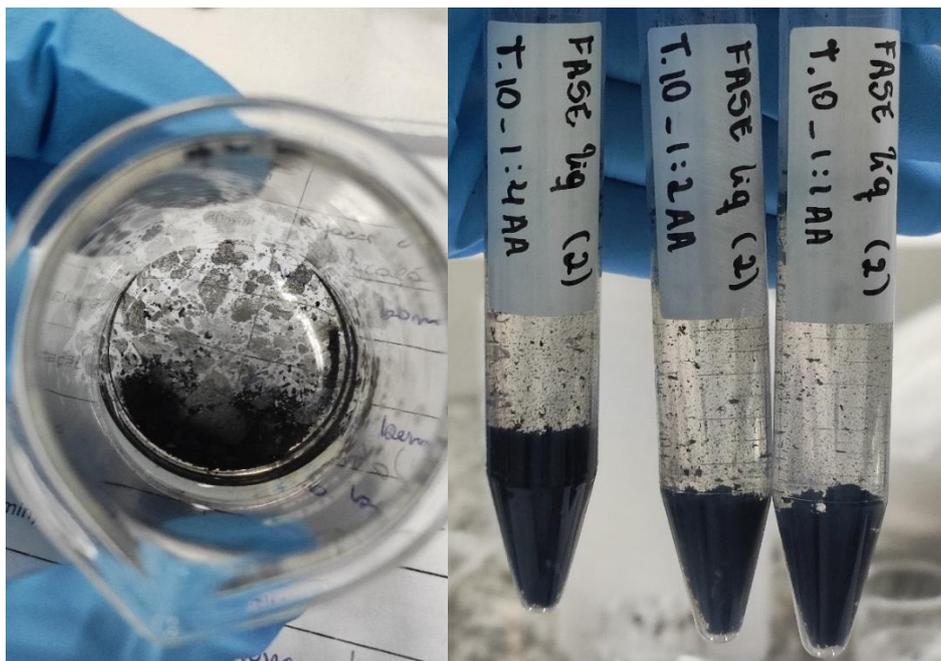


Figura 14: Aspecto visual das amostras GA.1 e GA.4 (à esquerda) e da amostra GA.10 (à direita) pós redução.

Outro fator relevante observado é a influência da concentração da suspensão de GO. Concentrações maiores restringem o grau de liberdade das folhas, afetando tanto o processo de esfoliação quanto a morfologia e as interações das folhas durante a formação da rede tridimensional dos hidrogéis [12], [60]. Essa dinâmica explica o comportamento distinto das amostras GH.7 (4 mg/mL) e GH.10 (2 mg/mL):

- Nas GH.10, a baixa concentração viabilizou uma melhor dispersão das folhas, mas a combinação de esfoliação insuficiente e maior distância entre folhas dificultou a ocorrência de interações suficientes para a formação de uma rede coesa, impedindo a formação de um hidrogel unificado (Figura 14) [13], [60].
- Nas GH.7, a maior concentração, associada a etapa de ultrasonificação, facilitou interações entre as folhas de GO, durante o processo de redução, permitindo a formação de um aglomerado minimamente estável. Entretanto, a estrutura resultante ainda foi incapaz de resistir ao processo de liofilização, colapsando e pulverizando-se devido à fragilidade de sua rede, oriunda da baixa esfoliação e instabilidade da suspensão [85].

iv.2.2 Aerogéis: Características morfológicas gerais

Ao observar as amostras, notou-se uma tendência de retração do hidrogel com o aumento das proporções de ácido ascórbico (AA), conforme fica evidenciado na matriz da Figura 15. Esse efeito é reflexo da taxa de redução promovida pelo ácido, isso porque

a retração do hidrogel está associada ao avanço da redução, que, por sua vez, é acelerado pelo aumento da concentração do ácido ascórbico no sistema [58], [86]. De modo geral, a formação do hidrogel em si, é consequência da mudança da natureza hidrofílica do GO, causada pela remoção dos OFGs pelo AA. As folhas, por sua vez, se aglomeram, promovendo a interação via ligações de hidrogênio entre os grupos oxigenados remanescentes, recobrando as ligações π - π com o avanço do processo redutor e, conforme essas ligações são recobradas, mais compacta fica a estrutura dos hidrogéis [58], [87].

Esses diâmetros também são proporcionais as concentrações das suspensões iniciais, logo, as amostras com 4 mg/mL produziram hidrogéis maiores em menores proporções de GO:AA (1:1). Por outro lado, naqueles oriundos de suspensões com 2 mg/mL, essa tendência também é seguida, com variações mais sutis, e, igualmente, refletida na massa. Esse fenômeno pode ser explicado pelo favorecimento da difusão das moléculas do ácido ascórbico em suspensões de concentrações menores, onde, mesmo em menores proporções de AA, o grau de liberdade da suspensão garantiu a permeação das moléculas do ácido, causando reduções mais eficientes e maiores retrações [86]. As tendências e massas dos hidrogéis e aerogéis, bem como os respectivos diâmetros, estão elencados na Figura 15.

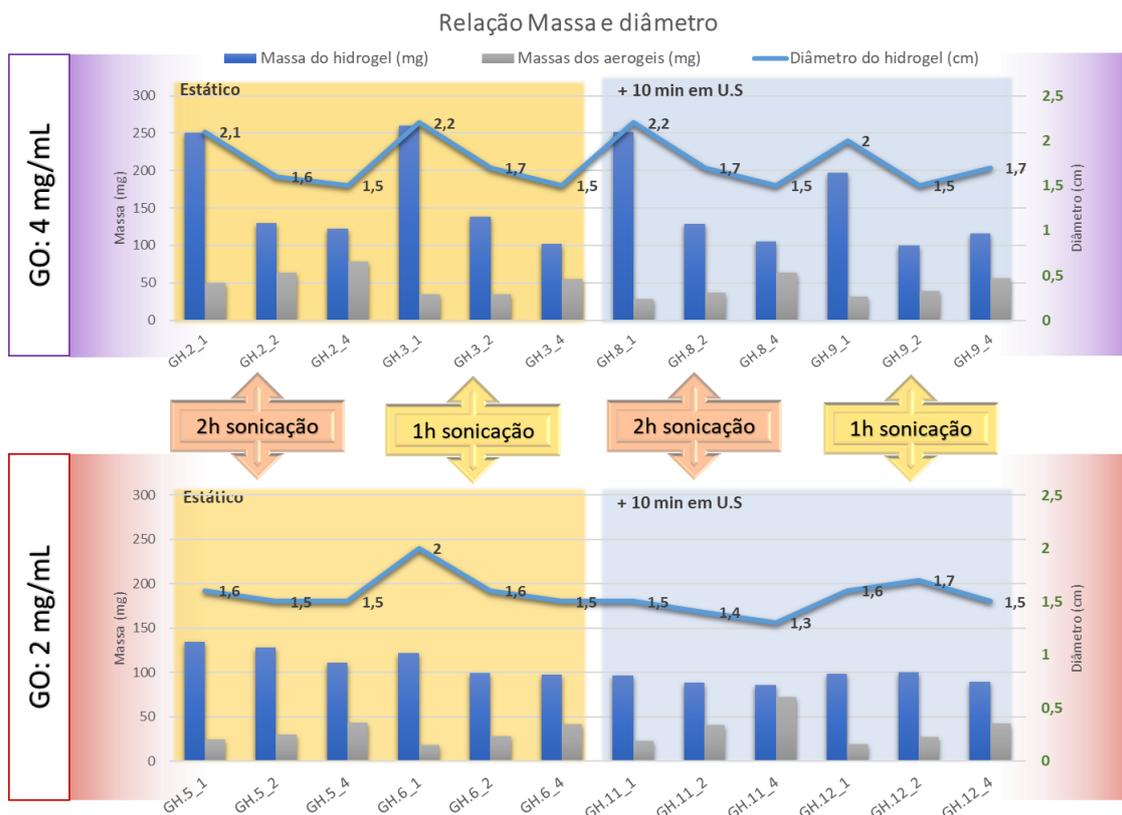
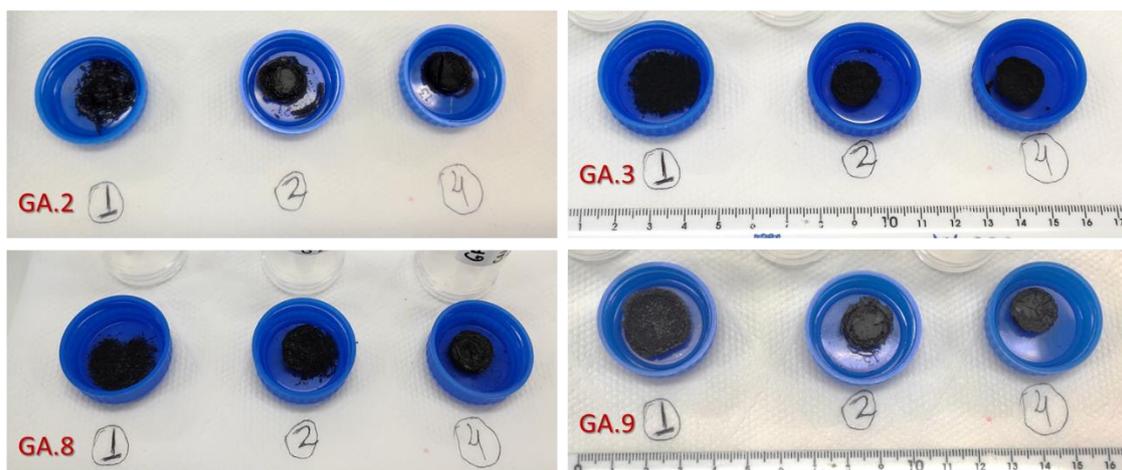


Figura 15: Matriz com dados das massas e diâmetros das amostras em todos os parâmetros.

Outro ponto visto foi a variação inversa das massas das amostras de hidrogel e aerogel, em função do aumento das proporções de AA. Como discutido anteriormente, o aumento na quantidade do redutor intensifica a remoção das espécies oxigenadas das folhas de grafeno, e esse processo suscita um maior reempilhamento das folhas, formando estruturas mais compactas e coesas [88].

Essa compactação reduz a quantidade de solvente no seu interior, mas enrobustece as paredes da estrutura [57]. Produzindo hidrogéis mais leves, entre as amostras do grupo, mas que, após remoção do solvente por liofilização, se convertem em aerogéis mais densos. Os aerogéis obtidos após liofilização estão exibidos na Figura 16, organizados por testes e função das suas concentrações.

Aerogéis com GO a 4 mg/mL



Aerogéis com GO a 2 mg/mL

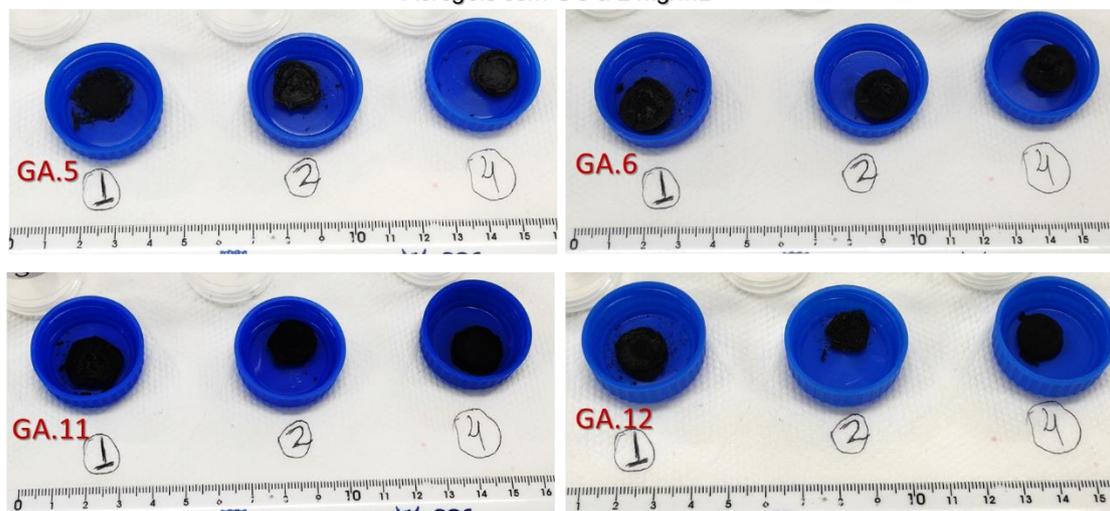


Figura 16: Grupo de aerogéis obtidos por cada teste, separados em função da concentração da dispersão de óxido de grafeno precursora.

Para melhor compreensão das características observadas na escala macroscópica, análises espectroscópicas de infravermelho com reflexão atenuada (FTIR-ATR) e Raman foram realizadas e discutidas.

iv.3 Caracterizações estruturais dos aerogéis

A efetividade da ação redutora do ácido ascórbico nas folhas do óxido de grafeno, sem degradar a estrutura da rede, pôde ser constatada a partir dos espectros de FTIR-ATR e Raman, respectivamente, das amostras dos aerogéis (ver figuras Figura 17 e Figura 18), corroborando com o descrito na literatura [57], [84]. Neles, as variações nas proporções de ácido ascórbico trazem efeitos notórios nos materiais, sobretudo através

do surgimento de um ombro entre as bandas D e G, identificado como um deslocamento da banda D” que será mais bem discutido na próxima sessão.

Espectros Raman e FTIR-ATR das amostras GO: 4 mg/mL

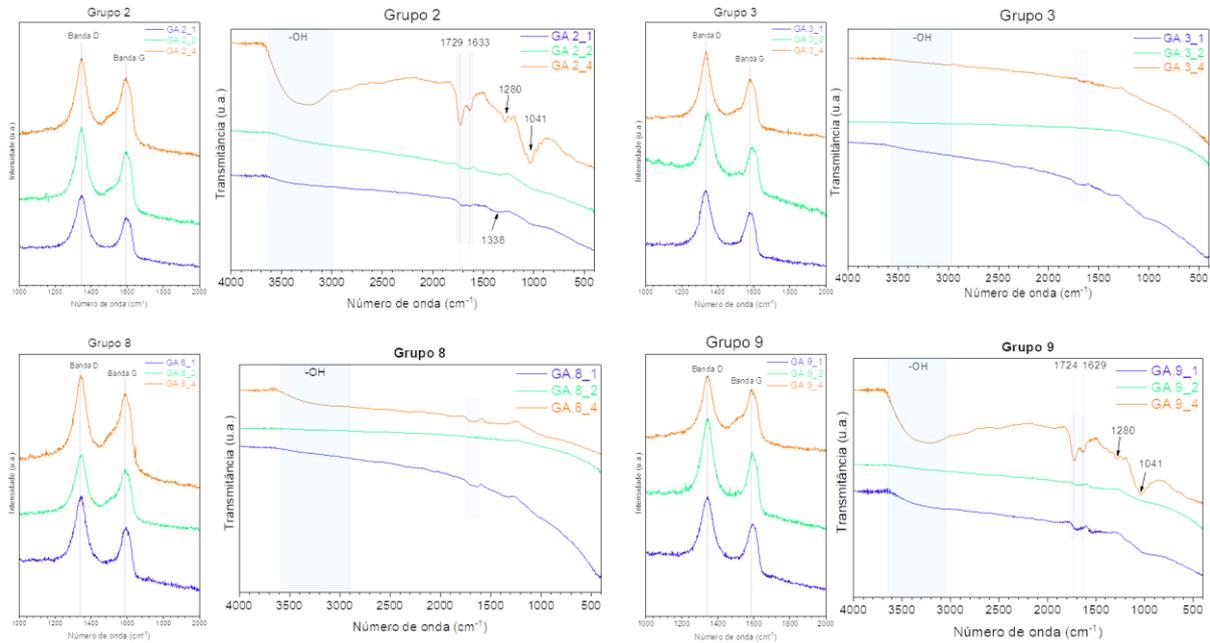


Figura 17: Espectros Raman e FTIR-ATR das amostras produzidas a partir da suspensão de GO com concentração de 4 mg/mL

Espectros Raman e FTIR-ATR das amostras GO: 2 mg/mL

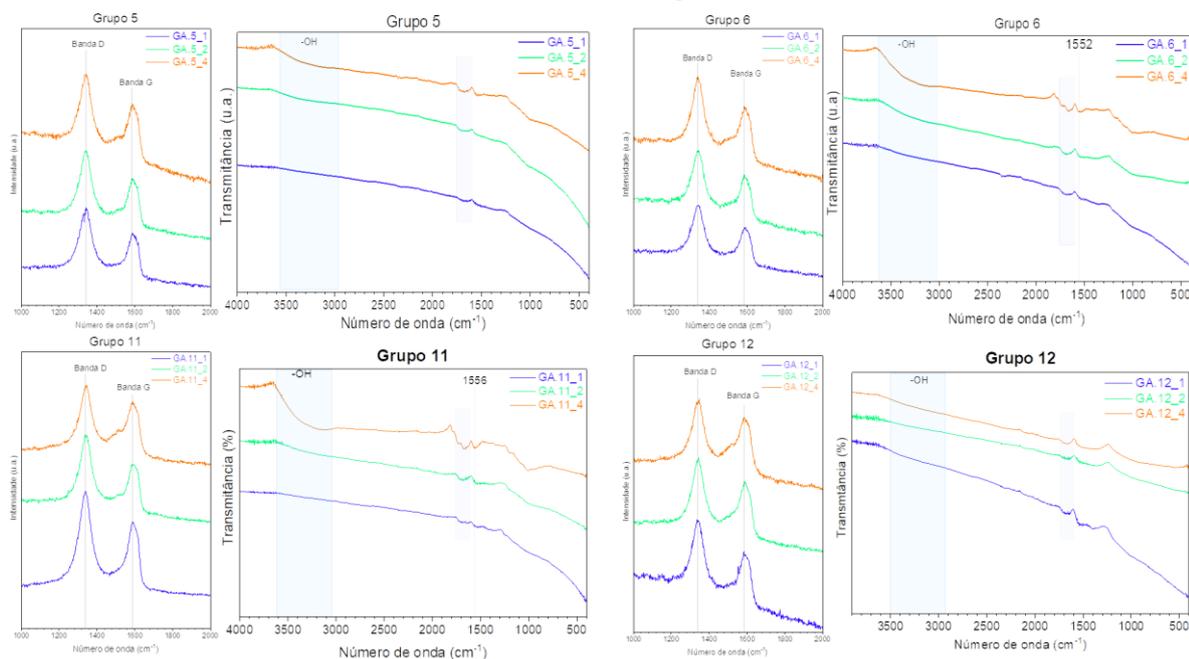


Figura 18: Espectros Raman e FTIR-ATR das amostras produzidas a partir da suspensão de GO com concentração de 2 mg/mL.

De modo geral, os espectros de FTIR sofreram uma atenuação de seus sinais oriundos das funções oxigenadas, é possível inferir, portanto, que o ácido ascórbico de fato promoveu a redução das folhas de GO, sobretudo nas amostras de proporções 1:1 (amostras GA.X_1) e 1:2 (amostras GA.X_2), mostrando maior eficiência nas amostras GA.X_2, contendo apenas pequenas bandas de baixa intensidade, referentes a funções oxigenadas remanescentes, consoante com o pontuado na literatura [11], [13], [84]. No entanto, também é nítido que as proporções 1:4 (amostras GA.X_4) apresentam oxidação residual, apontando para um provável excesso de reagente.

Considerando o mecanismo de redução do ácido ascórbico, no qual há uma preferência pelas espécies do plano basal (epóxi e hidroxilas), é esperado que bandas atenuadas referentes as carbonilas e ácidos carboxílicos sejam identificadas, bem como as alusivas aos coprodutos de redução formados, como íons oxálicos e gulônicos [13], [57], [58]. No entanto, em casos em que há excesso do reagente, este parece provocar um efeito ricochete, onde as espécies oxigenadas do ácido reoxidam parcialmente as folhas do grafeno, e, simultaneamente, coexistindo com as demais formas hidrolisadas desse reagente. Esse meio reacional ajuda na estruturação do aerogel, estimulando as ligações de hidrogênio entre as OFGs e os coprodutos, e, por consequência,

aumentando a efetividade do efeito “*tailoring*” entre as folhas de grafeno, o que justificaria sua maior retração e melhor estabilidade dentro dos grupos [57], [58], mas afeta as propriedades esperadas pelo grafeno, sobretudo as elétricas, já que a reoxidação da superfície ocupa os sítios de troca eletrônica [58], [60].

Além disso, é possível notar indícios de efeitos compensatórios entre as diferentes concentrações de amostras e seus tempos de sonicação. Esses efeitos ficam mais nítidos ao avaliar as modificações estruturais, causadas pela redução, nas ligações químicas da rede do grafeno, a partir das deconvoluções das bandas D e G dos espectros Raman de cada amostra.

iv.3.1 Avaliação estrutural dos parâmetros de síntese via espectros Raman.

Para estudo dos efeitos estruturais causados pela redução, foram avaliadas as áreas sob as curvas das bandas deconvoluídas utilizando a mesma metodologia adotada para o estudo do óxido de grafeno na seção iv.1 desse documento.

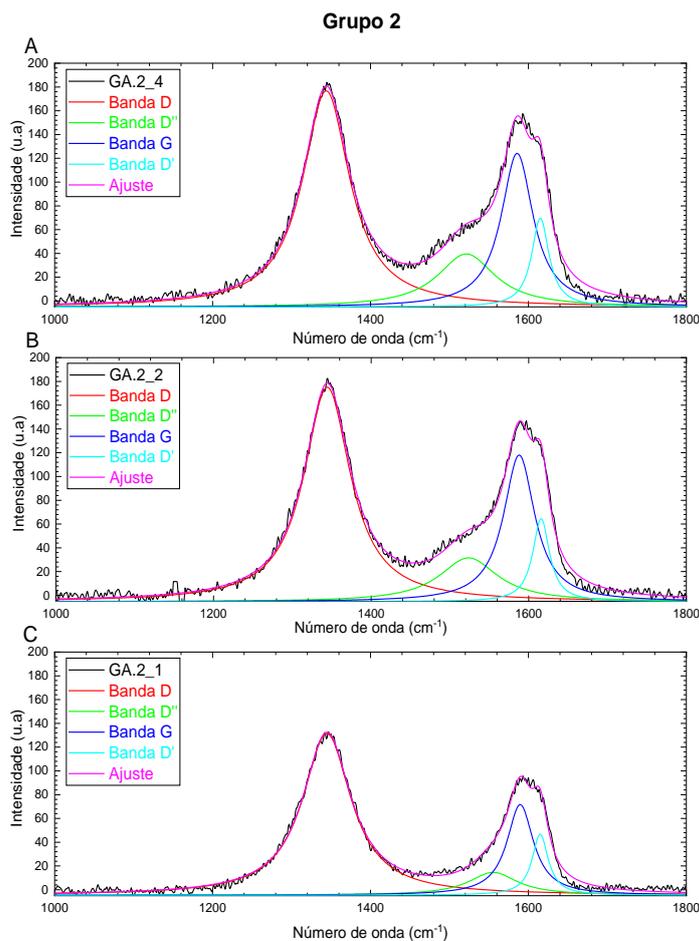


Figura 19: Deconvoluções dos aerogéis do grupo 2.

As curvas deconvoluídas estão exemplificadas na Figura 19, e as demais elencadas no arquivo suplementar, anexo a esse documento. Os resultados encontrados a partir dessas curvas foram organizados em matrizes a serem discutidos em conjunto com os parâmetros de síntese. Os valores de tamanho de cristalito e razões das áreas de bandas D/G e D'/D estão elencados na matriz exibida na Figura 20.

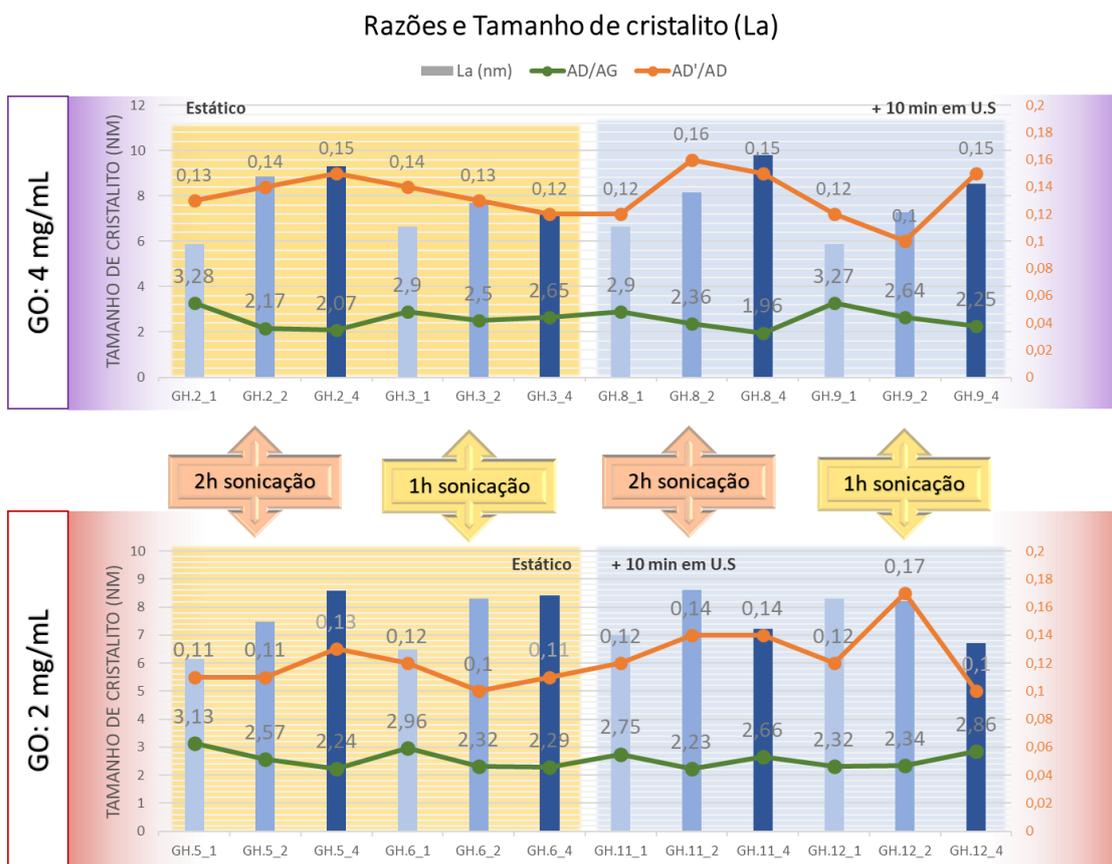


Figura 20: Matriz com as tendências das razões das áreas sob a curva das bandas D e G e D'/D em função do tamanho do cristalito em todos os parâmetros de síntese.

A análise da razão A_D/A_G revelou uma relação inversa ao tamanho dos cristalitos, conforme descrito na literatura [75], [77]. Liu W. et al., em seu trabalho [79], avalia as razões das bandas D/G em função da redução, onde constatou que o avanço da redução promove o aumento na densidade de ligações sp^2 , e, conseqüentemente, a reconstrução parcial da rede, aumentando o tamanho dos cristalitos e reduzindo os valores das razões D/G. Esse comportamento é coerente com o encontrado nas amostras dos aerogéis, visto que tal tendência também foi identificada em função das proporções de ácido ascórbico, onde as amostras com maior quantidade de AA (GA.X_4) também apresentaram tamanhos maiores de cristalitos, devido ao aumento do potencial redutor alcançado.

Entretanto, o grupo 12 apresentou uma tendência crescente de D/G com a proporção do AA, sugerindo que os domínios cristalinos menores foram observados na amostra de maior proporção (GA.12_4). Isso provavelmente é efeito do processo de redução sob baixas concentrações da solução amplificado pelo banho ultrassônico inicial. A dispersão do AA em banho ultrassônico nos primeiros 10 minutos aumenta a taxa de difusão da molécula, aumentando ainda mais a velocidade da reação de redução, e, simultaneamente, a aleatoriedade dos domínios sp^2 , afetando o crescimento efetivo dos cristalitos [58], [79].

Os valores das razões A_D/A_G calculados foram todos inferiores a 3,5, conforme mostrado na Figura 20, característica de materiais com baixa a moderada densidade de defeitos. Essa condição permitiu a aplicação da relação A_D/A_D para identificação do tipo predominante de defeitos, onde foi identificada a predominância de defeitos de vacâncias [77], característica aparentemente coerente com estruturas com porosidade hierárquica.

Vale ressaltar ainda que, ao comparar os resultados da razão A_D/A_G obtidos pelos aerogéis, cujos valores variam entre 3,28 e 1,95, e do GO precursor, 2,7, são coerentes com o esperado para as estruturas dos aerogéis [58], [61]. Visto que nesses materiais, não há grande uniformidade no crescimento nas folhas, em lugar disso, as folhas se conectam de forma pouco ordenada, pelas bordas, dando origem a rede porosa dos aerogéis [61], [79].

Ao observar as curvas de Raman das amostras de cada grupo, nota-se o surgimento de um ombro entre as bandas D e G em função das proporções do redutor utilizadas, resultado do deslocamento para números de onda menores da banda D” (também identificada na amostra GO sintetizada). Os deslocamentos das bandas identificadas estão expostos, em função dos tamanhos de cristalito, na Figura 21.

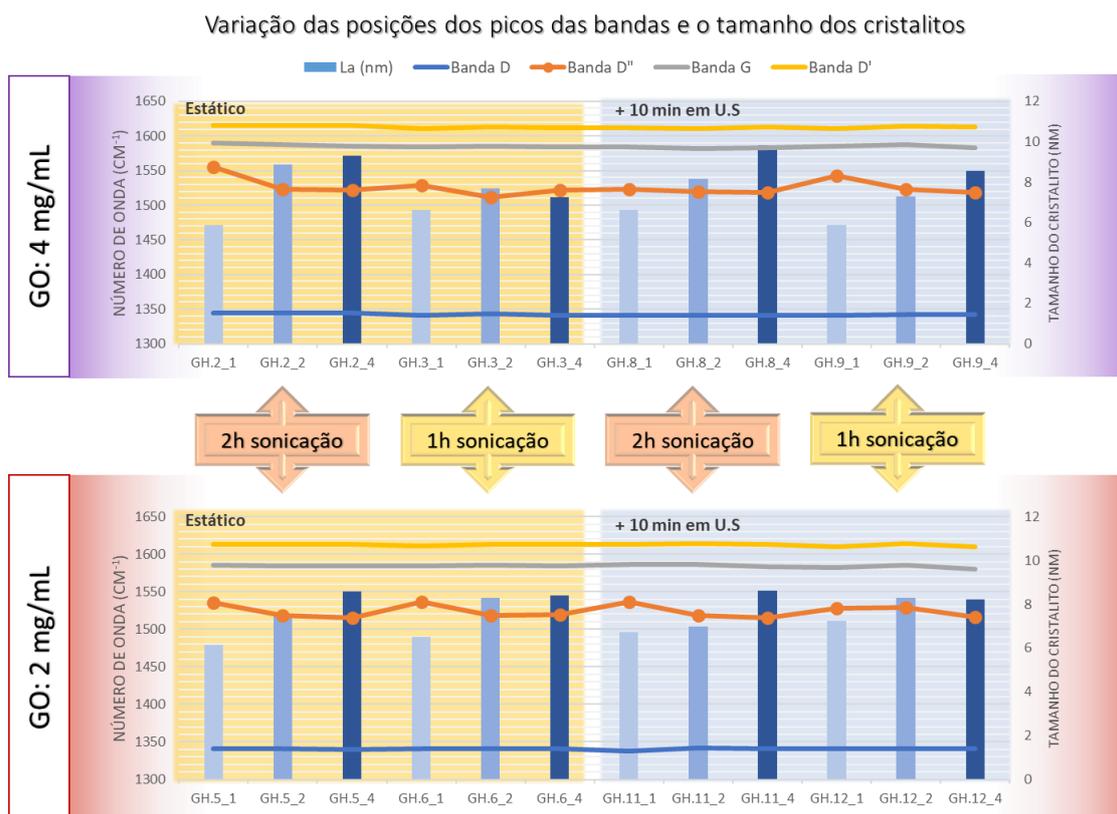


Figura 21: Matriz das variações das posições das bandas D, D', D'' e G em função dos tamanhos de cristaliticos das amostras.

A banda D'' mostrou-se particularmente sensível às condições de síntese, sendo a única a apresentar deslocamentos significativos entre as bandas encontradas. Observou-se ainda que esses deslocamentos se dão para números de onda mais baixos nas amostras onde o processo redutor do AA foi mais acentuado, indicando um menor grau de amorficidade e maior organização estrutural [75]. Na Figura 21, é possível notar uma relação inversa entre o deslocamento dessa banda e o crescimento do cristalito, o que endossa a ideia de estruturas mais organizadas. Este comportamento fortifica a efetividade do AA como agente redutor, promovendo a reorganização estrutural e o aumento da cristalinidade [77], [78], [89].

Como relatado anteriormente, a aparição dessa banda remonta ao nível de amorficidade encontrado na amostra, podendo também ser interpretada como o alcance de organização da estrutura [77]. Enquanto a banda G é a própria ressonância das ligações sp^2 presentes nos anéis benzênicos, retratando a qualidade e pureza das folhas de grafeno [78]. Por ser um fenômeno comum a todas as amostras e de notória relevância foi proposto a avaliação das razões das áreas sob a curva das bandas $A_{D''}/A_G$, razão ainda não encontrada na literatura, em relação ao tamanho de cristalito e grau de

defeitos da estrutura. A Figura 22 traz as relações das razões e tamanhos de cristalito de cada amostra, também relacionando os resultados a razão A_D/A_G .

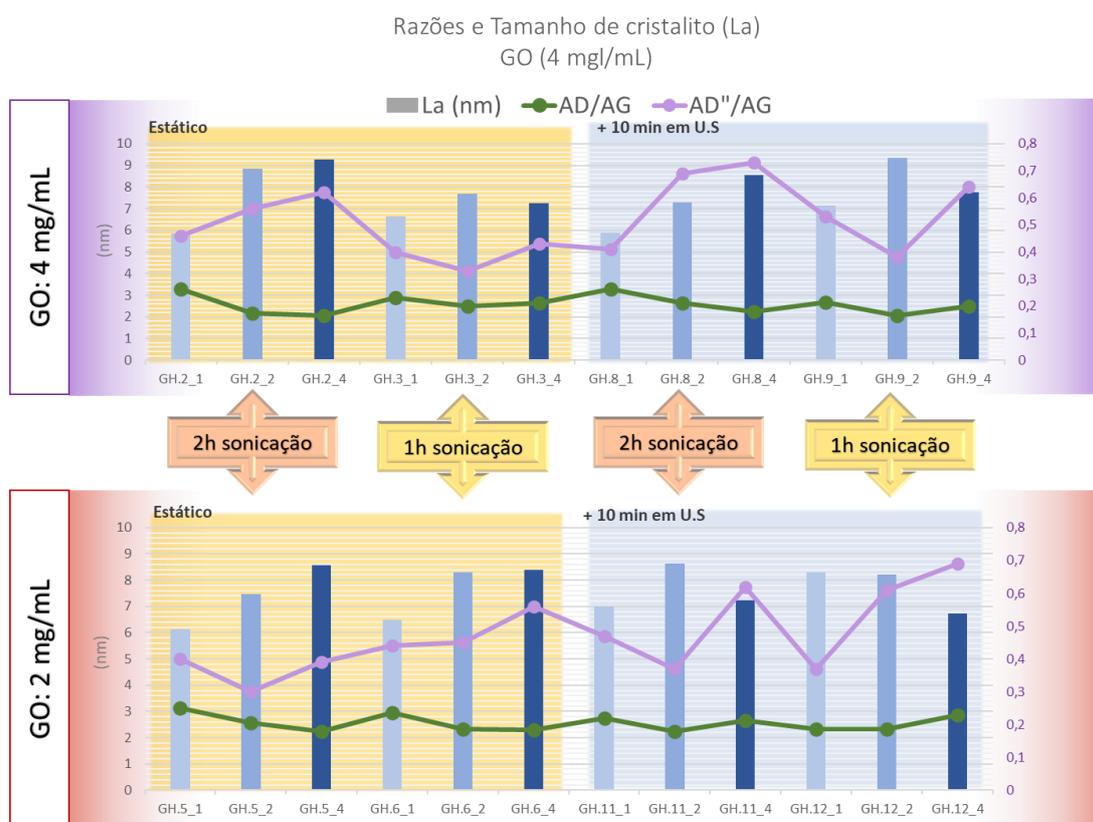


Figura 22: Tendências das razões das áreas sob a curva das bandas D e G e D''/G em função do tamanho do cristalito em todos os parâmetros de síntese.

A razão $A_{D''}/A_G$ refletiu o grau de aleatoriedade da estrutura dos aerogéis, mas não é possível identificar relações nítidas entre seus valores e os tamanhos de cristalitos, ou ainda, o grau de desordem. Contudo, o comportamento das curvas em função das proporções de ácido ascórbico indica um efeito compensatório entre as concentrações das suspensões e os tempos de sonicação, apresentando tendências muito similares entre as amostras, sob mesma condição de redução (estática e +10 min em U.S). Onde amostras de 4 mg/mL submetidas a 1 hora de sonicação, apresentaram a mesma tendência estrutural daquelas com 2 mg/mL submetidas a 2 horas, e vice-versa.

Sabe-se que o tempo de sonicação da suspensão de óxido de grafeno, interferirá sobretudo na morfologia e tamanho das folhas dispersas no solvente [11], [60], [85]. Isso porque, em suspensões de mesma concentração, quanto maior o tempo de sonicação, menores as folhas obtidas ao final do processo. Já em suspensões de concentrações diferentes, o grau de liberdade das folhas é quem limitará a efetividade da esfoliação, visto que, suspensões mais concentradas apresentam dificuldade de esfoliação devido

à restrição espacial entre as folhas, enquanto suspensões mais diluídas permitem maior liberdade de movimento, facilitando a esfoliação [11], [13], [60], [86].

Logo, as compensações identificadas, permitem inferir que as variações proporcionais dos parâmetros produziram folhas com características muito similares entre si, e, por consequência, interagiram também de forma equivalente. Espera-se, portanto, que similaridade dessas interações reflitam na formação de poros e na estabilidade mecânica das redes tridimensionais [12], [60].

v. Conclusão

As amostras de óxido de grafeno obtidas por esfoliação química via método de Hummers e por mecanossíntese foram caracterizadas via DRX, FTIR-ATR e Espectroscopia RAMAN. A partir dos resultados alcançados pôde-se notar que a amostra GO_{mec} apesar de possuir indícios de natureza grafitica, com a presença de grupos epoxy e anéis aromáticos, não apresenta estrutura característica esperada para o óxido de grafeno em qualquer das caracterizações. Por outro lado, a natureza das folhas de grafeno oxidadas foi constatada na amostra GO, sintetizada por Hummers, indicando se tratar de um óxido de grafeno com tamanho médio dos cristalitos (7,1 nm), e larga distribuição de tamanhos de partículas. O material também se mostrou rico em funções oxigenadas carboxílicas, hidroxilas, éteres aromáticos e carbonilas, sendo as funções de borda as de maior concentração, corroborando com a conclusão de que a síntese do GO via Hummers foi bem-sucedida, provocando a efetiva intercalação dos grupos oxigenados entre as camadas do grafite, causando a oxidação das folhas, produzindo o óxido de grafeno.

Adicionalmente, graças densidade moderada de defeitos, com predominância dos defeitos de borda, o GO sintetizado mostrou-se favorável para o processo de tailoring das folhas. Ao ser submetido a redução via ácido ascórbico, houve a estruturação espontânea e estável da rede porosa dos hidrogéis de grafeno, sendo esta, diretamente dependente do grau de esfoliação do GO, onde os testes sob condições de agitação manual (testes 1, 4, 7 e 10) provaram ser insuficientes para formação do hidrogel.

Os aerogéis obtidos foram analisados via FTIR-ATR e Espectroscopia Raman, onde verificou-se que as variações nas proporções de ácido ascórbico e as concentrações das suspensões precursoras e os seus tempos de sonicação são fatores preponderantes na estruturação dos aerogéis. Observou-se a efetividade do processo redutor do ácido ascórbico, atingindo nível altos de remoção das funções oxigenadas das folhas, com a taxa de redução diretamente proporcional a quantidade desse

reagente no sistema. A efetividade da redução também foi identificada através das variações das razões A_D/A_G e aumento dos tamanhos dos cristalitos com o aumento das proporções de ácido ascórbico. Contudo, seu excesso mostrou uma tendência a reoxidação da estrutura, e parâmetros como dispersão inicial do redutor em banho ultrassônico associado a altas proporções podem interferir em suspensões de baixa concentração, aumentando as velocidades da reação redutora, inibindo o crescimento dos cristalitos de forma apropriada. Ao mesmo tempo, os valores A_D/A_G para os aerogéis, também serão influenciados pela formação da rede porosa, visto que ela pressupõe um nível de aleatoriedade entre as conexões das folhas, suficiente para sua formação.

Além disso, a banda D" mostrou-se um parâmetro sensível às condições de síntese, apresentando deslocamentos significativos para números de onda mais baixos em amostras submetidas a maiores proporções de ácido ascórbico. Esses deslocamentos indicam menor grau de amorficidade, reforçado pelo aumento do tamanho dos cristalitos, evidenciando a eficácia do AA na promoção da recuperação estrutural e no aumento da cristalinidade advindo do processo redutor.

A análise da razão A_D/A_G foi proposta de forma inédita para quantificar a aleatoriedade estrutural dos aerogéis. Apesar de não ter sido possível identificar uma relação direta com o tamanho dos cristalitos e o grau de desordem, os resultados apontaram um efeito compensatório entre a concentração das suspensões e o tempo de sonicação, fundamentais para a formação de poros e para a estabilidade mecânica das redes tridimensionais.

Esses resultados destacam a importância do ajuste cuidadoso dos parâmetros de síntese, como a concentração da suspensão, o tempo de sonicação e as proporções de AA, para controlar a densidade de defeitos, a continuidade estrutural e a estabilidade dos materiais obtidos. A compreensão dessas relações é essencial para o desenvolvimento de aerogéis de r-GO com propriedades customizadas de acordo com as demandas específicas para diferentes aplicações tecnológicas.

vi. Perspectivas do trabalho e etapas ainda em andamento

Este estudo abre um vasto leque de possibilidades para investigações futuras, voltadas à compreensão detalhada do processo redutor mediado por ácido ascórbico e dos mecanismos de interação entre as folhas de óxido de grafeno. Atualmente, encontram-se em andamento análises de Difração de Raios X (DRX), que buscam reforçar as hipóteses levantadas acerca da estrutura e organização das redes formadas.

Além disso, futuras publicações devem incorporar caracterizações morfológicas e texturais detalhadas, fundamentais para compreender a estrutura da rede porosa dos aerogéis formados. Em especial, a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) será essencial para a avaliação quantitativa do grau de redução e para elucidar a organização estrutural das folhas e interconexões na rede tridimensional.

Os aerogéis de óxido de grafeno reduzido demonstram potencial para aplicações eletrocatalíticas, como em capacitores, baterias e catalisadores heterogêneos. Contudo, desafios ainda permanecem na otimização desses materiais para garantir maior estabilidade mecânica, eficiência e desempenho para as aplicações desejadas.

Em trabalhos futuros, espera-se dar continuidade aos estudos iniciados nesse projeto voltando-se para o aprimoramento dessas estruturas para aplicações eletrocatalíticas. Realizando modulações da composição e característica da rede e testes eletroquímicos devem correlacionar a porosidade à eficiência em reações como OER e ORR. Além disso, aprimorar a estabilidade mecânica será fundamental para garantir a aplicação prática desses materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] Z. Farmani, A. Vetere, N. Pfänder, C. W. Lehmann, e W. Schrader, “Naturally Occurring Allotropes of Carbon”, *Anal Chem*, 2023, doi: 10.1021/acs.analchem.3c04662.
- [2] C. S. Allen, J. H. Warner, e M. H. Rummeli, “Properties of Graphene”, em *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2012, p. 61–127. doi: 10.1016/B978-0-12-394593-8.00003-5.
- [3] P. Kumar, M. Šilhavík, Z. A. Zafar, e J. Červenka, “Universal Strategy for Reversing Aging and Defects in Graphene Oxide for Highly Conductive Graphene Aerogels”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, nº 22, p. 10599–10608, jun. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c01534.
- [4] M. Coroş, F. Pogăcean, L. Măgeruşan, C. Socaci, e S. Pruneanu, “A brief overview on synthesis and applications of graphene and graphene-based nanomaterials”, 1º de março de 2019, *Frontiers of Materials Science*. doi: 10.1007/s11706-019-0452-5.
- [5] R. S. Edwards e K. S. Coleman, “Graphene synthesis: Relationship to applications”, *Nanoscale*, vol. 5, nº 1, p. 38–51, jan. 2013, doi: 10.1039/c2nr32629a.
- [6] L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla, e K. P. Loh, “Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets”, 7 de dezembro de 2017, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c7cs00485k.
- [7] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, e C. H. Voon, “Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence”, em *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2017, p. 469–477. doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.118.
- [8] B. Anegebe, I. H. Ifijen, M. Maliki, I. E. Uwidia, e A. I. Aigbodion, “Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: a comprehensive review”, 1º de dezembro de 2024, *Springer*. doi: 10.1186/s12302-023-00814-4.
- [9] I. Bychko, A. Abakumov, O. Didenko, M. Chen, J. Tang, e P. Strizhak, “Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 164, maio 2022, doi: 10.1016/j.jpccs.2022.110614.
- [10] V. Agarwal e P. B. Zetterlund, “Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 127018, fev. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127018.
- [11] M. Palomba, G. Carotenuto, e A. Longo, “A Brief Review: The Use of L-Ascorbic Acid as a Green Reducing Agent of Graphene Oxide”, 1º de setembro de 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15186456.
- [12] J. Sun, M. Yu, R. Kang, H. Sun, Y. Zhang, e N. Wang, “Self-assembled graphene aerogels for removal of methylene blue and copper from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 4, dez. 2021, doi: 10.1016/j.hazadv.2021.100026.
- [13] K. K. H. De Silva, H. H. Huang, e M. Yoshimura, “Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid”, *Appl Surf Sci*, vol. 447, p. 338–346, jul. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.243.

- [14] M. A. Hosseini, S. Malekie, e N. Ebrahimi, "The analysis of linear dose-responses in gamma-irradiated graphene oxide: Can FTIR analysis be considered a novel approach to examining the linear dose-responses in carbon nanostructures?", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 176, nov. 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.109067.
- [15] Z. Li, L. Deng, I. A. Kinloch, e R. J. Young, "Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres", *Prog Mater Sci*, vol. 135, p. 101089, jun. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.
- [16] P. Serp, "Carbon", em *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, p. 323–369. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00731-2.
- [17] B. McENANEY, "Structure and Bonding in Carbon Materials", em *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Elsevier, 1999, p. 1–33. doi: 10.1016/B978-008042683-9/50003-0.
- [18] A. K. Geim, "Graphene prehistory", *Phys Scr*, vol. T146, p. 014003, jan. 2012, doi: 10.1088/0031-8949/2012/T146/014003.
- [19] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, e M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review", 31 de dezembro de 2018, *Taylor and Francis Ltd*. doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [20] S. K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, e A. Huczko, "Graphene research and their outputs: Status and prospect", 1º de março de 2020, *Elsevier B.V*. doi: 10.1016/j.jsamd.2020.01.006.
- [21] A. J. Sánchez Egea, V. Martynenko, G. Abate, N. Deferrari, D. Martinez Krahmer, e L. N. López de Lacalle, "Friction capabilities of graphite-based lubricants at room and over 1400 K temperatures", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 102, nº 5–8, p. 1623–1633, jun. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03290-4.
- [22] I. Ibrahim, M. H. Rummeli, J. H. Warner, A. Bachmatiuk, e S. Gorantla, "Methods for Obtaining Graphene", em *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2012, p. 129–228. doi: 10.1016/B978-0-12-394593-8.00004-7.
- [23] M. Inagaki, "Advanced Carbon Materials", em *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, 2013, p. 25–60. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00002-2.
- [24] J. H. Kim, G. H. Shim, T. T. N. Vo, B. Kweon, K. M. Kim, e H. S. Ahn, "Building with graphene oxide: effect of graphite nature and oxidation methods on the graphene assembly", *RSC Adv*, vol. 11, nº 6, p. 3645–3654, jan. 2021, doi: 10.1039/d0ra10207e.
- [25] K. Krishnamoorthy e S. J. Kim, "Mechanochemical preparation of graphene nanosheets and their supercapacitor applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, p. 39–43, dez. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.09.012.
- [26] M. Enterría *et al.*, "Pathways towards high performance Na-O₂ batteries: tailoring graphene aerogel cathode porosity & nanostructure", *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, nº 42, p. 20778–20787, 2018, doi: 10.1039/c8ta07273f.

- [27] P. Risch e C. Adlhart, "A Chitosan Nanofiber Sponge for Oyster-Inspired Filtration of Microplastics", *ACS Appl Polym Mater*, vol. 3, n° 9, p. 4685–4694, set. 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c00799.
- [28] Z. Wang, M. Sedighi, e A. Lea-Langton, "Filtration of microplastic spheres by biochar: removal efficiency and immobilisation mechanisms", *Water Res*, vol. 184, out. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.116165.
- [29] S. Priyadarsini, S. Mohanty, S. Mukherjee, S. Basu, e M. Mishra, "Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application", *J Nanostructure Chem*, vol. 8, n° 2, p. 123–137, jun. 2018, doi: 10.1007/s40097-018-0265-6.
- [30] N. M. Julkapli e S. Bagheri, "Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview", 12 de janeiro de 2015, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.129.
- [31] J. Deng, P. Ren, D. Deng, e X. Bao, "Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction", *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, n° 7, p. 2100–2104, fev. 2015, doi: 10.1002/anie.201409524.
- [32] L. Wang, Y. Zhang, e J. Qian, "Graphene aerogel-based catalysts in Fenton-like reactions for water decontamination: a short review", 15 de novembro de 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ceja.2021.100171.
- [33] F. Schäffel, "The Atomic Structure of Graphene and Its Few-layer Counterparts", em *Graphene*, Elsevier, 2013, p. 5–59. doi: 10.1016/B978-0-12-394593-8.00002-3.
- [34] L. Thomas, "What are the Benefits of Gapless States for Semiconductors?", <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5376>.
- [35] N. Kumar *et al.*, "Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review", 1° de maio de 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.flatc.2021.100224.
- [36] G. Sun, L. Zheng, Z. Zhan, J. Zhou, X. Liu, e L. Li, "Actuation triggered exfoliation of graphene oxide at low temperature for electrochemical capacitor applications", *Carbon N Y*, vol. 68, p. 748–754, mar. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.11.063.
- [37] P. Kokmat, P. Surinlert, e A. Ruammaitree, "Growth of High-Purity and High-Quality Turbostratic Graphene with Different Interlayer Spacings", *ACS Omega*, vol. 8, n° 4, p. 4010–4018, jan. 2023, doi: 10.1021/ACSOMEGA.2C06834/SUPPL_FILE/AO2C06834_SI_001.PDF.
- [38] S. Watcharamaisakul *et al.*, "Synthesis of Turbostratic Graphene Derived from Biomass Waste Using Long Pulse Joule Heating Technique", *Nanomaterials 2025, Vol. 15, Page 468*, vol. 15, n° 6, p. 468, mar. 2025, doi: 10.3390/NANO15060468.
- [39] J. A. Garlow, L. K. Barrett, L. Wu, K. Kisslinger, Y. Zhu, e J. F. Pulecio, "Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition", *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 1–11, jan. 2016, doi: 10.1038/SREP19804;TECHMETA=128,133,140;SUBJMETA=1055,119,301,639,918,925,995;KWWD=ELECTRONIC+PROPERTIES+AND+MATERIALS,SYNTHESIS+OF+GRAPHENE.

- [40] X. J. Lee *et al.*, “Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation”, *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 98, p. 163–180, maio 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
- [41] M. Li, T. Deng, B. Zheng, Y. Zhang, Y. Liao, e H. Zhou, “Effect of defects on the mechanical and thermal properties of graphene”, *Nanomaterials*, vol. 9, n° 3, mar. 2019, doi: 10.3390/nano9030347.
- [42] M. T. uddeen Safian, K. Umar, e M. N. Mohamad Ibrahim, “Synthesis and scalability of graphene and its derivatives: A journey towards sustainable and commercial material”, 10 de outubro de 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128603.
- [43] R. Ikram, B. M. Jan, e W. Ahmad, “An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization”, 2020, *Elsevier Editora Ltda*. doi: 10.1016/j.jmrt.2020.08.050.
- [44] R. M. del Castillo, A. G. Calles, R. Espejel-Morales, e H. Hernández-Coronado, “Adsorption of CO₂ on graphene surface modified with defects”, *Computational Condensed Matter*, vol. 16, set. 2018, doi: 10.1016/j.cocom.2018.e00315.
- [45] M. Li, T. Deng, B. Zheng, Y. Zhang, Y. Liao, e H. Zhou, “Effect of defects on the mechanical and thermal properties of graphene”, *Nanomaterials*, vol. 9, n° 3, mar. 2019, doi: 10.3390/nano9030347.
- [46] K. R. Pyun e S. H. Ko, “Graphene as a material for energy generation and control: Recent progress in the control of graphene thermal conductivity by graphene defect engineering”, 1° de junho de 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mtener.2019.04.008.
- [47] J. Joyner *et al.*, “Graphene Supported MoS₂ Structures with High Defect Density for an Efficient HER Electrocatalysts”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, n° 11, p. 12629–12638, mar. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b17713.
- [48] Y. Wang, N. Xu, R. He, L. Peng, D. Cai, e J. Qiao, “Large-scale defect-engineering tailored tri-doped graphene as a metal-free bifunctional catalyst for superior electrocatalytic oxygen reaction in rechargeable Zn-air battery”, *Appl Catal B*, vol. 285, maio 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119811.
- [49] I. Ibrahim, M. H. Rummeli, J. H. Warner, A. Bachmatiuk, e S. Gorantla, “Methods for Obtaining Graphene”, em *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2012, p. 129–228. doi: 10.1016/B978-0-12-394593-8.00004-7.
- [50] S. Ullah *et al.*, “Graphene transfer methods: A review”, 1° de novembro de 2021, *Tsinghua University*. doi: 10.1007/s12274-021-3345-8.
- [51] V. G. Ibarra-García *et al.*, “One step mechanosynthesis of graphene oxide directly from graphite”, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 29, n° 5, p. 352–364, 2020, doi: 10.1080/1536383X.2020.1843440.
- [52] A. Franco, S. De, A. M. Balu, A. Garcia, e R. Luque, “Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin”, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 13, p. 1439–1445, jul. 2017, doi: 10.3762/bjoc.13.141.

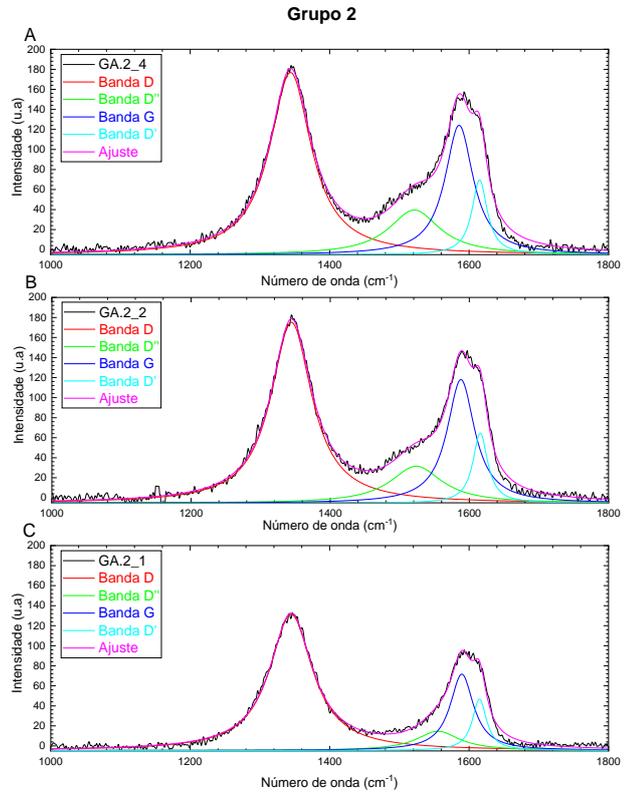
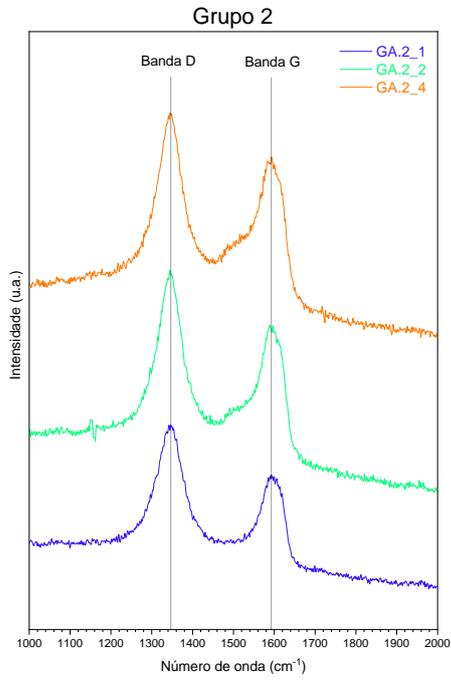
- [53] X. Chen, Z. Qu, Z. Liu, e G. Ren, "Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method", *ACS Omega*, vol. 7, n° 27, p. 23503–23510, jul. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c01963.
- [54] L. Stobinski *et al.*, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods", *J Electron Spectros Relat Phenomena*, vol. 195, p. 145–154, 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.
- [55] Y. Hosseini, M. Najafi, S. Khalili, M. Jahanshahi, e M. Peyravi, "Assembly of amine-functionalized graphene oxide for efficient and selective adsorption of CO₂", *Mater Chem Phys*, vol. 270, p. 124788, set. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124788.
- [56] I. Bychko, A. Abakumov, O. Didenko, M. Chen, J. Tang, e P. Strizhak, "Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 164, p. 110614, maio 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110614.
- [57] I. Ortiz-Anaya e Y. Nishina, "Unveiling the Reduction Process of Graphene Oxide by Ascorbic Acid: Grafting and Reduction Sequences for High Surface Area Graphene Materials", *Chempluschem*, vol. 88, n° 8, ago. 2023, doi: 10.1002/cplu.202300328.
- [58] R. Shadkam, M. Naderi, A. Ghazitabar, A. Asghari-Alamdari, e S. Shateri, "Enhanced electrochemical performance of graphene aerogels by using combined reducing agents based on mild chemical reduction method", *Ceram Int*, vol. 46, n° 14, p. 22197–22207, out. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.05.297.
- [59] M. Kralj, A. Supina, D. Čapeta, I. Sović, e I. Halasz, "Mechanochemical oxidation of graphite for graphene-hydrogel applications: Pitfalls and benefits", *Materialia (Oxf)*, vol. 14, dez. 2020, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100908.
- [60] S. P. Lee, G. A. M. Ali, H. H. Hegazy, H. N. Lim, e K. F. Chong, "Optimizing Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Supercapacitor", *Energy and Fuels*, vol. 35, n° 5, p. 4559–4569, mar. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c04126.
- [61] T. T. P. N. X. Trinh *et al.*, "Preparing three-dimensional graphene aerogels by chemical reducing method: Investigation of synthesis condition and optimization of adsorption capacity of organic dye", *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 101023, abr. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101023.
- [62] J. Wang e M. Ellsworth, "Graphene Aerogels", *ECS Trans*, vol. 19, n° 5, p. 241–247, maio 2009, doi: 10.1149/1.3119548.
- [63] C. Li, M. Ding, B. Zhang, X. Qiao, e C. Y. Liu, "Graphene aerogels that withstand extreme compressive stress and strain", *Nanoscale*, vol. 10, n° 38, p. 18291–18299, out. 2018, doi: 10.1039/c8nr04824j.
- [64] C. Wang *et al.*, "Freeze-Casting Produces a Graphene Oxide Aerogel with a Radial and Centrosymmetric Structure", *ACS Nano*, vol. 12, n° 6, p. 5816–5825, jun. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01747.
- [65] E. Garcia-Bordejé, A. M. Benito, e W. K. Maser, "Graphene aerogels via hydrothermal gelation of graphene oxide colloids: Fine-tuning of its porous and chemical properties

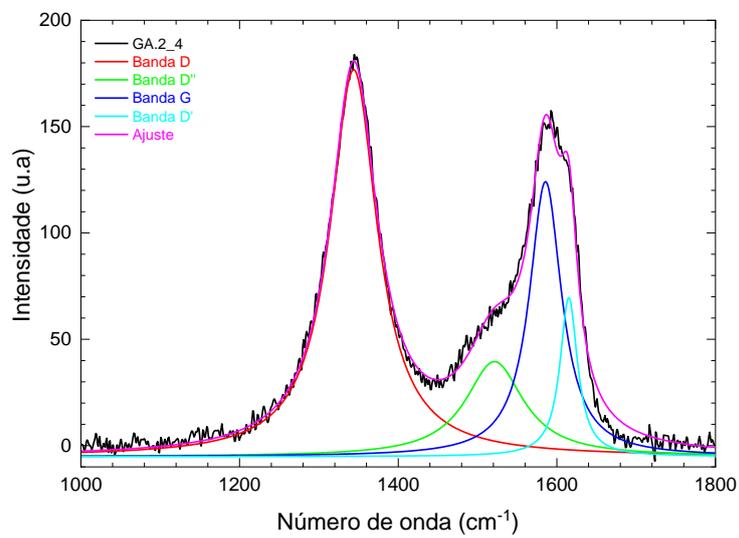
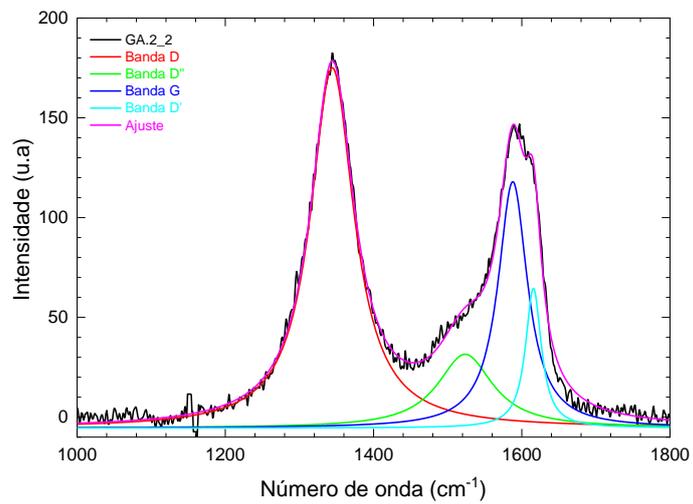
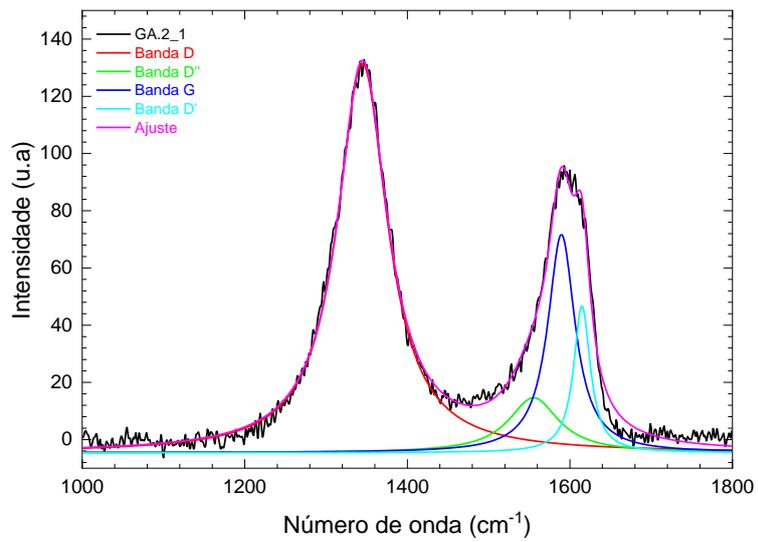
- and catalytic applications”, 1º de junho de 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2021.102420.
- [66] X. Chen, D. Lai, B. Yuan, e M. L. Fu, “Tuning oxygen clusters on graphene oxide to synthesize graphene aerogels with crumpled nanosheets for effective removal of organic pollutants”, *Carbon N Y*, vol. 143, p. 897–907, mar. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.12.006.
- [67] M. Chen *et al.*, “Adsorption behavior of thorium on N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel”, *Talanta*, vol. 181, p. 311–317, maio 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2018.01.020.
- [68] G. Fu *et al.*, “Boosting Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with 3D Graphene Aerogel-Supported Ni/MnO Particles”, *Advanced Materials*, vol. 30, nº 5, fev. 2018, doi: 10.1002/adma.201704609.
- [69] W. Zhao *et al.*, “MXP(M = Co/Ni)@carbon core-shell nanoparticles embedded in 3D cross-linked graphene aerogel derived from seaweed biomass for hydrogen evolution reaction”, *Nanoscale*, vol. 10, nº 20, p. 9698–9706, maio 2018, doi: 10.1039/c8nr02852d.
- [70] J. Amaro-Gahete *et al.*, “A comparative study of particle size distribution of graphene nanosheets synthesized by an ultrasound-assisted method”, *Nanomaterials*, vol. 9, nº 2, fev. 2019, doi: 10.3390/nano9020152.
- [71] Z. Li *et al.*, “Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene”, *ACS Nano*, vol. 14, nº 9, p. 10976–10985, set. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c03916.
- [72] M. Serrapede *et al.*, “A Facile and Green Synthesis of a MoO₂-Reduced Graphene Oxide Aerogel for Energy Storage Devices”, *Materials 2020, Vol. 13, Page 594*, vol. 13, nº 3, p. 594, jan. 2020, doi: 10.3390/MA13030594.
- [73] M. R. Zakaria, M. F. Omar, M. S. Zainol Abidin, H. Md Akil, e M. M. A. B. Abdullah, “Recent progress in the three-dimensional structure of graphene-carbon nanotubes hybrid and their supercapacitor and high-performance battery applications”, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 154, p. 106756, mar. 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106756.
- [74] D. L. Silva *et al.*, “Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes”, *Carbon N Y*, vol. 161, p. 181–189, maio 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.050.
- [75] T. Anusuya, D. K. Pathak, R. Kumar, e V. Kumar, “Deconvolution and quantification of defect types from the first order Raman spectra of graphene oxide derivatives”, *FlatChem*, vol. 35, set. 2022, doi: 10.1016/j.flatc.2022.100422.
- [76] Associação Brasileira de Normas Técnicas, *ABNT ISO/TS21356-1 Nanotecnologias - Caracterização estrutural do grafeno Parte 1: Grafeno na forma particulada e em dispersões*. ABNT, 2023. Acessado: 10 de janeiro de 2025. [Online]. Disponível em: <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/46158/abnt-iso-ts21356-1-nanotecnologias-caracterizacao-estrutural-do-grafeno-parte-1-grafeno-na-forma-particulada-e-em-dispersoes>

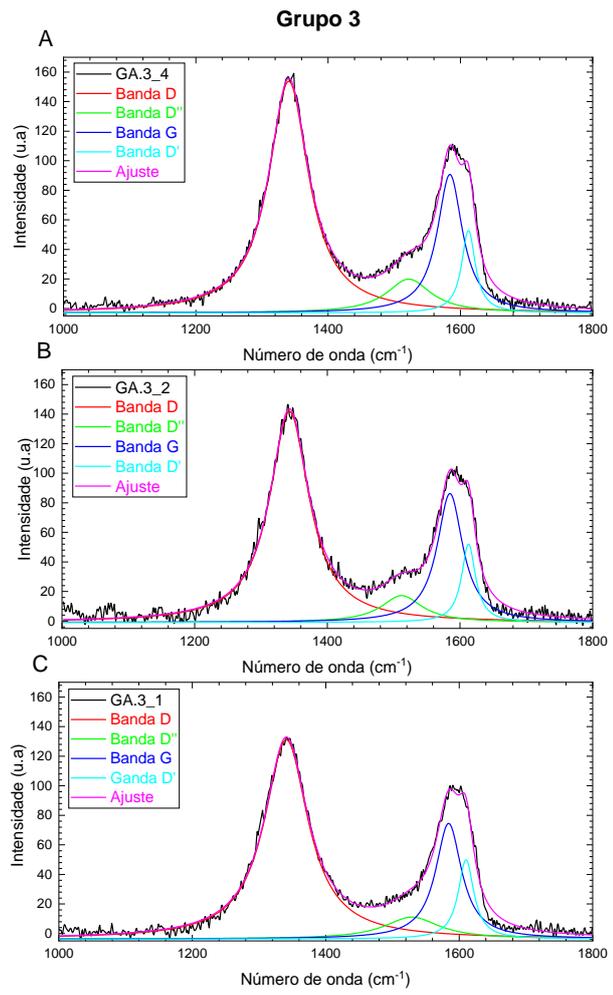
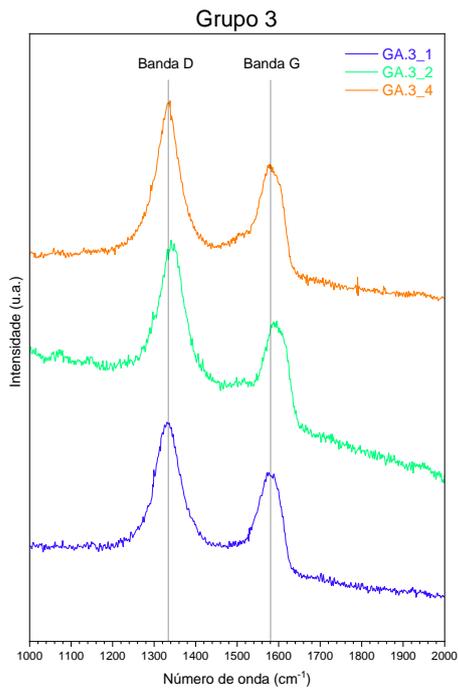
- [77] D. López-Díaz, J. A. Delgado-Notario, V. Clericò, E. Díez, M. D. Merchán, e M. M. Velázquez, “Towards understanding the Raman spectrum of graphene oxide: The effect of the chemical composition”, *Coatings*, vol. 10, n° 6, jun. 2020, doi: 10.3390/COATINGS10060524.
- [78] A. Y. Lee *et al.*, “Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction”, *Appl Surf Sci*, vol. 536, jan. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147990.
- [79] W. Liu *et al.*, “Construction of ultra-sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates based on 3D graphene oxide aerogels”, *Carbon N Y*, vol. 202, p. 389–397, jan. 2023, doi: 10.1016/J.CARBON.2022.11.001.
- [80] M. J. Yoo e H. B. Park, “Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method”, *Carbon N Y*, vol. 141, p. 515–522, jan. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.10.009.
- [81] Y. Hou, S. Lv, L. Liu, e X. Liu, “High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers’ method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size”, *Ceram Int*, vol. 46, n° 2, p. 2392–2402, fev. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.231.
- [82] A. Iakunkov e A. V. Talyzin, “Swelling properties of graphite oxides and graphene oxide multilayered materials”, *Nanoscale*, vol. 12, n° 41, p. 21060–21093, nov. 2020, doi: 10.1039/d0nr04931j.
- [83] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, e L. Jie, “Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review”, 17 de abril de 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ra01068e.
- [84] R. Botella *et al.*, “Polarized ATR-IR spectroscopy for the identification of material structure: the case of graphene oxide”, 2022. [Online]. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X22007054>
- [85] J. Nuncira, L. M. Seara, R. D. Sinisterra, V. Caliman, e G. G. Silva, “Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids”, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 28, n° 5, p. 407–417, maio 2020, doi: 10.1080/1536383X.2019.1695250.
- [86] M. Palomba, A. Longo, e G. Carotenuto, “Gel-Phase Reduction of Graphene Oxide Coatings by L-Ascorbic Acid”, MDPI AG, fev. 2021, p. 33. doi: 10.3390/iocn2020-07783.
- [87] C. Dai *et al.*, “Assembly of Ultralight Dual Network Graphene Aerogel with Applications for Selective Oil Absorption”, *Langmuir*, vol. 36, n° 45, p. 13698–13707, nov. 2020, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.0C02664/SUPPL_FILE/LA0C02664_SI_003.PDF.
- [88] B. Lesiak *et al.*, “Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent”, *J Mater Sci*, vol. 56, n° 5, p. 3738–3754, fev. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05461-1.
- [89] T. Tene *et al.*, “Toward large-scale production of oxidized graphene”, *Nanomaterials*, vol. 10, n° 2, fev. 2020, doi: 10.3390/nano10020279.

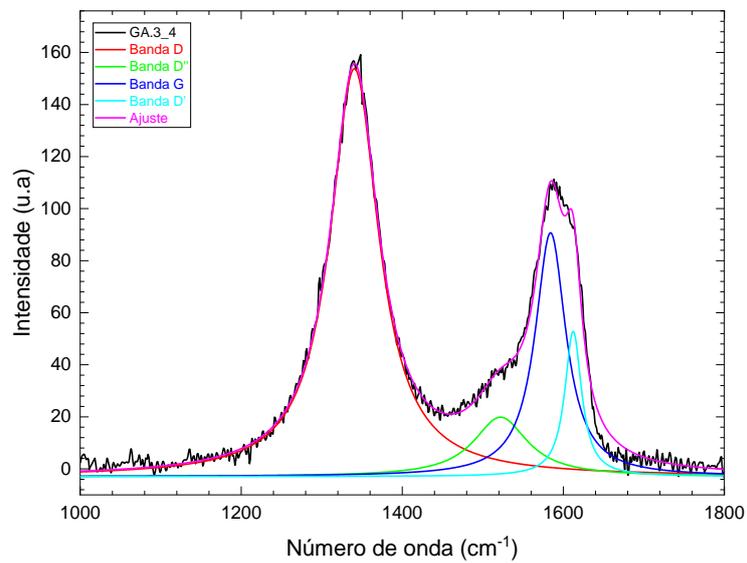
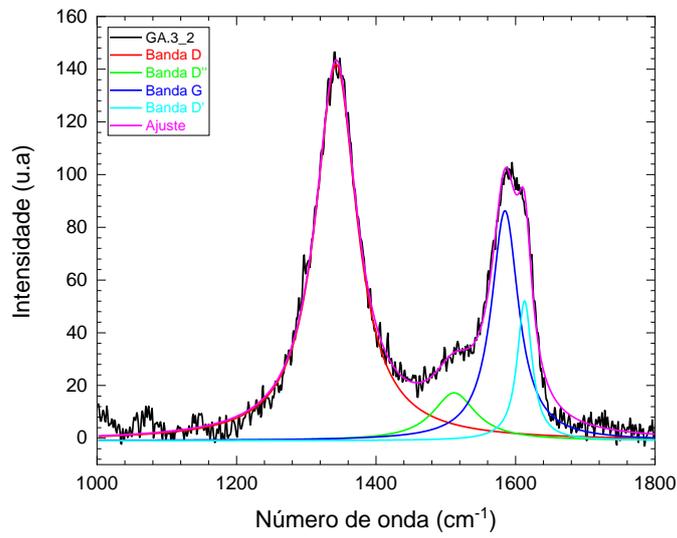
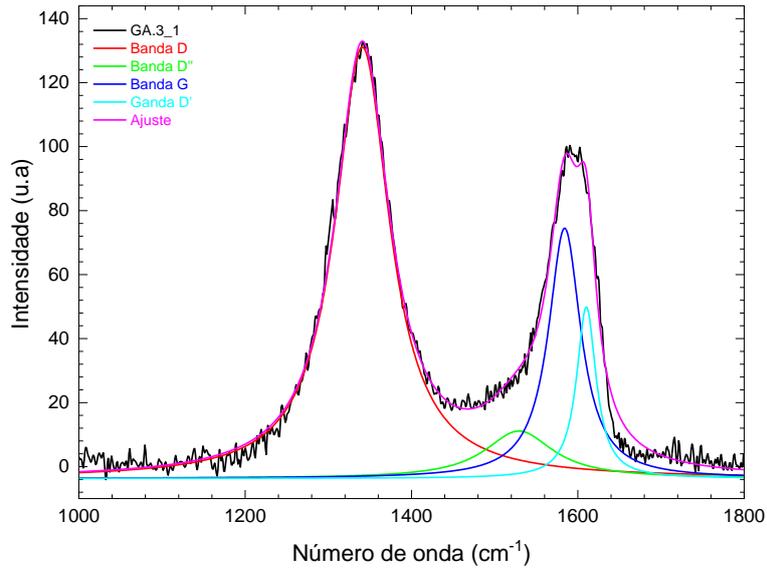
ANEXO 1

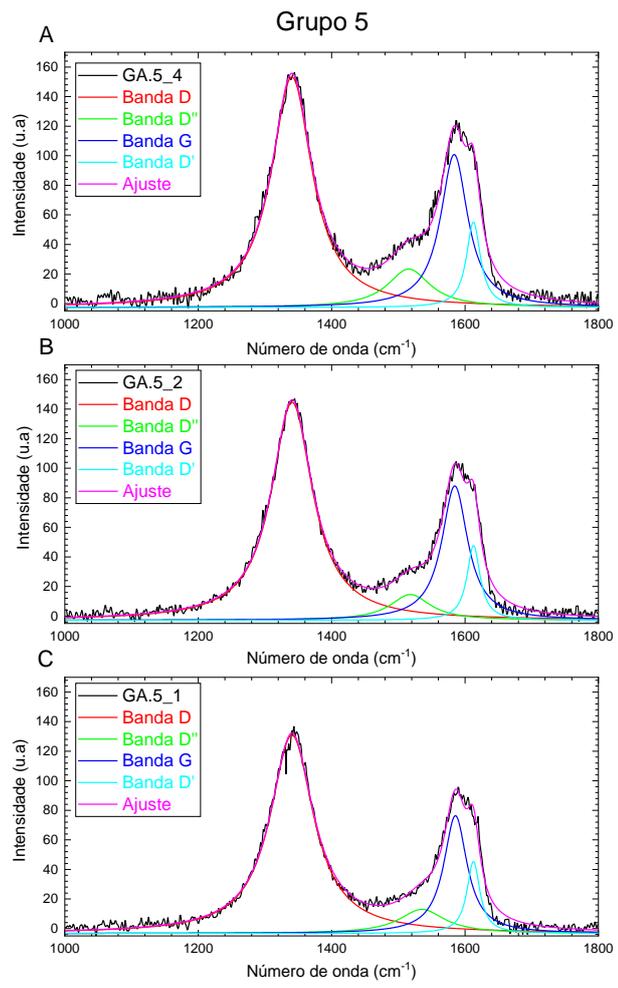
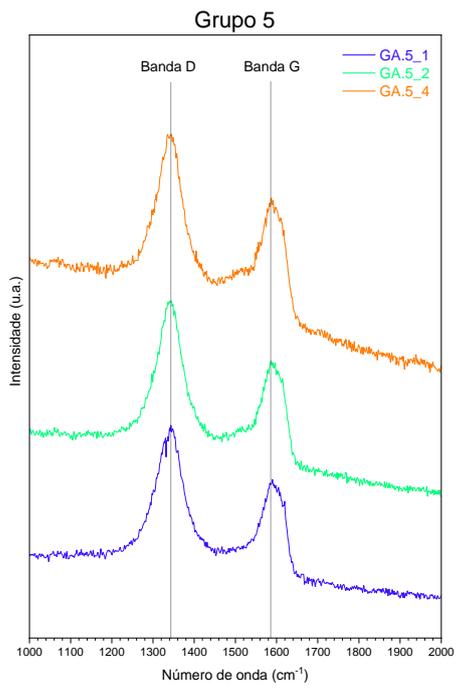
Deconvoluções dos espectros Raman dos Aerogéis

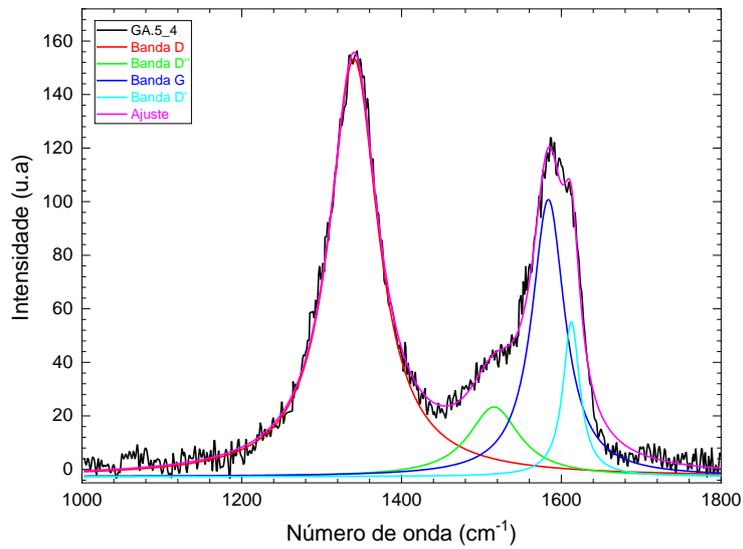
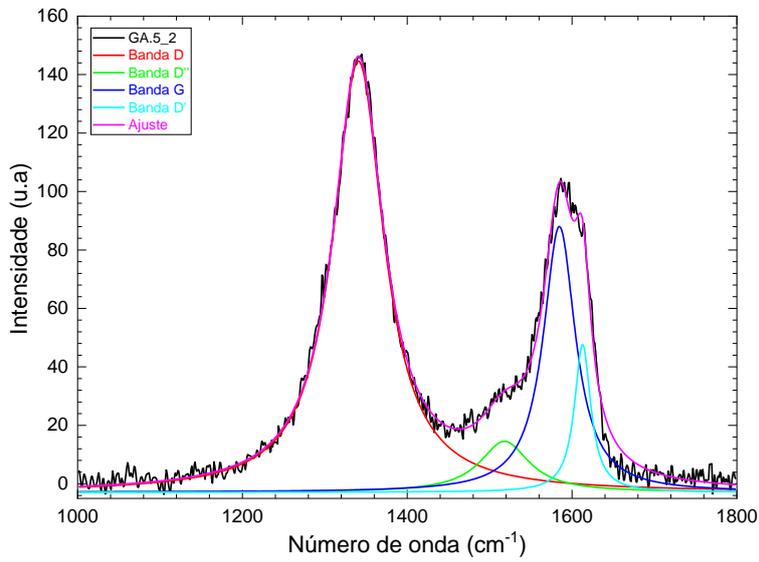
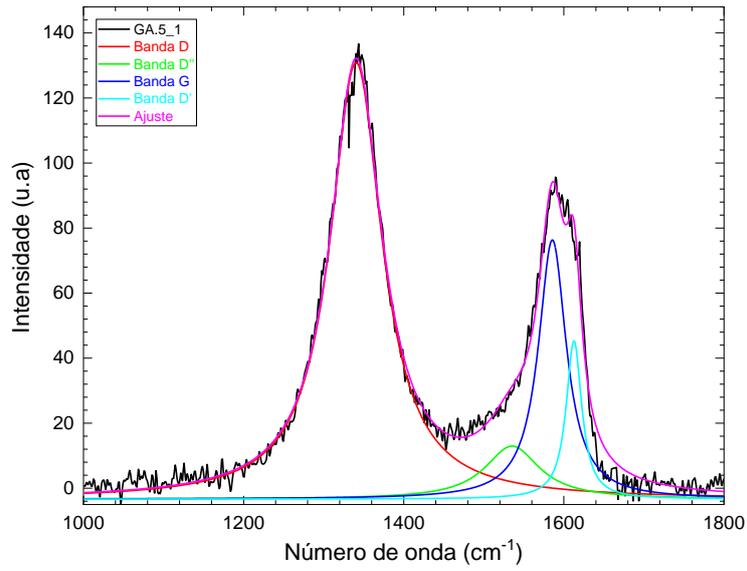


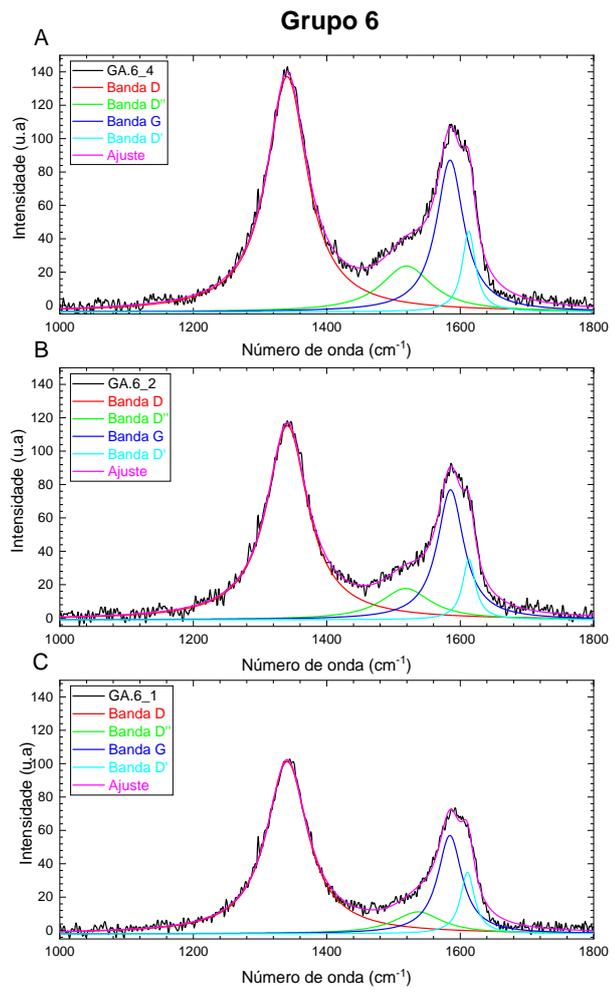
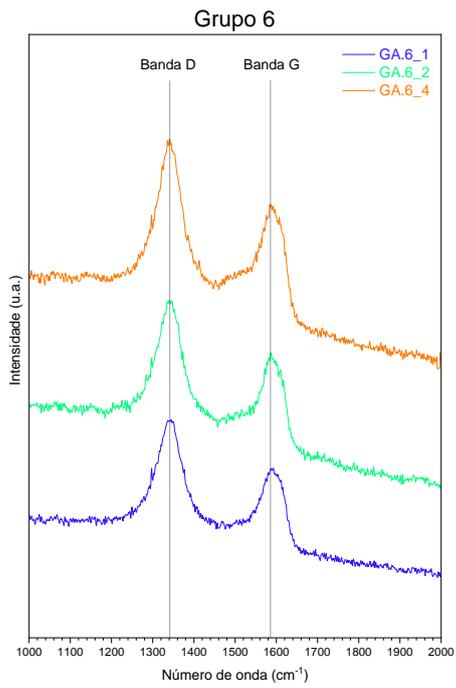


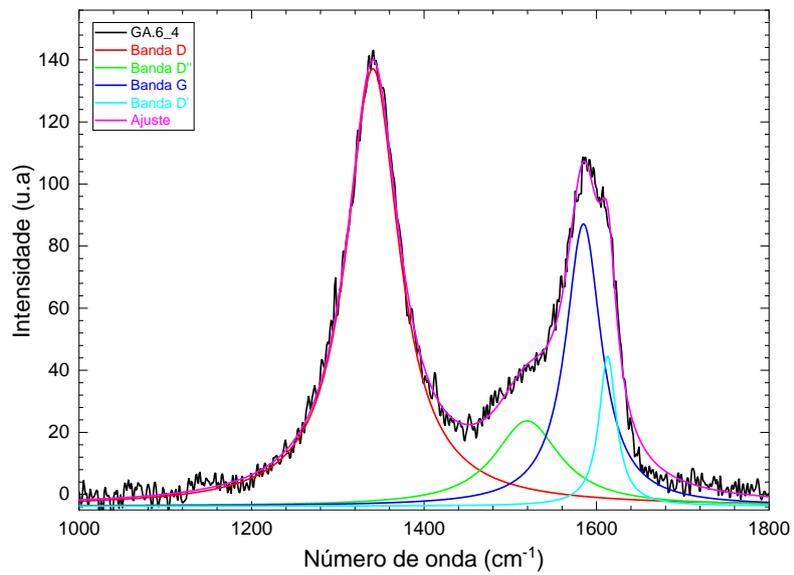
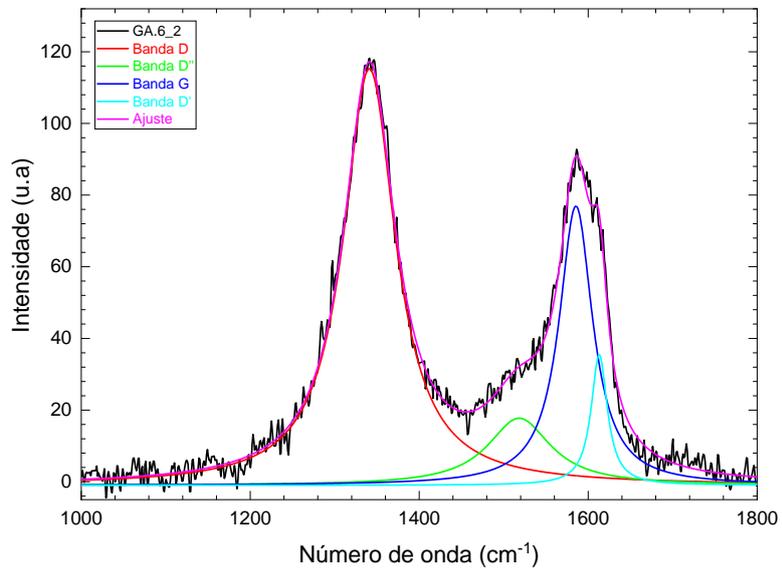
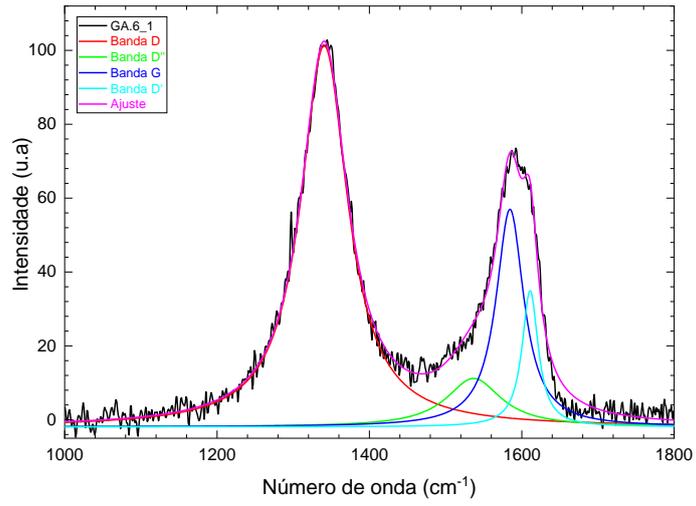


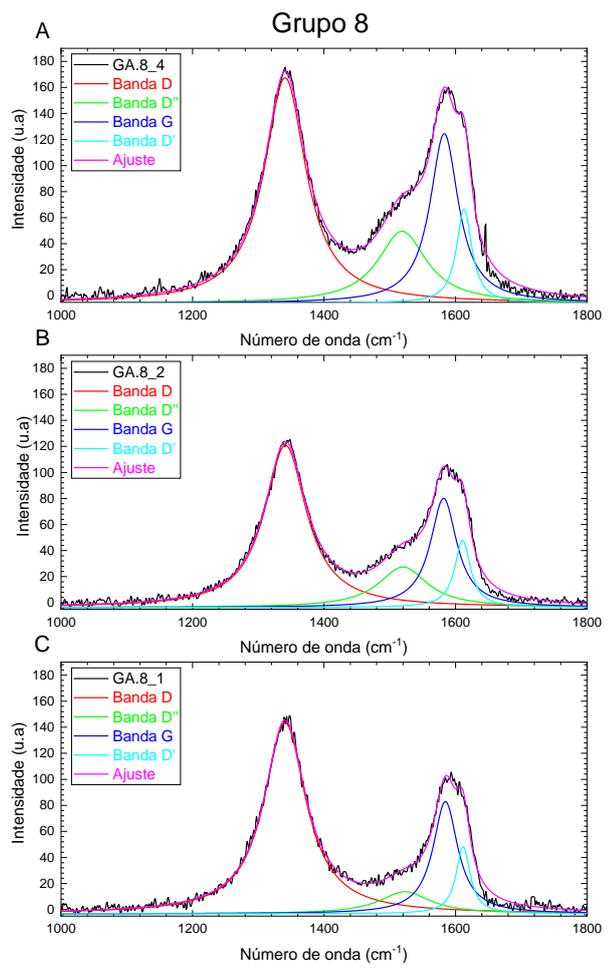
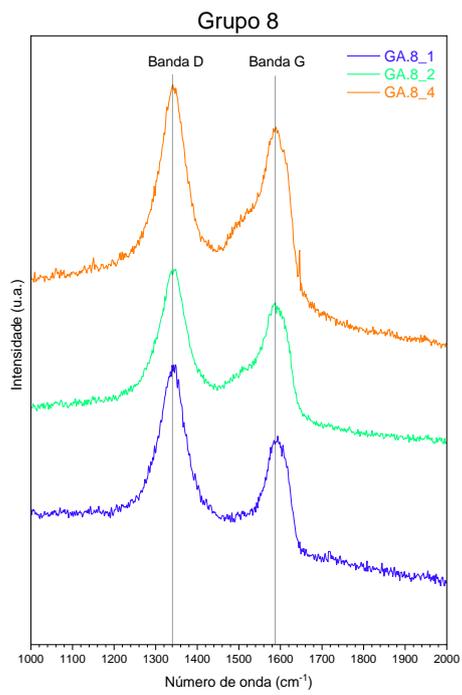


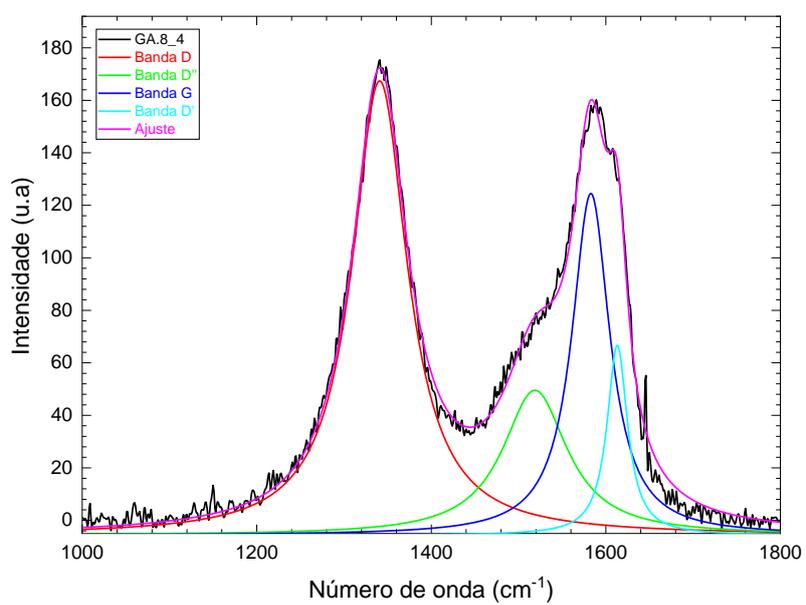
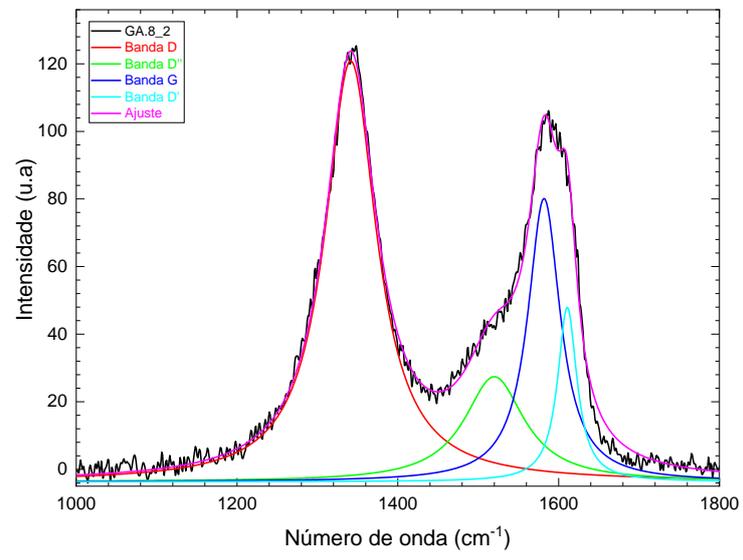
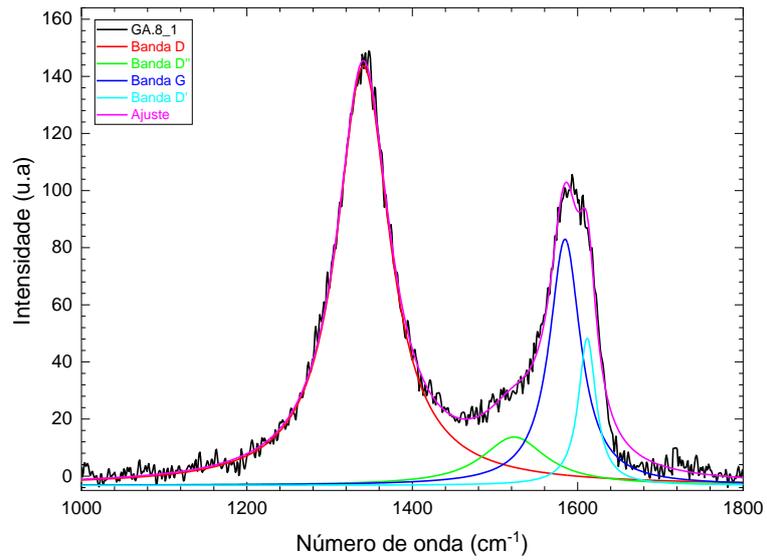


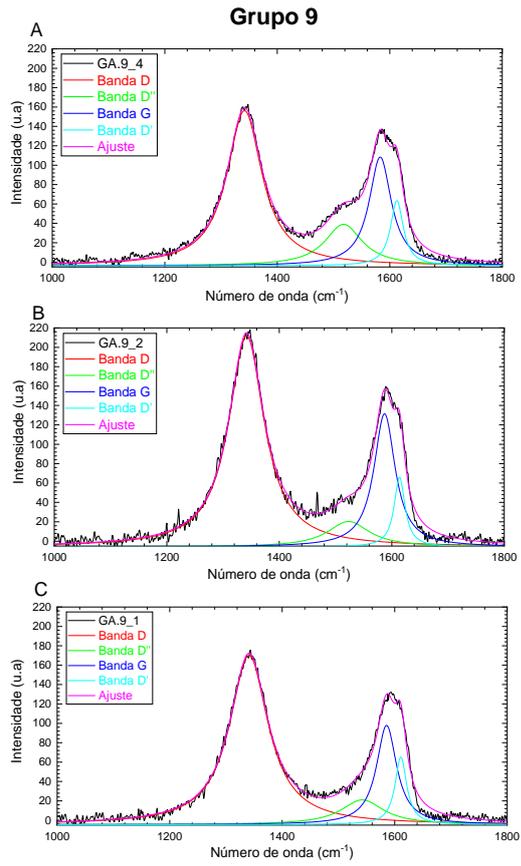
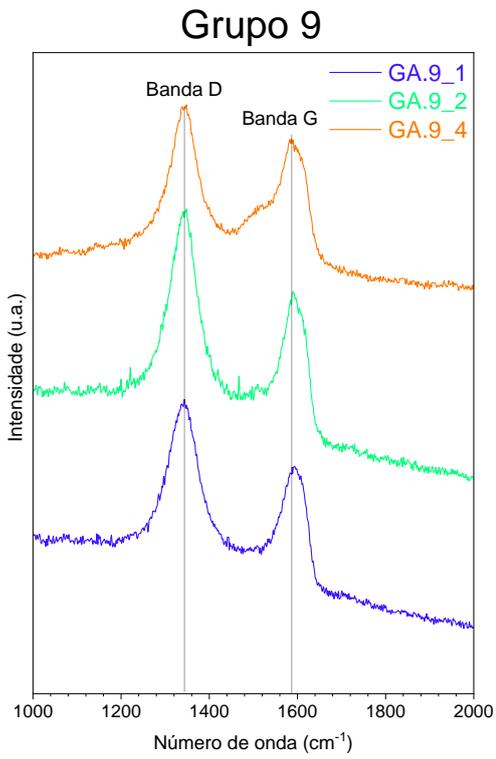


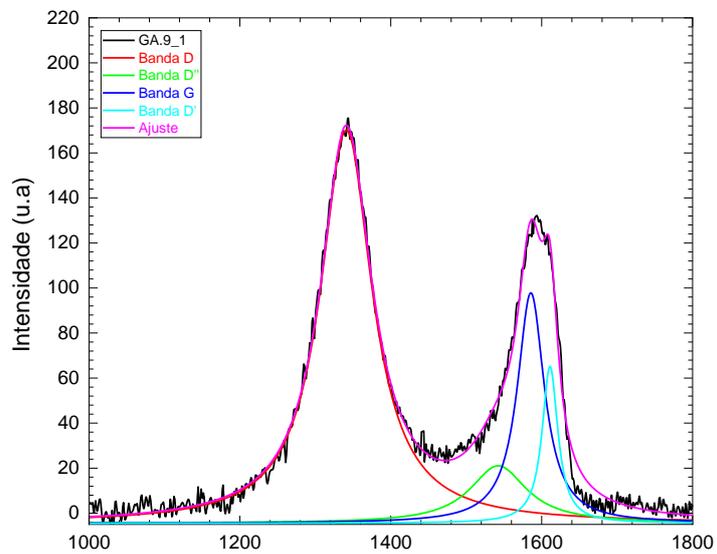
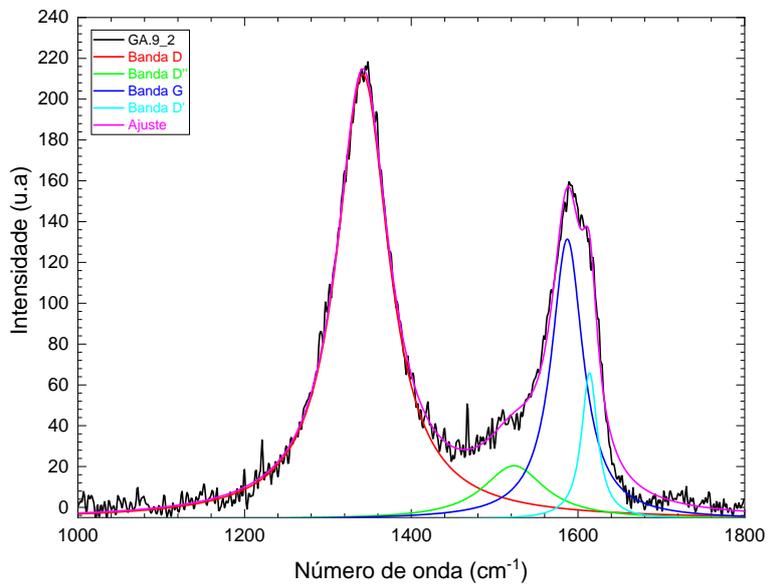
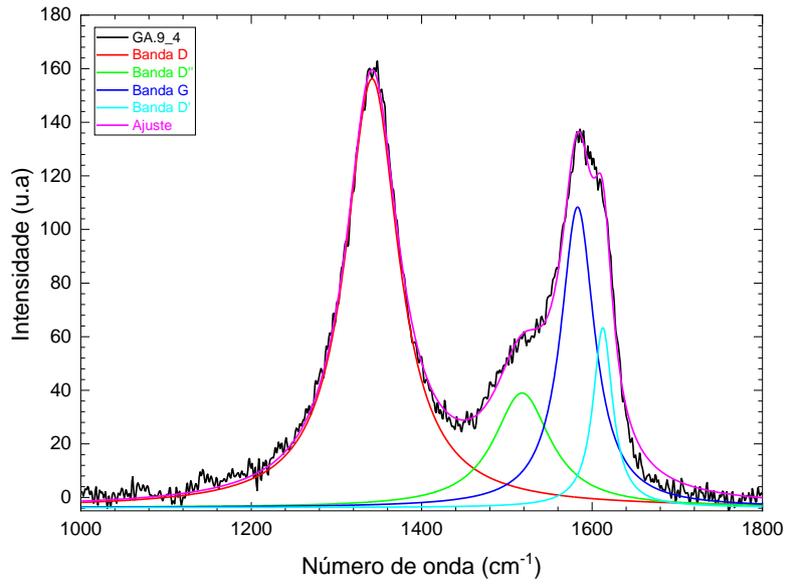


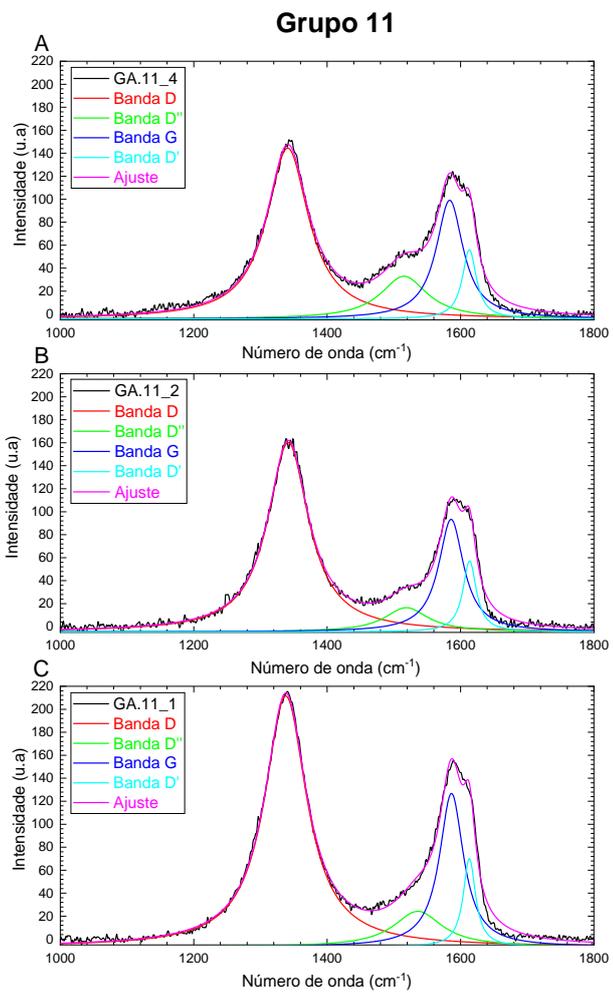
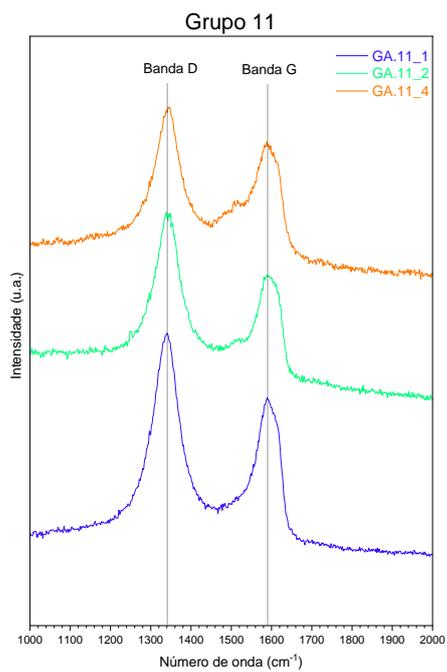


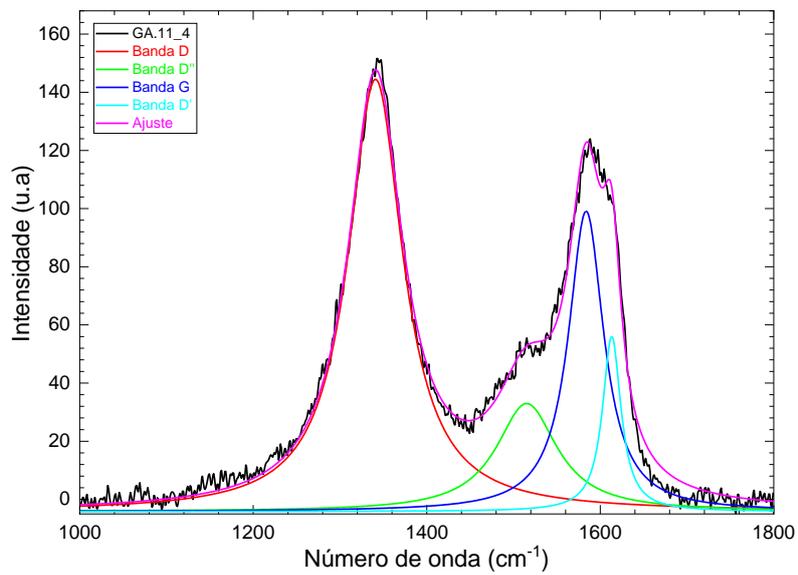
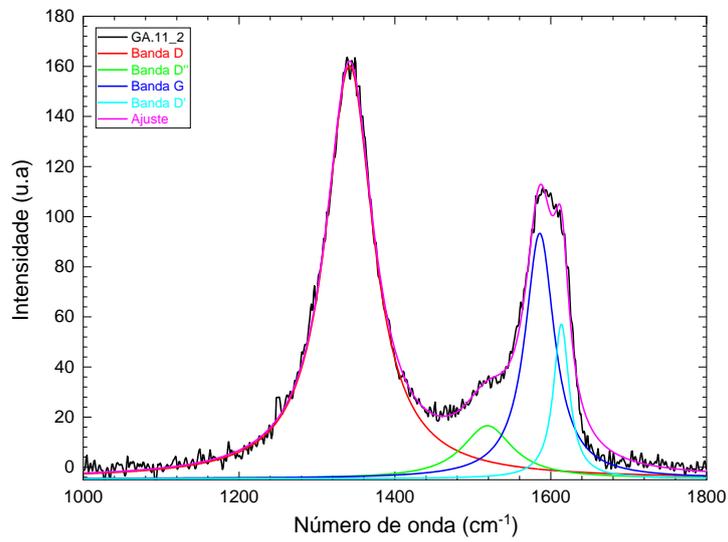
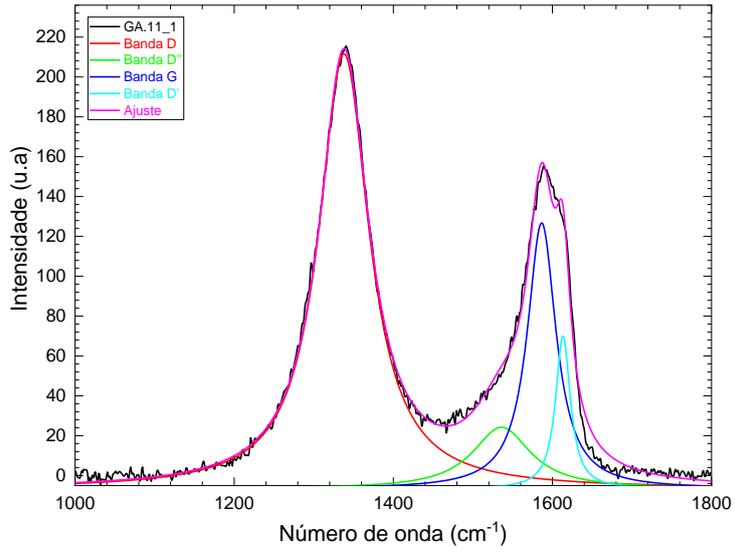


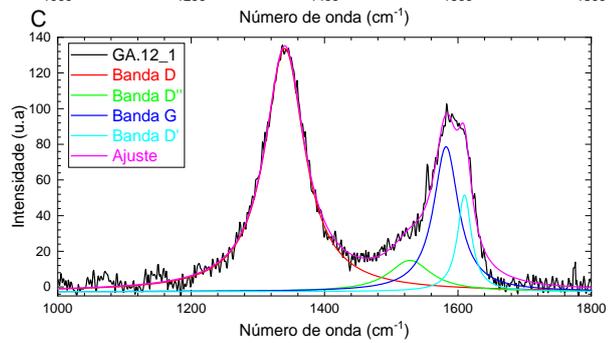
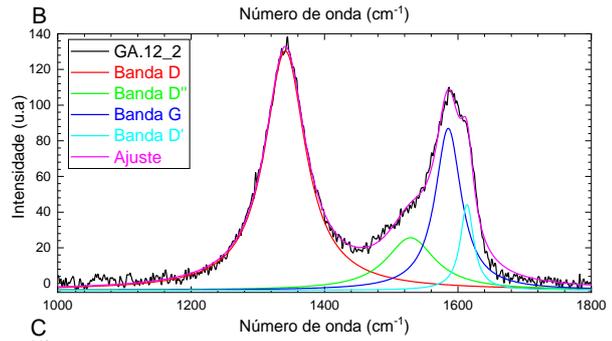
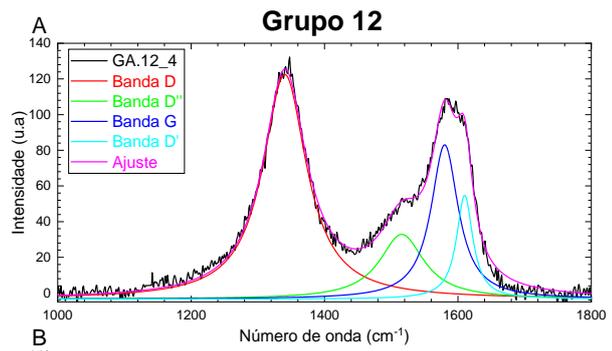
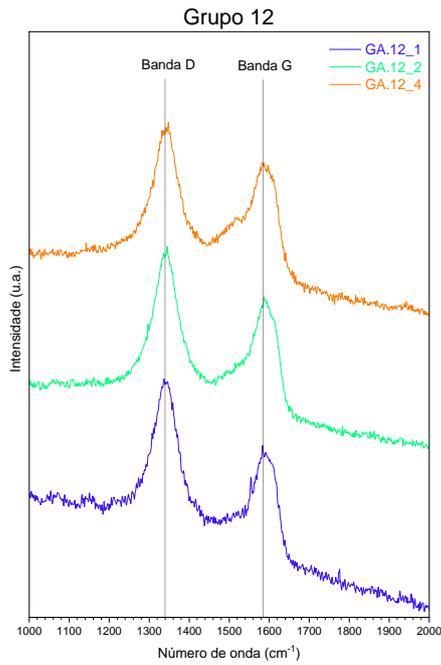


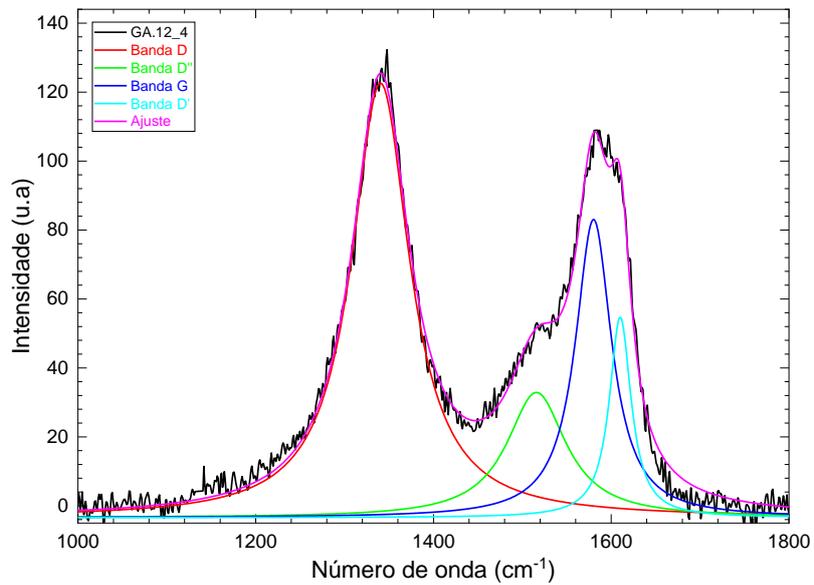
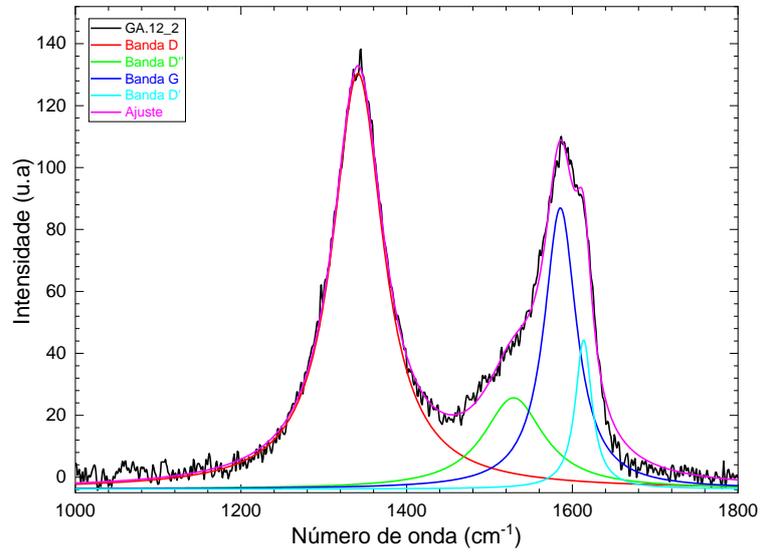
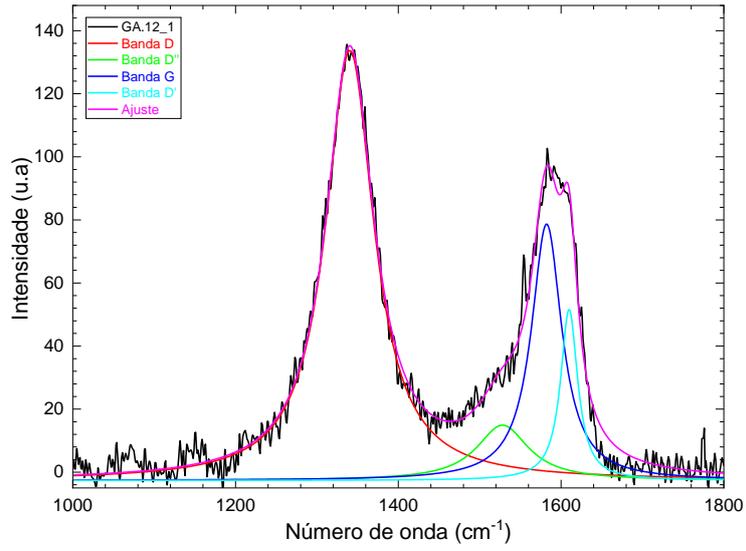












ANEXO 2

VALORES DAS ÁREAS SOB A CURVA E POSIÇÕES DAS BANDAS

Grupo		Banda D	Banda D''	Banda G	Banda D'
GH.2_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	16013,342	2266,4198	4889,5050	2003,8364
	Posição do pico	1344,6792	1555,3179	1589,6006	1614,8738
GH.2_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	20294,064	5268,3176	9363,2851	2840,6206
	Posição do pico	1344,3060	1523,5881	1587,8685	1615,7032
GH.2_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	20735,536	6249,5749	10016,4684	3152,1529
	Posição do pico	1343,8714	1521,3431	1585,6952	1615,0648
GH.3_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	16915,092	2332,6691	5836,1234	2403,0535
	Posição do pico	1340,8298	1529,1442	1584,1515	1610,2419
GH.3_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	16208,048	2140,980	6473,9291	2131,4336
	Posição do pico	1342,8478	1512,0217	1584,8618	1612,9254
GH.3_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	18092,673	2928,1214	6823,5013	2215,2080
	Posição do pico	1340,5456	1521,9945	1584,1690	1612,2849
GH.5_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	16650,932	2120,9462	5311,6799	1804,0115
	Posição do pico	1340,5031	1535,3687	1585,66431	1612,6361
GH.5_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	17362,938	1997,5525	6763,4685	1911,1180
	Posição do pico	1340,6846	1518,0234	1584,6577	1612,8088
GH.5_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	18147,906	3172,4595	8093,7381	2327,9914
	Posição do pico	1340,3795	1515,7435	1583,7905	1612,6551
GH.6_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	12149,199	1809,76	4103,47	1486,87
	Posição do pico	1340,6414	1536,8891	1584,5188	1610,9864
GH.6_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	13711,41	2673,4	5907,09	1332,297
	Posição do pico	1340,9848	1518,2661	1585,4874	1613,0856
GH.6_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	16385,3	4014,94	7145,34	1855,905
	Posição do pico	1340,6741	1519,4794	1584,81333	1612,9253
GH.8_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	17925,31	2512,57	6187,47	2094,47
	Posição do pico	1340,7260	1523,0334	1584,6597	1611,5265
GH.8_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	15232,51	4439,213	6461,455	2365,22
	Posição do pico	1341,3638	1520,0170	1581,88863	1610,8029
GH.8_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	21072,52	7829,1	10751,74	3225,83
	Posição do pico	1340,8262	1518,7618	1582,87399	1613,1629
GH.9_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	22871,996	3681,97	7001,427	2767,17
	Posição do pico	1340,9970	1542,4486	1585,64853	1611,0117
GH.9_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	26165,87	3753,01	9901,83	2642,618
	Posição do pico	1341,7928	1523,0828	1587,18365	1613,9096
GH.9_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	19023,89	5439,97	8470,05	2946,79
	Posição do pico	1341,8274	1517,8810	1583,0635	1612,6609
GH.11_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	26308,286	4326,746	9206,98	2714,435
	Posição do pico	1337,9392	1535,9966	1586,50385	1613,303
GH.11_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	19282,45	2612,96	7018,46	2376,25
	Posição do pico	1341,7172	1518,7215	1585,90859	1613,6410
	$A_{(sob\ a\ curva)}$	17914,46	4979,11	8020,796	2444,799

GH.11_4	Posição do pico	1340,9131	1515,1913	1583,73229	1613,2780
GH.12_1	$A_{(sob\ a\ curva)}$	15457,799	2140,71	5802,39	2170,17
	Posição do pico	1340,3890	1528,0300	1582,2475	1609,8984
GH.12_2	$A_{(sob\ a\ curva)}$	15697,255	4122,278	6763,31	1839,35
	Posição do pico	1341,1077	1528,9968	1585,53122	1613,6643
GH.12_4	$A_{(sob\ a\ curva)}$	15752,24	4631,1	6722,5	2712,01
	Posição do pico	1340,4224	1515,8548	1580,1435	1610,1420