



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO NA SÍNTESE DE ÓXIDO  
DE GRAFENO POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA**

**WILLIAN ALVES MELLO**

Foz do Iguaçu  
2025



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
(ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

## **INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO NA SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE**

**WILLIAN ALVES MELLO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado

Foz do Iguaçu  
2025

WILLIAN ALVES MELLO

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO NA SÍNTESE DE ÓXIDO DE  
GRAFENO POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado  
UNILA

---

Profa. Dra. Priscila Lemes  
UNILA

---

Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe  
UNILA

Foz do Iguaçu, 28 de julho de 2025.

Dedico este trabalho aos meus familiares e professores.

## **AGRADECIMENTOS**

Àqueles que estiveram ao meu lado durante todo o processo, suportando comigo os altos e baixos, acreditando desde o início, oferecendo força, apoio emocional e estrutura para que eu chegasse até aqui, à minha família, o meu mais profundo agradecimento.

Ao fim deste ciclo, marcado por grandiosidade e constante crescimento acadêmico e pessoal, deixo registrada minha gratidão pela jornada.

À UNILA, instituição que permitiu a construção do meu futuro, abrindo portas, ampliando horizontes e tornando possível a realização de sonhos.

Ao meu orientador, José Ricardo Cezar Salgado, os meus mais sinceros agradecimentos por tornar possível a conclusão desta etapa. Sua orientação trouxe segurança para realizar, aprender e crescer, como aluno, como pesquisador e como alguém que passou a acreditar que é possível alcançar lugares mais altos. Agradeço por ter direcionado minhas habilidades e confiado no processo de formação de um indivíduo educado, com acesso à educação pública e de qualidade.

Aos meus professores, em especial à professora Priscila Lemes, que tantas vezes me aconselhou com atenção e acreditou no meu potencial de forma generosa e inspiradora, deixo minha sincera gratidão.

*Se eu vi mais longe, foi por estar sobre os ombros de gigantes.*  
**Isaac Newton**

## RESUMO

A exploração das propriedades dos materiais aliada à aplicação de técnicas de engenharia para melhorar suas características é a força motriz para a criação de novos materiais. Oóxido de grafeno (GO) se destaca na demanda por materiais avançados devido às suas propriedades excepcionais, que o tornam promissor para aplicações em diversas áreas tecnológicas. Um dos principais desafios relacionados a esse material ainda é o desenvolvimento de rotas de sínteses mais eficientes e de baixo custo. Entre as diversas rotas estudadas, a esfoliação eletroquímica surge como alternativa promissora para a produção de grafeno e óxido de grafeno. Este trabalho teve como objetivo realizar esta síntese a partir deste método. A síntese foi realizada a partir de hastes de grafite retiradas de pilhas comuns já utilizadas, em uma rota laboratorial. Foram produzidas três amostras variando-se a concentração do ácido nítrico, usado como eletrólito, 0,5; 1,0 e 1,5 mol L<sup>-1</sup>. Os materiais produzidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV, EDS, FTIR, DSC e TGA. Os resultados mostraram a eficácia do método, confirmando a presença de grupos funcionais inseridos na estrutura. O material apresentou características mais próximas do grafite original e do óxido de grafite com variações no comportamento das amostras. A amostra esfoliada em solução de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi a que se destacou-se por apresentar características mais próximas do óxido de grafeno. Apesar do material final não apresentar as características esperadas, a metodologia utilizada promoveu alterações significativas, revelando-se uma alternativa promissora para obtenção de GO.

**Palavras-chave:** nanomateriais; grafeno; óxido de grafeno; esfoliação eletroquímica.

## RESUMEN

La exploración de las propiedades de los materiales, aliada a la aplicación de técnicas de ingeniería para mejorar sus características, es la fuerza motriz en la creación de nuevos materiales. El óxido de grafeno (GO) se destaca en la demanda de materiales avanzados debido a sus propiedades excepcionales, lo que lo hace prometedor para aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Uno de los principales desafíos asociados a este material sigue siendo el desarrollo de rutas de síntesis más eficientes y de bajo costo. Entre los diversos métodos estudiados, la exfoliación electroquímica surge como una alternativa prometedora para la producción de grafeno y óxido de grafeno. Este trabajo tuvo como objetivo realizar dicha síntesis a partir de este método. La síntesis se llevó a cabo utilizando varillas de grafito extraídas de pilas comunes ya utilizadas, siguiendo una ruta en laboratorio. Se produjeron tres muestras variando la concentración de ácido nítrico, utilizado como electrolito, en 0,5; 1,0 y 1,5 mol L<sup>-1</sup>. Los materiales producidos fueron caracterizados mediante las técnicas de DRX, SEM, EDS, FTIR, DSC y TGA. Los resultados demostraron la eficacia del método, confirmando la presencia de grupos funcionales insertados en la estructura. Los materiales presentaron características más próximas al grafito original y al óxido de grafito, con variaciones en el comportamiento de las muestras. La muestra exfoliada en solución de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> fue la que se destacó por presentar propiedades más cercanas al óxido de grafeno. Aunque el material final no presentó las características esperadas, la metodología utilizada promovió cambios estructurales significativos, revelándose como una alternativa prometedora para la obtención de GO.

**Palabras clave:** nanomateriales; grafeno; óxido de grafeno; exfoliación electroquímica.

## ABSTRACT

The exploration of material properties combined with the application of engineering techniques to enhance their characteristics is the driving force behind the development of new materials. Graphene oxide (GO) stands out in the demand for advanced materials due to its exceptional properties, making it promising for applications across various technological fields. One of the main challenges associated with this material remains the development of more efficient and cost-effective synthesis routes. Among the several studied methods, electrochemical exfoliation emerges as a promising alternative for the production of graphene and graphene oxide. This work aimed to carry out the synthesis using this method. The synthesis was performed using graphite rods extracted from used commercial batteries, following a laboratory-scale route. Three samples were produced by varying the concentration of nitric acid, used as the electrolyte, at 0,5, 1,0, and 1,5 mol L<sup>-1</sup>. The produced materials were characterized using XRD, SEM, EDS, FTIR, DSC, and TGA techniques. The results demonstrated the method's effectiveness, confirming the presence of functional groups inserted into the structure. The materials exhibited characteristics closer to the original graphite and graphite oxide, with variations in sample behavior. The sample exfoliated in 1.0 mol L<sup>-1</sup> nitric acid solution stood out by presenting properties more similar to graphene oxide. Although the final material did not exhibit the expected characteristics, the methodology promoted significant structural changes, revealing itself as a promising alternative for obtaining GO.

**Key words:** nanomaterials; graphene; graphene oxide; electrochemical exfoliation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1-</b> Representação esquemática dos nanomateriais unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D).....	17
<b>Figura 2–</b> Exemplos da estrutura de diferentes alótropos do carbono. Sendo (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono e (e) grafeno.....	19
<b>Figura 3-</b> Figura esquemática de técnicas utilizadas para síntese de grafeno. ....	22
<b>Figura 4 –</b> Modelo atômico de nanofolhas de grafeno: (a) célula; (b) a ponta da nanofolha; (c) visão geral da superfície da nanofolha.....	25
<b>Figura 5 -</b> Figura esquemática da fórmula estrutural do óxido de grafeno.....	27
<b>Figura 6 -</b> Dados estatísticos de publicações sobre esfoliação eletroquímica do grafite nas últimas décadas. ....	31
<b>Figura 7 -</b> Representação esquemática de uma célula eletroquímica padrão, destacando processos de intercalação iônica no ânodo e no cátodo. ....	32
<b>Figura 8 -</b> Esquema da esfoliação eletroquímica do grafite via intercalação de íons provenientes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> utilizado como eletrólito.....	34
<b>Figura 9 –</b> Representação dos componentes constituintes de uma pilha comum.....	37
<b>Figura 10 –</b> Foto das hastes de grafite em pré tratamento.....	38
<b>Figura 11 -</b> Representação esquemática das etapas aplicadas no processo de esfoliação eletroquímica do experimento. ....	39
<b>Figura 12–</b> Foto do sistema da célula eletrolítica (a) completo e (b) aparato do becker contendo eletrólitos. ....	40
<b>Figura 13 –</b> Foto da fonte de alimentação utilizada. ....	41
<b>Figura 14 -</b> Bolhas de gás Hidrogênio ou Oxigênio A) acima da solução e B) no eletrodo.....	42
<b>Figura 17 –</b> Foto da centrífuga utilizada.....	44
<b>Figura 20 -</b> Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3.....	51
<b>Figura 21 -</b> Difratoograma de raios X de grafite e óxido de grafeno. ....	52
<b>Figura 22 -</b> Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3.....	53
<b>Figura 23 -</b> Resultado completo da análise de DRX para as amostras 1, 2 e 3. ....	54
<b>Figura 24 -</b> Espectro de FTIR das amostras. ....	55
<b>Figura 25 -</b> Espectro de FTIR das três amostras de 4000 – 2000 cm <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 26 -</b> Espectro de FTIR das três amostras. ....	57
<b>Figura 28 -</b> Resultado da análise de MEV para (a), (b) e (c) amostra 2 (1,0 mol L <sup>-1</sup> ) e .....	61
<b>Figura 29 -</b> Resultado da análise de MEV para (a) amostra A1 (0,5mol L <sup>-1</sup> ), (b) amostra A2 (1,0 mol L <sup>-1</sup> ) e (c) amostra A3 (1,5 mol L <sup>-1</sup> ) com ampliação de 500x.....	62
<b>Figura 30 -</b> Análise de EDS para a amostra A1 (0,5 mol L <sup>-1</sup> ). ....	63
<b>Figura 31 -</b> Análise de EDS para a amostra A2 (1,0 mol L <sup>-1</sup> ). ....	63
<b>Figura 32 -</b> Análise de EDS para a amostras A3 (1,5 mol L <sup>-1</sup> ). ....	64
<b>Figura 33 -</b> Curva de TGA para as três amostras sintetizadas. ....	66
<b>Figura 34 -</b> Curvas TGA de óxido de grafite, grafeno (grafeno-OH) e grafeno enxertado com PS, com taxa de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> em nitrogênio. ....	68
<b>Figura 35 -</b> Curva de DSC para as três amostras sintetizadas.....	69
<b>Figura 36 -</b> Curva de DSC para amostra 2 (1,0 mol L <sup>-1</sup> ). ....	70
<b>Figura 37 -</b> Curva de DSC para GO e rGO. ....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Medidas das hastes de grafite.....	49
<b>Tabela 2</b> - Quantidade de material produzido.....	51
<b>Tabela 3</b> - Resultados da análise de FTIR das amostras, indicando os principais picos de absorção e seus respectivos grupos funcionais identificados no espectro..	58
<b>Tabela 4</b> - Resultados da análise de EDS das amostras, indicando elementos presentes no material.....	64

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	12
1.2	OBJETIVOS .....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1	NANOMATERIAIS .....	15
2.2	GRAFENO.....	18
2.2.1	Sistemas de Armazenamento de Hidrogênio à Base de Grafeno .....	23
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO (GO) .....	26
2.3.1	Aplicações Óxido de Grafeno.....	28
2.4	ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	31
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
3.1	EXTRAÇÃO E LIMPEZA DAS HASTES DE GRAFITE .....	36
3.2	PRÉ TRATAMENTO .....	37
3.3	ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA E SECAGEM .....	38
3.4	CARACTERIZAÇÕES .....	45
3.4.1	Fundamentos de Difração de Raio-X .....	45
3.4.2	Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.4.3	Princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersa.....	47
3.4.4	Princípio das Análises Térmicas: Análise Termogravimétrica .....	47
3.4.5	Princípio das Análises Térmicas: Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) .....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
4.1	PARÂMETROS DIMENSIONAIS DAS HASTES DE GRAFITE.....	49
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	51
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	54
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA.....	59
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	65
4.6	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC).....	68
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>72</b>

**REFERÊNCIAS ..... 74**

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A ciência dos materiais concentra-se na investigação da relação entre a estrutura, o processamento e as propriedades de cada classe de materiais existentes. Já a engenharia de materiais, projeta a estrutura de um material para alcançar um conjunto específico de propriedades que busca atender diversas aplicações. Ambos os campos, a ciência e a engenharia de materiais, são fundamentais para impulsionar avanço tecnológico. A exploração das propriedades dos materiais unificada a aplicação de técnicas de engenharia para melhorar suas características é a força motriz para a criação de novos materiais.

Neste contexto, os nanomateriais ganham notoriedade por apresentarem propriedades que não se manifestam quando os mesmos materiais estão em escala macroscópica. Trabalhar em dimensões tão reduzidas permite explorar fenômenos e aplicações bastante variadas. A possibilidade de ajustar suas características estruturais e químicas em nível nanométrico faz dos nanomateriais uma das áreas de materiais mais promissoras para o desenvolvimento tecnológico atual (Sajid, 2022)

O grafeno (GR) se destaca na demanda por materiais avançados por suas propriedades excepcionais, como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, flexibilidade e grande área superficial. Essas características o tornam promissor para aplicações em diversas áreas tecnológicas, como eletrônica, sensores, armazenamento de energia e biomedicina (Fu et al., 2025; Islam et al., 2024; Montanaro et al., 2021). O óxido de grafeno (GO) é um dos derivados mais estudados do grafeno, formado pela oxidação química das camadas de carbono. Essa modificação introduz grupos funcionais oxigenados na superfície, como epóxidos, hidroxilas e carboxilas, conferindo ao material uma maior funcionalização química. Tais propriedades proporcionam ao GO aplicações interessantes em membranas de filtração de água e sistemas de liberação controlada de fármacos, áreas em que seu caráter hidrofílico e a capacidade de interação com moléculas biológicas podem ser exploradas (Liu et al., 2023; Singh et al., 2024).

Apesar do grande potencial do grafeno, um dos maiores desafios ainda é desenvolver métodos de síntese que sejam eficientes, de baixo custo e com menor impacto ambiental. Atualmente, diversas rotas são utilizadas, incluindo a deposição química de

vapor (CVD), a esfoliação mecânica e a oxidação química seguida de redução (Hutapea et al., 2025). Cada método possui suas vantagens e limitações: a CVD produz grafeno de alta qualidade, mas exige alto consumo energético; a esfoliação mecânica é simples, porém pouco viável para produção em larga escala; e a oxidação química, embora comum, utiliza reagentes fortes e gera resíduos tóxicos (Ait Ben Lahcen, 2024; Alwan et al., 2024). Nesse cenário, a esfoliação eletroquímica (EE) surge como uma alternativa promissora, permitindo controlar melhor a estrutura do grafeno, reduzir custos operacionais e minimizar impactos ambientais (Liu; Aziz, 2022). Alguns autores recentes indicam que a esfoliação eletroquímica pode ser realizada de forma eficiente e mais sustentável, utilizando soluções aquosas e evitando o uso de reagentes agressivos, contribuindo para a busca por processos de produção de nanomateriais com menor impacto ambiental (Qiu et al., 2025).

Neste trabalho, foi investigada a produção de grafeno e óxido de grafeno a partir de hastes de grafite retiradas de pilhas comuns de zinco-carbono. Além de representar uma abordagem experimentalmente acessível, essa escolha também favorece a reutilização de resíduos que seriam descartados, o que contribui para soluções mais sustentáveis. Tendo em vista que o descarte de pilhas e baterias é feito, em grande maioria, de forma incorreta e acarreta problemas ambientais seríssimos como a lixiviação e contaminação dos solos.

A motivação desse estudo reside na possibilidade de contribuir para o aprimoramento da síntese eletroquímica por meio da variação de parâmetros do processo, avaliando o impacto dessas condições nas características do material obtido. Considerando o interesse crescente por métodos mais sustentáveis e de baixo custo, esse trabalho busca oferecer uma abordagem viável para a obtenção de óxido de grafeno.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a obtenção de óxido de grafeno em diferentes concentrações de ácido nítrico por meio do processo de esfoliação eletroquímica, proporcionando uma rota mais simples, de baixo custo de produção e que não envolve produtos químicos agressivos.

Analogamente, os objetivos específicos são:

- Coletar e retirar as hastes de grafite de pilhas comuns do tipo AA;
- Realizar um pré-tratamento para limpeza superficial das hastes de grafite;

- Sintetizar três amostras de óxido de grafeno (GO) com concentrações diferentes do eletrólito, aplicando o método de esfoliação eletroquímica (EE) com a utilização de grafite retiradas de pilhas;
- Avaliar a concentração de ácido nítrico na obtenção do produto;
- Caracterizar e analisar os resultados adquiridos através das principais técnicas de análise sugeridas para este material.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOMATERIAIS

O interesse pela nanociência surgiu da possibilidade de manipular a matéria em escala extremamente reduzida, impulsionando o surgimento de novas tecnologias e aplicações específicas. Isso exigiu o aperfeiçoamento de novas técnicas de microscopia capazes de visualizar e manipular átomos e moléculas com precisão. Essa evolução desempenhou um papel crucial ao explorar de forma mais abrangente o universo nano, abrindo portas para aplicações inovadoras em diversas áreas do conhecimento (Christensen et al., 2024). Em 1981, ocorreu a invenção do primeiro microscópio de tunelamento por varredura pelos cientistas suíços Gerd Binnig e Heinrich Rohrer. Alguns anos depois, aconteceu o desenvolvimento do microscópio de força atômica por Binnig e colaboradores (Duran; Mattoso; Morais, 2006), técnicas que permitiram o imageamento bidimensional de qualquer superfície, condutora ou não, com resoluções atômicas. Com isso, foi possível aprofundar o conhecimento sobre as propriedades dos materiais em escala nanométrica, o que revolucionou a ciência dos materiais e suas formas de caracterização.

A partir desses avanços, consolidam-se dois campos centrais: nanociência e nanotecnologia. A nanociência é o estudo e conhecimento dos fenômenos que envolvem a manipulação, seja no desenho, controle ou modificação dos materiais nas diferentes escalas (atômica, molecular e macromolecular). Por outro lado, a nanotecnologia diz respeito à produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais nas mais diferentes áreas (Duran; Mattoso; Morais, 2006) (Teixeira Rodrigues; Dantas Lopes, 2023).

Os nanomateriais compõem uma categoria de materiais cujas propriedades se alteram significativamente à medida que suas dimensões são reduzidas à escala nanométrica (Nagime; Chandak, 2024). Ou seja, em escala nanométrica os materiais podem apresentar propriedades físico-químicas diferentes quando comparadas com o mesmo material em escala micrométrica/macrométrica. A principal causa desta mudança nas propriedades é explicada pelo aumento da razão da área superficial em relação ao seu volume total (Su; Kang, 2020). Conseqüentemente, o aumento desta razão implica na adição de energia superficial disponível para o material, o tornando mais reativo (os átomos superficiais surgem mais reativos quando comparados com os localizados no interior do material). O aumento da banda de energia (*bandgap*) e da quantidade de átomos na

superfície acarreta as propriedades finais do material (Ding et al., 2017).

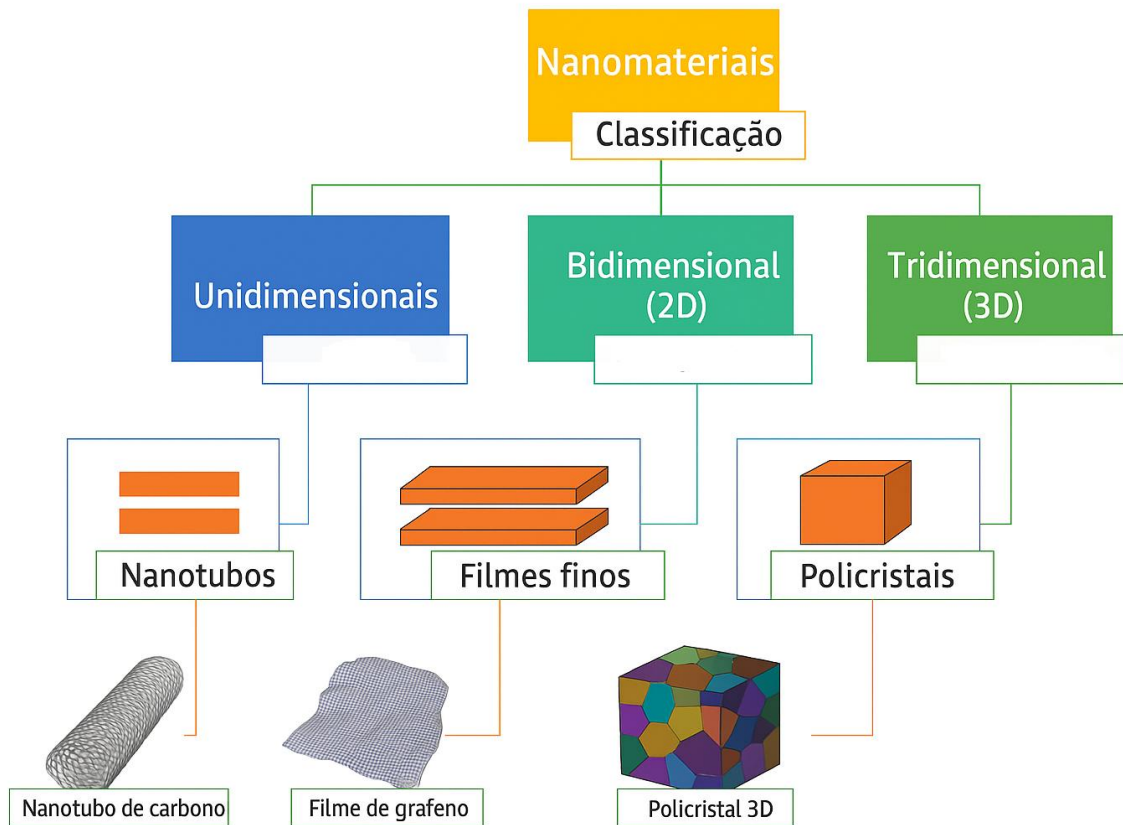
Os nanomateriais distinguem-se por possuírem ao menos uma de suas dimensões estruturais na escala nanométrica. Essa característica estrutural permite aplicações em áreas tecnológicas como eletrônica, biomedicina, catálise, entre outros. Atualmente, os avanços na engenharia de materiais permitem a criação de estruturas inovadoras como nanotubos de carbono, nanofibras, nanoargilas e grafeno (materiais com elevada reatividade química, peso reduzido e ótimas propriedades ópticas). A evolução do conhecimento sobre as propriedades físico-químicas destes compostos à escala nano tem aberto portas para o desenvolvimento de soluções tecnológica avançadas.

Compósitos à base de fluoreto polinilideno e carbono demonstram grande potencial em sensores, dispositivos eletrônicos projetados para serem usados no corpo (*wearables*) e conversão de energia, além de aplicações em proteção contra interferência eletromagnética e autolimpeza de superfícies (Kujawa et al., 2024). Além disso, os nanomateriais metálicos e óxidos são amplamente estudados para fins agroalimentares, embalagens inteligentes e remediação de ambientes contaminados (Dubourg et al., 2024). Łuczywek; Iwanicki; Nieradko (2024), destacam o uso de nanopartículas de ouro em formulações cosméticas e medicinais, pelas suas propriedades antioxidante, anti-inflamatórias e antimicrobianas, que contribuem para a revitalização da pele e ajudam a retardar o envelhecimento cutâneo.

Os nanomateriais podem ser classificados segundo a sua dimensionalidade em três categorias principais: unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) (Malhotra; Ali, 2018). Os nanomateriais 1D caracterizam-se por apresentarem forma de hastes ou agulhas, com comprimentos que variam entre 100 nm e 10 µm, que abrange estruturas como os nanofios, nanotubos e os nanobastões. Os nanomateriais 2D têm formatos semelhantes a lâminas ou placas, sendo representados por nanocamadas, nanofilmes e revestimentos à escala nano. Finalmente, os nanomateriais 3D distinguem-se por possuírem tridimensionalidade completa e estruturas compostas por várias camadas nanocristalinas, o que pode incluir multinanocamadas, feixes de nanofios, nanopós e dispersões coloidais de nanopartículas (Saleem; Zaidi, 2020). Os nanomateriais de dimensões 0D, 1D e 2D podem ser aplicados sobre substratos ou incorporados em matrizes sólidas e líquidas (Tiwari; Bangruwa; Mishra, 2023).

A seguir, a Figura 1 ilustrativa sintetiza a classificação descrita.

**Figura 1-** Representação esquemática dos nanomateriais unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D).



Fonte: Adaptada de Saleem; Zaidi, 2020.

Analogamente, duas perspectivas são abordadas para explicar como é realizada e analisada a produção de nanomateriais: métodos “*bottom-up*” e “*top-down*”. O procedimento “*bottom-up*” (de baixo para cima) corresponde a produção de nanoestruturas sendo realizada átomo a átomo, ou molécula por molécula e englobam as técnicas como sínteses químicas e automontagem molecular, entre outras. Já o ponto de vista “*top-down*” (de cima para baixo) é caracterizado pela obtenção de nanomateriais a partir do material em escala macroscópica, de maneira que se inicia com o material em escala macro para a nanométrica (Fechine, 2020). Como exemplos, temos o processo de moagem, micro usinagem, ablação a laser, litografia e a esfoliação eletroquímica (EE), técnica utilizada e explicada neste trabalho de conclusão de curso.

Os nanomateriais contribuem de forma concreta para avanços em diversas áreas, como medicina, eletrônica, geração de energia e preservação ambiental. A possibilidade de controlar suas propriedades em escala nanométrica permite o desenvolvimento de soluções mais eficientes, leves e funcionais. No entanto, seu uso crescente também levanta preocupações éticas e ambientais, o que reforça a necessidade de uma abordagem responsável e sustentável no desenvolvimento e aplicação dessas tecnologias.

## 2.2 GRAFENO

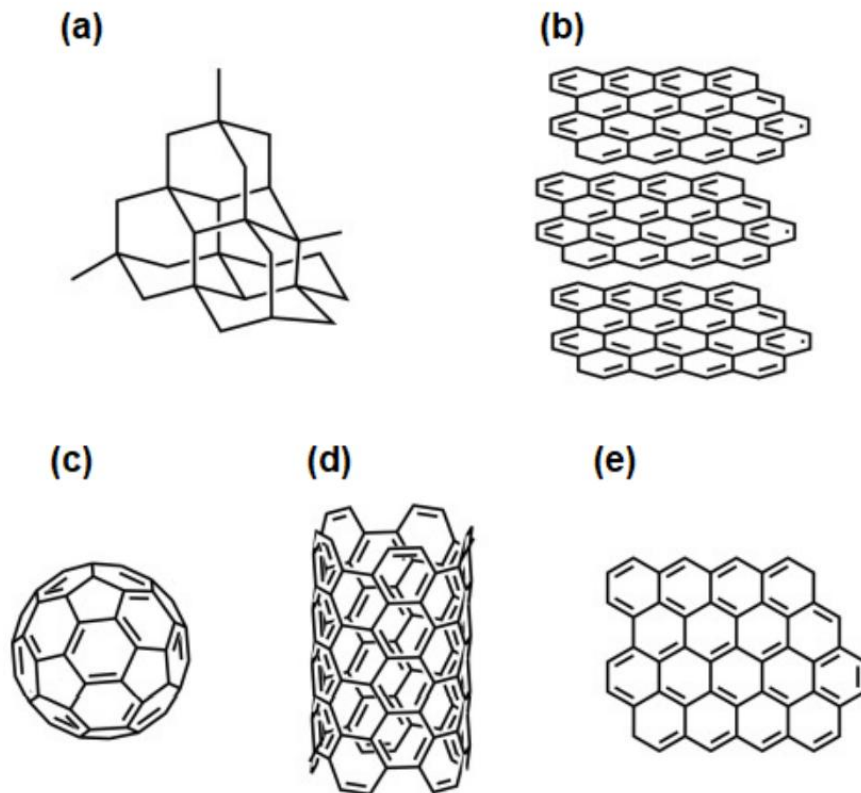
O carbono é um elemento químico presente na tabela periódica, possui número atômico 6 e um dos mais antigos conhecido pela humanidade. Uma de suas principais características é a versatilidade e a capacidade de formar uma ampla variedade de compostos, o que o torna uma base fundamental para a vida no planeta Terra. O mecanismo que possibilita essa complexibilidade é a alotropia, a forma como os átomos se arranjam para formar uma substância que fornece diferenças significativas nas propriedades físico-químicas para cada alótropo (Callister; Rethwish, 2016). Ou seja, alótropos são substâncias formadas a partir de um mesmo elemento, porém com estrutura e características diferentes. Apesar de o grafite e o diamante serem formados exclusivamente por átomos de carbono, a diferença entre eles resulta da alotropia, que os distingue pelos diferentes arranjos geométricos de seus átomos. Para o carbono, uma de suas principais formas alotrópicas para o setor da pesquisa e para a indústria é o grafeno (GR). Este possui uma única camada de átomos de carbono e é a estrutura básica para outros alótropos derivados como fulerenos, grafite e nanotubos de carbono (Arshad et al., 2019a).

O GR é um material que se destaca cada vez mais na comunidade científica, cuja notoriedade e relevância se devem principalmente ao artigo publicado em 2004, do grupo Andre Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do Prêmio Nobel de Física em 2010 (Novoselov et al., 2004) que conseguiram sintetizar pela primeira vez este material que utiliza uma técnica de esfoliação mecânica. Estes cientistas deram um enorme impulso à pesquisa ativa e implementação do GR e derivados de GR em vários campos da ciência e tecnologia. Entretanto, a história deste material tem início no ano de 1919, sendo citado na literatura pela primeira vez em um estudo científico como carbono ultrafino de multicamadas, e aplicável inicialmente como óxido de grafeno (Kohlschütter; Haenni, 1919).

Atualmente, o grafeno é definido como um material ordenado, constituído exclusivamente de átomos de carbono em uma única camada plana. Essa camada monoatômica é organizada em células hexagonais, com átomos hibridizados na forma  $sp^2$ . Cada átomo possui um elétron livre no orbital  $p$ , formando uma estrutura com morfologia do tipo cristal em “favo de mel” (Arshad et al., 2019).

Na Figura 2 apresenta as estruturas cristalinas de algumas formas alotrópicas do carbono.

**Figura 2**– Exemplos da estrutura de diferentes alótropos do carbono. Sendo (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono e (e) grafeno.



Fonte: (Selva; Selva; Prata, 2023)

Na Figura 2 pode se observar as estruturas cristalinas de algumas formas alotrópicas do carbono. O diamante é formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , organizando-se numa estrutura cristalina cúbica ocupando sítios tetraédricos. Nesta configuração, cada átomo de carbono liga-se a quatro outros, conferindo ao material a sua extrema dureza e reduzida condutividade elétrica (Mbayachi et al., 2021). Por outro lado, o grafite é formado por carbono hibridizado em  $sp^2$ , em que cada átomo estabelece três ligações com átomos vizinhos. Disposição essa que, embora favoreça certa resistência, a

estrutura em camadas é unida por fracas forças de Van der Waals e prejudica tal propriedade (Santos; Martins; Felipe, 2025). O GR é composto por camadas extremamente finas, com apenas um átomo de espessura. Quando essas camadas são empilhadas de forma desalinhada, formam o grafite. Tal como o grafite, o GR é formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , ligado a três outros átomos de carbono, organizando-se numa estrutura hexagonal e plana em camada única (Faruque et al., 2021).

As propriedades deste material são o principal motivo de sua importância. O grafeno (GR) detém propriedades físicas de grande relevância quando comparadas a outros materiais, sendo que em muitas delas a diferença chega a possibilitar ideias e soluções improváveis de serem aplicadas em determinados materiais. Dentre as principais propriedades deste material, vamos destacar algumas entre as mais pertinentes ao longo deste trabalho.

As excelentes propriedades térmicas do GR, relacionadas à sua estrutura bidimensional, são conduzidas em sua estrutura plana e sólida. Isso desperta o desejo pelo entendimento da forma como ocorre o fluxo de calor nesta plataforma, proporcionando oportunidades para novas descobertas e aplicações no armazenamento térmico (Zhu et al., 2024). O GR com uma estrutura perfeita tem quase a maior condutividade térmica existente entre os materiais conhecidos até o momento, ( $> 5000 \text{ W / m.K}$ ) que está no mesmo nível do diamante (Madurani et al., 2020)(Huang et al., 2020). A altíssima condutividade térmica do GR é alcançada em uma estrutura perfeita. A presença de defeitos, arestas, dopagem ou outras modificações reduzem significativamente a capacidade de conduzir calor através do material (Huang et al., 2020). Desta forma, o processamento deste material compromete e influencia diretamente suas propriedades finais. No entanto, nem todos os defeitos gerados neste processamento prejudicará suas propriedades, existem defeitos que, para determinadas aplicações, contribuem positivamente para seu uso (Wang et al., 2022).

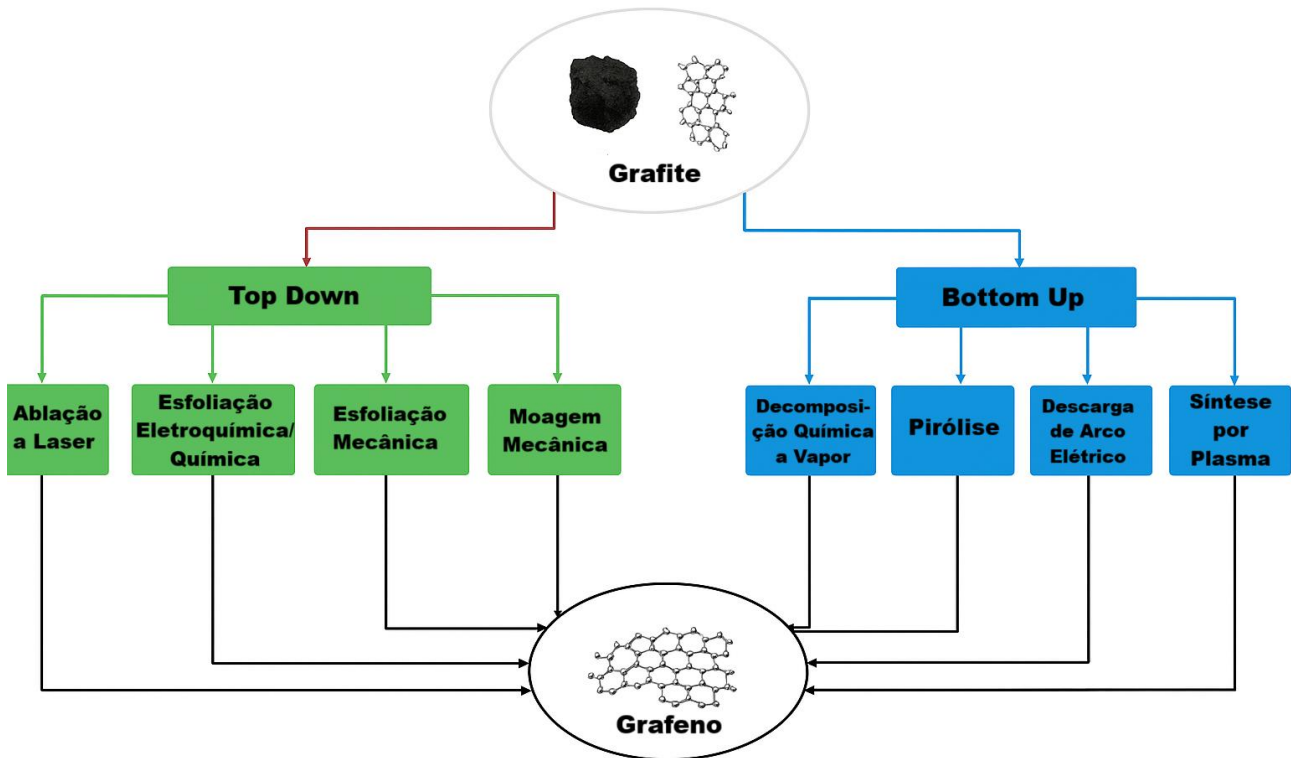
Além da condutividade térmica, o GR dispõe de alta mobilidade eletrônica, alto módulo de Young (consequentemente uma ótima rigidez), grande área superficial (propriedade de extrema relevância que caracteriza os nanomateriais), excelente condutividade elétrica (mesmo em temperatura ambiente) e transmitância óptica (Madurani et al., 2020) (Huang et al., 2021). Essas características favorecem o transporte de carga, a dissipação efetiva de calor e ótimo desempenho eletroquímico (Du et al., 2023). É válido ressaltar que assim como a condutividade térmica, a condutividade elétrica também é afetada pela presença de defeitos, a ordem de empilhamento e o número de camadas de GR (Du et al., 2023) (Jing et al., 2021).

A síntese de GR marca um avanço significativo na busca por materiais avançados com propriedades diferenciadas. Os métodos utilizados para produzir esse material são cada vez mais aperfeiçoados, visando atender a grande demanda industrial por soluções mais tecnológicas. Diversas técnicas já foram desenvolvidas, cada uma com vantagens e desafios específicos que podem ser aprimorados. Contudo, embora o GR apresente tantos atributos que despertam seu interesse comercial, sua produção ainda enfrenta desafios significativos que dificultam sua comercialização em larga escala. Algumas razões que afetam esses processamentos são:

- Custo de produção: muitos dos métodos de síntese de GR são caros, especialmente aqueles que proporcionam alta qualidade;
- Controle de qualidade: a produção em larga escala requer um controle rigoroso sobre o GR produzido. Variações na qualidade podem afetar significativamente as propriedades desejadas;
- Eficiência e escalabilidade: muitos métodos de síntese são eficientes apenas em pequenas escalas. A transição para uma produção em larga escala sem comprometer a qualidade, é um desafio da engenharia de materiais;
- Meio ambiente e segurança: alguns métodos químicos envolvem substâncias tóxicas ou condições de ambiente desafiadoras. Desenvolver projetos mais sustentáveis e seguros em produções de larga escala é uma prioridade;
- Padrões e regulamentação: a falta de padrões e regulamentações claras para o GR, como estabelecer normas que garantam a qualidade do material, pode ser um obstáculo para sua adoção em larga escala.

Desta maneira, a síntese de GR não é realizada buscando a produção abundante como resultado por diversos fatores, o que inviabiliza este processo. Diversas técnicas de síntese do GR já foram descritas na literatura, como ilustrado na Figura 3.

**Figura 3-** Figura esquemática de técnicas utilizadas para síntese de grafeno.



Fonte: Adaptada de Kartika A, *et al.*, 2020.

Como mostrado na Figura 3 e citado anteriormente neste trabalho, as duas maneiras de síntese são separadas em dois métodos: *top-down* e *bottom-up*. A premissa dos métodos *top-down* consta em esfoliações que parte do material base, o grafite. Esfoliação mecânica e esfoliação eletroquímica pertencem a este grupo e são os métodos mais antigos e mais adaptáveis para produções em larga escala.

A esfoliação mecânica, também conhecido como o método da “fita adesiva”, foi o primeiro a ser utilizado (Novoselov *et al.*, 2004) e consiste em clivagem de grafeno (GR) que utiliza a fita adesiva repetidamente, reduzindo cada vez mais a espessura deste material até a obtenção de folhas separadas de grafeno (Xu *et al.*, 2018). Através deste método, é possível conseguir GR com ótimas propriedades eletrônicas e com baixo custo de produção, mas possui limitações de escalabilidade limitada e baixo rendimento de GR de alta qualidade.

As esfoliações eletroquímicas são escalonáveis para produção e é possível um maior rendimento, quando comparadas com a esfoliação mecânica. Este método é utilizado neste trabalho e é abordado mais a frente com mais detalhes sobre o processo.

Com base nas informações apresentadas, é possível perceber que o GR possui um grande potencial, tanto pelas suas propriedades ótimas quanto pela sua vasta gama de aplicações. No entanto, embora já existam avanços significativos na forma de produção deste material, ainda há obstáculos importantes a serem superados para viabilizar sua produção em larga escala. Por isso, investir em métodos mais eficientes, como a esfoliação eletroquímica, é fundamental para tornar o uso de GR mais viável e acessível.

### 2.2.1 Sistemas de Armazenamento de Hidrogênio à Base de Grafeno

A dificuldade em encontrar métodos de armazenamento que unam segurança e eficiência é um dos principais obstáculos para consolidar o hidrogênio como fonte de energia. Por isso, materiais à base de carbono, como o grafeno, ganham notoriedade. Com sua alta área superficial e grande potencial de modificação química, o GR é uma possibilidade para o armazenamento sólido de hidrogênio. Quando dopado ou funcionalizado, ele pode aumentar sua capacidade de adsorção e melhorar o desempenho geral desses sistemas. Por conta de sua estrutura plana, organizada, e com a presença de grupos funcionais, o hidrogênio pode se ligar com facilidade à superfície do material. Tais características abrem uma possibilidade para seu uso em sistemas de armazenamento reversível (Alekseeva et al., 2020a). Além de ampliar a área superficial, os grupos funcionais aumentam o espaçamento entre as camadas e alteram a densidade eletrônica do material, melhorando sua capacidade de atrair hidrogênio por adsorção (Jain; Kandasubramanian, 2020). Essa interação controlada de adsorção do hidrogênio é o grande trunfo para as pesquisas nesta área.

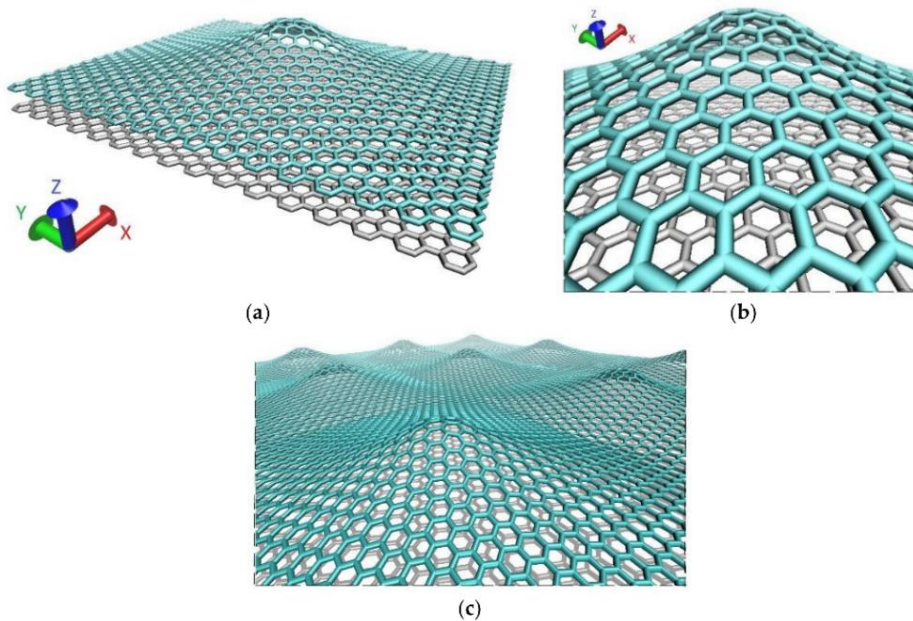
O armazenamento de hidrogênio em materiais porosos pode ocorrer de duas formas diferentes: a adsorção física (fisissorção), geralmente envolvendo hidrogênio na forma molecular, e a quimissorção, que ocorre quando o hidrogênio está na forma atômica (Wenfeng et al., 2024).

A fisissorção ou também chamada de adsorção física, é o processo em que moléculas se aderem a uma superfície por forças de van der Waals, é um fenômeno reversível e não altera a natureza química das substâncias envolvidas (Nechaev; Alexeeva; Öchsner, 2009). A energia de adsorção é baixa, por consequência do tipo de ligações presentes nesta interação, e a eficiência do armazenamento de hidrogênio aumenta com a área superficial do material (Daulbayev et al., 2022). O grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido são materiais que além de suas propriedades únicas, também apresentam em sua estrutura um defeito comum entre os materiais, os poros. É essa porosidade que permite o armazenamento de moléculas de hidrogênio nas vacâncias do material (Cui et al., 2020).

Uma das estruturas que apresenta um grande potencial para esta aplicação é o GR com *nanoblister*s. Esta estrutura possui uma camada de GR com ilhas pequenas, consideradas como defeitos estruturais, nas quais pode ocorrer um acúmulo de gás. Estas estruturas podem ser utilizadas em sistemas de armazenamento e transporte de hidrogênio. Em Alekseeva et al., 2020 amostras de GR com *nanoblister*s foram submetidas a exposição de hidrogênio atômico. Isso resultou na formação de aglomerados na superfície das amostras, nos quais a presença de hidrogênio molecular foi identificada por meio de diversas análises. Dessa forma, foi considerado o preenchimento das pequenas ilhas na estrutura com hidrogênio para garantir sua capacidade de conservação. Slepchenkov; Barkov; Glukhova, (2018), modelaram uma estrutura com *nanoblister*s usando simulações atômicas, reforçando os estudos sobre como essas formações influenciam a adsorção de hidrogênio.

Na Figura 4, é possível observar o modelo atômico construído pelos pesquisadores, composto por um plano bidimensional nas direções X e Y, com dimensões de 5,5 x 6,6 nm, respectivamente. A região convexa ao centro da estrutura apresenta altura de 0,9 nm. O substrato está representado em cinza, enquanto a folha de grafeno aparece em azul. Esse tipo de simulação é comum em estudos sobre estruturas de carbono, pois permite investigar como defeitos influenciam a adsorção de gás (Skowron et al., 2015).

**Figura 4** – Modelo atômico de nanofolhas de grafeno: (a) célula; (b) a ponta da nanofolha; (c) visão geral da superfície da nanofolha.



Fonte: (Slepchenkov; Barkov; Glukhova, 2018) .

Clique ou toque aqui para inserir o texto.

Além da fisissorção, há também a quimissorção, que estabelece uma ligação química covalente, entre os átomos de hidrogênio e o GR. Em decorrência, os átomos de carbono passam da hibridização  $sp^2$  para  $sp^3$ . A quimissorção necessita da dissociação das moléculas de hidrogênio em sua forma atômica (Sotsky et al., 2024). Neste efeito, o  $H_2$  é dissociado em átomos com a presença de um catalisador, para se iniciar o processo de difusão do hidrogênio por toda a superfície do material (Schaefer et al., 2016).

Devido o envolvimento do catalisador, a quimissorção de hidrogênio em materiais de GR necessita da inserção de átomos como os metais, particularmente metais de transição (Nayyar et al., 2020). A dopagem é utilizada por três principais motivos: o GR possui facilidade em aderir novos átomos com maior facilidade; carregar átomos individuais de metais mais leves para melhorar a densidade geral do armazenamento; e estabelecer uma interação entre o suporte e os átomos de metais leves, de modo que as moléculas de hidrogênio possam ter energia de adsorção tanto em adsorção física quanto em quimissorção (Camiola et al., 2015).

Gao et al., (2024) propõem a dopagem do GR com lítio, porque este é o elemento metálico mais leve da tabela periódica, possui uma baixa energia coesiva (1,6 eV) com o substrato e energia de ligação apropriada entre átomos individuais de lítio e moléculas de hidrogênio. Seguindo a mesma ideia, outros estudos também buscam avaliar

a inserção de átomos de boro, para investigar sua reatividade com essas moléculas e possibilitar melhorias no armazenamento (Nayyar et al., 2020). Em ambos os estudos, eles conseguiram observar um aumento na taxa de adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície dos materiais, mas ainda não atingiram o padrão de armazenamento de hidrogênio de 6,5% em peso definido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE).

Apesar dos avanços, o uso do grafeno (GR) no armazenamento de hidrogênio ainda precisa superar alguns desafios, mas continua sendo uma opção promissora para um futuro da energia mais limpa.

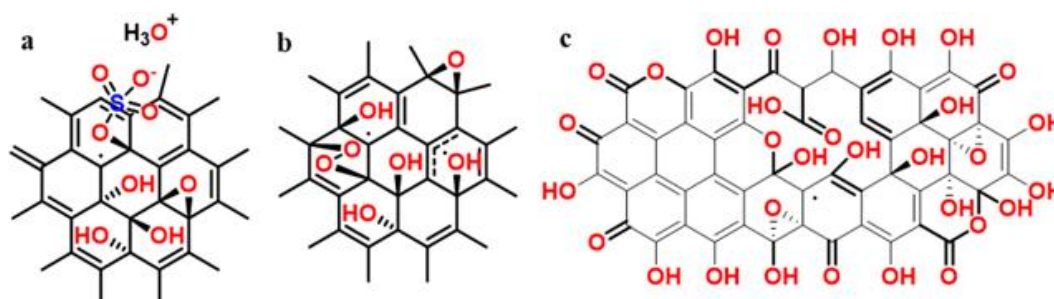
### 2.3 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

A maioria das sínteses de grafeno são processos químicos que possuem uma característica em comum, a oxidação. A oxidação é uma reação química caracterizada pela perda de elétrons por um átomo, molécula ou íon, resultando no aumento do seu número de oxidação (Farooq et al., 2024). Nas sínteses de GR, esse mecanismo químico provoca no material muitos defeitos, como impurezas, desorganização estrutural e até buracos na rede atômica. Por consequência destes defeitos, as propriedades do material produzido também são afetadas e possibilitam uma gama de aplicações diferentes (Silva et al., 2024).

O óxido de grafeno (GO), também chamado de “ácido grafítico” por Hummers (Hummers; Offeman, 1958), é o mais conhecido dentre os materiais resultantes. Ele também é um material bidimensional que mantém muitas das características únicas do grafeno (GR), mas com propriedades adicionais proporcionadas pela presença dos grupos funcionais oxigenados presentes em sua estrutura. Durante a oxidação, grupos funcionais como hidroxilas, grupos carboxílicos, cetonas e aldeídos são incorporados nas bordas da cadeia carbônica, formando o GO (Nishina; Eigler, 2020). Esses grupos funcionais contendo oxigênio conferem ao GO uma excelente dispersibilidade em vários solventes (Paredes et al., 2008).

A Figura 5 ilustra diferentes formas de representar a estrutura do óxido de grafeno (GO).

**Figura 5** - Figura esquemática da fórmula estrutural do óxido de grafeno.



Fonte: Li L., et al., 2020.

Como pode ser observado na Figura 5, o modelo (a), mais simplificado, omite defeitos estruturais e os grupos funcionais presentes nas bordas da folha de GO. Já o modelo (b) introduz elementos reativos, como radicais livres e grupos endoperóxidos (ligações O-O em ponte), sugerindo regiões de maior reatividade química. Por fim, o modelo (c), apresenta uma visão mais detalhada, incluindo estruturas como hidroxilas, grupos epóxi e outros grupos funcionais que aparecem em regiões de defeito da estrutura. A compreensão dessas variações estruturais é fundamental para correlacionar a morfologia de GO com suas propriedades e aplicações.

O GO se destaca pela facilidade de ser modificado e incorporado a diferentes estruturas. Graças à presença de grupos oxigenados em sua superfície, ele pode interagir com outros materiais e formar compósitos com uma variedade de formas, como filmes condutores, membranas de separação, fibras resistentes e até aerogéis. Essas formas são possíveis devido às interações intermoleculares, como forças van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, que garantem estabilidade às estruturas formadas (Chen et al., 2020). Além disso, a funcionalização com esses grupos oxigenados não apenas melhora a dispersão do material em solventes, mas também aumenta sua reatividade química, o que amplia ainda mais suas possibilidades de aplicação (Chen; Qiu; Cheng, 2020).

A obtenção do GO é, em geral, realizada por meio de esfoliação do grafite (Park; Ruoff, 2009). A primeira tentativa de sintetizar GO foi realizada por Brodie em 1859. Com o tempo, surgiram novas rotas mais eficazes, como as de Staudenmaier e Hummers, que se tornaram amplamente utilizadas (Brodie Benjamin C, 1859). Esses métodos, embora

clássicos, continuam sendo referência para o desenvolvimento de variações mais eficientes e seguras. A evolução dessas rotas, mostra como a busca por um processo ideal de oxidação e separação das camadas ainda está em andamento.

Apesar de serem amplamente utilizados, os métodos tradicionais de oxidação apresentam sérias limitações. Além do tempo prolongado necessário para a reação, esses processos liberam subprodutos perigosos, como os gases  $\text{NO}_x$  e  $\text{ClO}_2$ , prejudiciais tanto ao meio ambiente quanto à segurança do processo. O método de Hummers, por exemplo, envolve o uso de reagentes perigosos como o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), que pode gerar o instável  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  e comprometer a integridade estrutural do material obtido (Pei et al., 2018)(Abdelkader et al., 2015). Além disso, após a síntese, é necessário realizar etapas de purificação para remover resíduos ácidos e contaminantes metálicos (íons), o que aumenta ainda mais a complexidade do processo.

Comparativamente ao grafeno (GR), o óxido de grafeno (GO) ainda é pouco explorado no desenvolvimento de rotas de síntese alternativas (Fang; Lin; Hu, 2019). Nos últimos anos, novas abordagens são investigadas, como a esfoliação eletroquímica (EE) do grafite e técnicas mecânicas como a moagem de bolas (Chen et al., 2019).

A EE mostra uma alternativa promissora para a síntese de GO. Diferente dos métodos tradicionais, ela dispensa o uso de agentes oxidantes fortes, o que reduz os riscos associados e diminui significativamente a produção de resíduos tóxicos. Outro ponto positivo é a possibilidade de ajustar parâmetros como tensão, corrente e composição do eletrólito, tornando o processo mais controlável e versátil (Edward et al., 2021).

Neste trabalho, a atenção está voltada especialmente para a influência da composição do eletrólito no processo de oxidação. Para isso, foi utilizado ácido nítrico em diferentes concentrações como eletrólito, com o objetivo de verificar sua influência na formação do GO.

### 2.3.1 Aplicações Óxido de Grafeno

A versatilidade do GO chama atenção de pesquisadores e engenheiros, especialmente por suas aplicações em áreas estratégicas como purificação de água, energia e construção civil. Atualmente, o GO é explorado em materiais como: membranas de filtração para purificação de água e separação seletiva de substâncias, dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, e aplicações biomédicas, como sensores e sistema de liberação controlada de medicamentos. Isso mostra como o

material pode contribuir com tecnologias mais sustentáveis e até mesmo com aplicações na área da saúde.

A escassez de água potável é um desafio global que afeta bilhões de pessoas, principalmente em regiões com poucos recursos. Atualmente, a população mundial ultrapassa 8 bilhões de pessoas, sendo que mais de 1 bilhão ainda enfrenta escassez de água limpa, especialmente em regiões geograficamente desfavorecidas. Diante deste cenário, o acesso à água potável tornou-se uma das principais demandas globais, exigindo o desenvolvimento de tecnologias capazes de remover impurezas e contaminantes de forma eficiente. Neste contexto, as membranas de filtração para purificação de água por osmose reversa ou direta mostra soluções bastante promissoras. O uso de óxido de grafeno nesse tipo de membrana chama atenção por conta da sua estrutura fina e flexível, que alia resistência mecânica e boa interação química com a água (Mohammed, 2022).

A filtração ocorre por meio dos poros da membrana, seja pela distância interlamelar entre as folhas de GR ou pelas interações eletrostáticas. Para que a água consiga atravessar esses poros, eles precisam ter um espaçamento entre 0,3 e 0,7 nanômetros, considerando que o diâmetro da molécula de água é de aproximadamente 0,27 nm. No estudo de Romaniak et al., 2020, foi desenvolvida uma membrana compósita utilizando o GR como matriz, revestido com uma camada de GO e hidrazina. O óxido de grafeno foi aplicado para cobrir os defeitos estruturais do grafeno, criando uma barreira mais eficiente contra a passagem de íons. Enquanto a hidrazina, teve o papel de reforçar a vedação, reduzindo os riscos de degradação ao longo do processo. Por sua vez, Wu et al., 2020 apresenta em sua pesquisa diferentes tipos de membranas à base de GO, incluindo membranas puramente formadas por GO e em compósitos. Os autores as classificam em três categorias conforme seu processamento: membranas lamelar de osmose direta, membranas combinadas e membrana de osmose direta com superfície modificadas com GO.

Os supercapacitores são destacados como alternativas eficientes de armazenamento de energia para dispositivos eletrônicos modernos, principalmente por sua capacidade de fornecer alta densidade de potência, operar com rapidez nos processos de carga e descarga e apresentar um longo ciclo de vida útil. No entanto, quando os materiais utilizados nos eletrodos possuem condutividade limitada, o transporte de íons fica comprometido, dificultando o funcionamento em velocidades mais altas e reduzindo a durabilidade do dispositivo. Nesse sentido, avanços significativos são alcançados por meio

da engenharia e otimização dos materiais dos eletrodos (Sriram et al., 2024). Entre os diversos nanomateriais explorados, o GO se destaca como um candidato promissor para a fabricação de supercapacitores, em razão de suas propriedades físico-químicas vantajosas. O GO combina excelente resistência mecânica, grande área superficial e boa condutividade elétrica, características que favorecem o armazenamento e a liberação eficiente de cargas elétricas. Para melhorar ainda mais o desempenho, Gorshkov et al., (2021) desenvolve compósitos com GO que aumentam a durabilidade, a condutividade e a eficiência em geral.

Nos últimos anos, pesquisadores também passaram a explorar o uso de GO em compósitos cimentícios, com ótimos resultados. Embora esta aplicação não apresente um custo-benefício viável, desde que a rota de síntese seja facilitada pode se tornar uma proposta interessante. Principalmente por sua capacidade de melhorar significativamente o desempenho mecânico e estrutural das argamassas. Mesmo em concentrações reduzidas, como 0,04% e 0,01% em massa, a introdução de GO não altera de forma significativa as propriedades físicas da argamassa, mas contribui de maneira relevante para o aumento da resistência à compressão e tração (Corso et al., 2020). Isso acontece, principalmente, por causa da forma como o material interage com os componentes do cimento em nível químico e morfológico. A presença de grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, carboxilas e carbonilas, localizados tanto nas bordas quanto no plano basal do GO, interage com íons do cimento e moléculas de água, favorecendo o processo de hidratação. Além disso, as folhas lamelares do GO funcionam como núcleos de crescimento para cristais de hidratação. Os cristais regulam a nucleação e promovem a formação de estruturas cristalinas em formas organizadas. Como exemplo dessas formas organizadas, o autor apresenta a morfologia em flor, que está associada ao aumento da resistência mecânica. Do ponto de vista estrutural, sua forma bidimensional permite que as folhas atuem como barreiras de deflexão e canais de redistribuição de tensões, o que dificulta a iniciação e propagação de trincas (Rocha et al., 2021). Como resultado, a argamassa ganha uma estrutura mais compacta, resistente e durável.

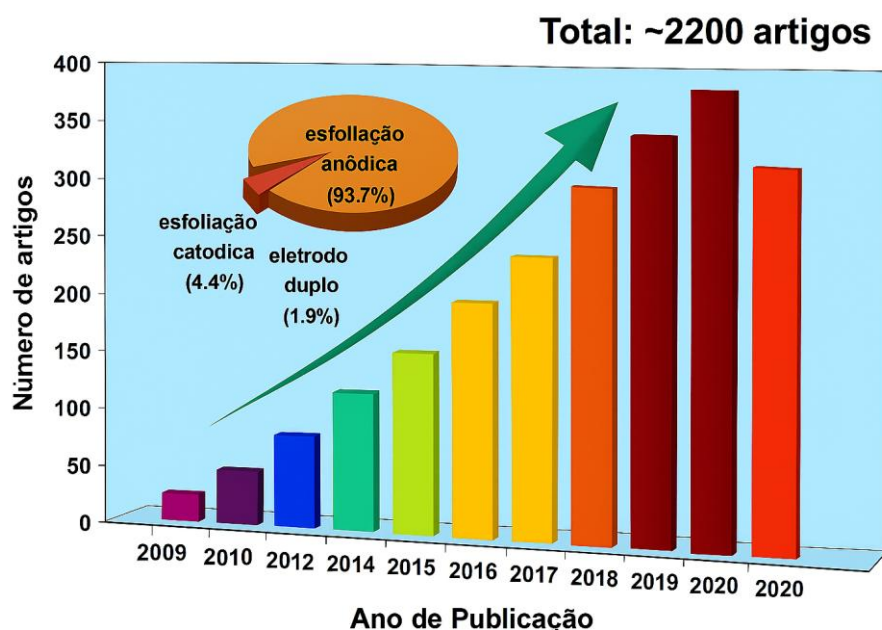
Todos esses exemplos reforçam o quanto o óxido de grafeno pode ser útil em diferentes frentes, oferecendo soluções mais eficazes e versáteis.

## 2.4 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA

Com a busca cada vez maior por métodos mais sustentáveis e acessíveis na obtenção de materiais 2D, novas alternativas são desenvolvidas dentro da ciência dos materiais. Entre elas, a esfoliação eletroquímica (EE) surge como uma proposta interessante, principalmente por ser mais simples de executar, menos agressiva ao meio ambiente e com potencial para produções em maior escala quando comparadas às técnicas tradicionais baseadas em oxidação química. Segundo Park et al., (2021), esse método se destaca justamente por oferecer um equilíbrio entre a qualidade do grafeno obtido e simplicidade operacional, tornando-o uma opção viável para produções em maior escala. Em consonância, Ejigu et al., (2018) também destacam EE como alternativa bastante acessível, tanto pelos materiais utilizados quanto pela simplicidade dos procedimentos envolvidos, sendo eficaz na obtenção de GR de poucas camadas.

A Figura 6, são mostrados dois gráficos com dados obtidos de estudos publicados sobre a esfoliação eletroquímica do grafite. O primeiro, em barras, traz um panorama da quantidade de publicações entre 2009 e 2020, totalizando aproximadamente 2200 publicações, revelando uma tendência de crescimento no número de trabalhos, reflexo do aumento do interesse pelo tema. Já o gráfico de pizza evidencia o tipo de esfoliação mais recorrente das pesquisas, com destaque para a anódica, mais usada que a catódica ou a de eletrodo duplo.

**Figura 6** - Dados estatísticos de publicações sobre esfoliação eletroquímica do grafite nas últimas décadas.



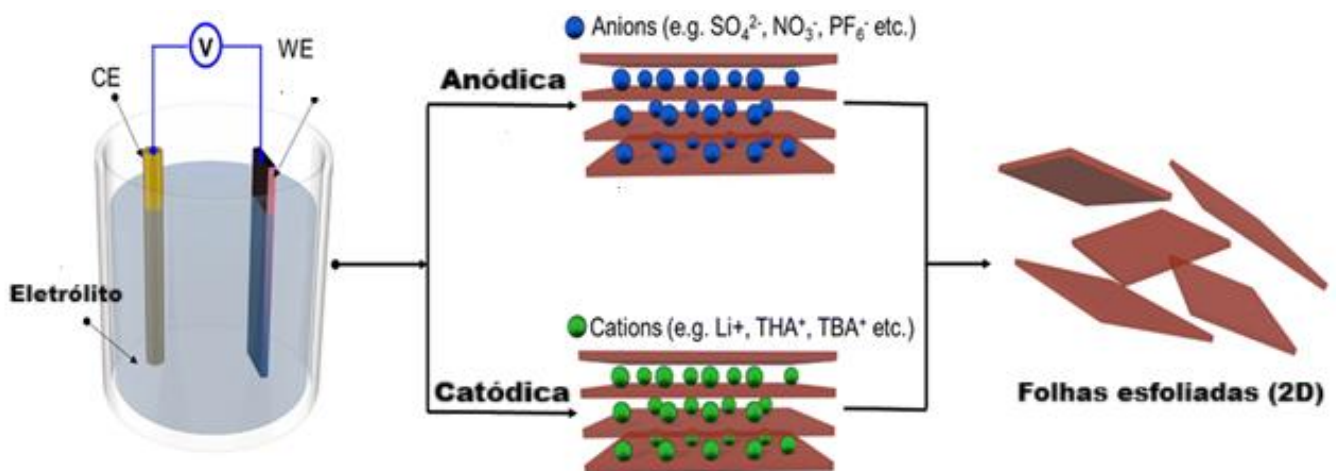
Fonte: Adaptada de Li et al., (2022)

Essas vantagens tornam a EE uma alternativa interessante tanto em escala laboratorial quanto para futuras aplicações industriais. A simplicidade do método, aliada ao uso de eletrólitos acessíveis e à menor necessidade de agentes químicos agressivos, reforça seu caráter sustentável. Por isso, compreender melhor os princípios por trás dessa técnica e os fatores que influenciam a qualidade do grafeno produzido torna-se essencial.

O princípio da esfoliação consiste em expandir as camadas do grafite com a inserção de íons ou moléculas entre elas. Esse processo facilita a separação das folhas e permite sua dispersão em meio líquido, o que é essencial para obter estes nanomateriais bidimensionais (Zhao; Casiraghi; Parvez, 2024).

A EE é realizada por meio do contato direto entre o material em camadas e a fonte de energia elétrica. Esse processo ocorre dentro de uma célula eletroquímica composta por três elementos principais: os eletrodos (eletrodo de trabalho e contraeletrodo), o eletrólito líquido e a fonte de tensão. Ao se aplicar uma diferença de potencial adequada entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, íons positivos (cátions) ou negativos (ânions), são inseridos nos espaços interlamelares do material. Esse processo provoca a expansão da estrutura e, conseqüentemente, a delaminação do material bidimensional, formando camadas finas dispersas em suspensão (Liu et al., 2023). A polaridade do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho também influencia no procedimento. Essa técnica pode ser visualizada na Figura 7.

**Figura 7** - Representação esquemática de uma célula eletroquímica padrão, destacando processos de intercalação iônica no ânodo e no cátodo.



Fonte: Adaptada de Zhao; Casiraghi; Parvez, (2024)

A escolha do eletrólito varia conforme o protocolo experimental adotado, podendo conter íons positivos ou negativos. Cada tipo de íon influencia diretamente o comportamento do sistema e o tipo de esfoliação obtido. Dentre os ânions mais comumente empregados, destacam-se o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), trifluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), entre outros, como ilustrado na Figura 7. Em relação aos cátions, são frequentemente utilizados íons alcalinos, tais como o lítio ( $\text{Li}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ) (Aghamohammadi; Eslami-Farsani, 2020)

O contraeletrodo, por sua vez, pode ser confeccionado a partir de fios ou placas metálicas, sendo a platina um dos materiais mais empregados devido à sua elevada resistência à corrosão. Alternativamente, o carbono também pode ser utilizado como contraeletrodo, uma vez que apresenta estabilidade satisfatória ao ambiente eletroquímico.

Já o eletrodo de trabalho é constituído pelo material em camadas a granel e pode apresentar diferentes morfologias, tais como haste, folha, floco ou placa. O tipo de espécie intercalante (seja ânion ou um cátion) em conjunto com a polaridade aplicada ao eletrodo de trabalho, determinará sua função como ânodo ou cátodo. Essa condição, por sua vez, é o que define se o processo de esfoliação será classificado como anódico ou catódico.

A classificação da EE como anódica ou catódica depende da polaridade atribuída ao eletrodo de trabalho durante o processo. Quando o eletrodo de trabalho é polarizado positivamente, atuando como ânodo, ele atrai ânions presentes no eletrólito, caracterizando uma esfoliação anódica. Por outro lado, quando o eletrodo assume carga negativa, funcionando como cátodo, ele atrai cátions da solução, resultando em uma esfoliação catódica.

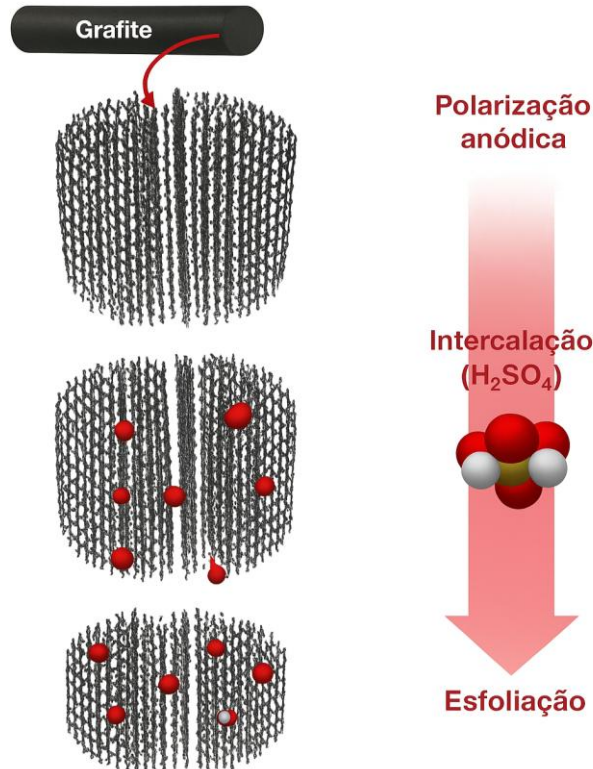
Durante a aplicação da corrente elétrica, o fluxo de elétrons se desloca do polo negativo (cátodo) para o polo positivo (ânodo), fazendo com que o ânodo — por possuir carga positiva — atraia espécimes carregadas negativamente (ânions), enquanto o cátodo — por sua vez, com carga negativa — atraia espécies carregadas positivamente (cátions). Assim, a natureza da EE está diretamente relacionada ao papel exercido pelo eletrodo de trabalho na célula eletroquímica.

De modo geral, a esfoliação anódica é conduzida em meio aquoso, enquanto a esfoliação catódica é preferencialmente realizada em eletrólitos não aquosos, os quais contém solventes orgânicos como N-metil-2pirrolidona (NPM), carbonato de

propileno, carbonato de dimetila e dimetilformamida (Zhang; Xu; Liu, 2021). De acordo Li et al., (2022), o gráfico apresentado na Figura 6 ilustra que a esfoliação anódica é mais amplamente utilizada, especialmente devido à presença de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) gerados pela oxidação da água no ânodo. Esses íons interagem de forma mais intensa com a estrutura do grafeno, promovendo a ruptura da rede  $\text{sp}^2$  e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do processo de esfoliação.

Durante o processo de esfoliação eletroquímica do GR, a introdução de íons ou moléculas volumosas entre as camadas do grafite aumenta o espaçamento entre elas. Esse aumento promove a separação das camadas devido a ruptura das interações de Van Der Waals que as mantém unidas. Como resultado, ocorre a delaminação do material, possibilitando a obtenção de GR, geralmente em forma de poucas camadas (Gutiérrez-Pineda et al., 2023).

**Figura 8** - Esquema da esfoliação eletroquímica do grafite via intercalação de íons provenientes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado como eletrólito.



Fonte: Adaptada de Pineda, E. *et al.*, (2023).

Na ilustração apresentada, observa-se inicialmente o grafite antes do processo de esfoliação anódica. Com aplicação deste método, ocorre a inserção de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), oriundos da solução eletrolítica utilizada como eletrólito, entre as camadas do material. Essa intercalação promove a separação e conseqüentemente ruptura das camadas do grafite, resultando na formação de folhas de GR com estrutura bidimensional.

Com isso, a EE se apresenta como uma técnica viável para a produção de grafeno e seus derivados, unindo simplicidade, controle e menor impacto ambiental, o que explica seu crescimento nas pesquisas atuais.

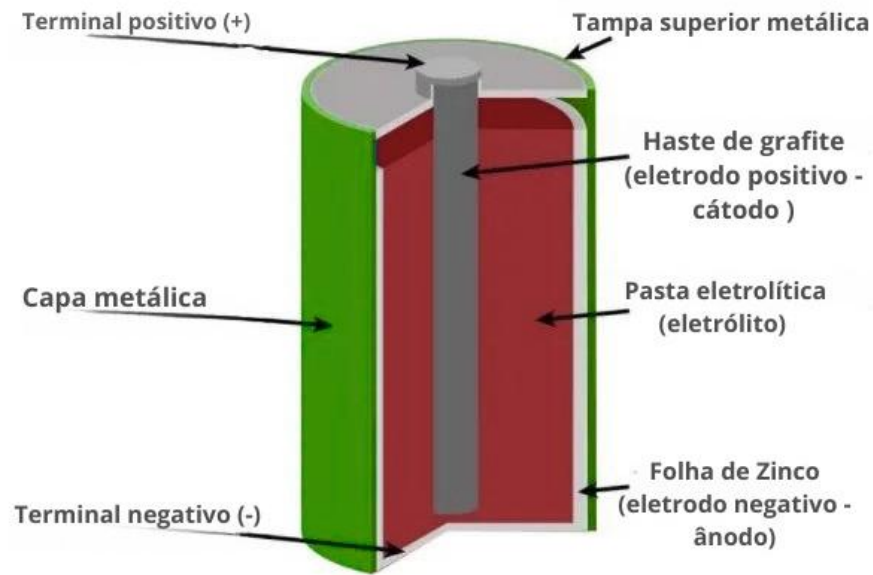
### 3 METODOLOGIA

Este trabalho teve como base a síntese de óxido de grafeno por meio da esfoliação eletroquímica. Neste processo, foi utilizado ácido nítrico como eletrólito, variando-se sua concentração. Após a esfoliação, as amostras foram submetidas ao processo de secagem e, posteriormente, a diferentes técnicas de caracterização, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com aqueles esperados para materiais à base de grafeno.

#### 3.1 EXTRAÇÃO E LIMPEZA DAS HASTES DE GRAFITE

Neste trabalho a esfoliação eletroquímica foi realizada nas hastes de grafite que foram retiradas de pilhas já utilizadas e devidamente descarregadas quando necessário. Antes de iniciar este procedimento, foi medido a diferença de potencial elétrico (tensão) entre os polos das pilhas com um voltímetro, para verificar se realmente estavam descarregadas. O primeiro passo foi a extração cuidadosa das hastes de grafite a partir da desmontagem de pilhas comuns do tipo AA (1,5 V). Para isso, foram retiradas as tampas localizadas na parte superior e inferior, a capa metálica da pilha com a ajuda de alicate e um cutter, e uma capa isolante contida após a capa metálica. É necessário fazer um corte na parte superior da pilha com o cutter para que seja possível remover a haste. A remoção deve ser feita lentamente, tomando muito cuidado com a força aplicada uma vez que, pode ocorrer a fratura da haste caso essa força seja excedente. A haste foi removida com o auxílio do alicate e colocada cuidadosamente na bancada. Com a finalidade de eliminar o excesso da pasta eletrolítica, as hastes são limpas e polidas (polimento mecânico) com uma espátula, uma lixa de baixa granulometria e água ultrapura removendo qualquer resíduo grosseiro da superfície do grafite. O atrito entre a espátula e o eletrodo juntamente com a lavagem proporciona a retirada destes resíduos grosseiros indesejáveis e elimina o restante de pasta eletrolítica, buscando a permanência apenas de carbono (C) e oxigênio (O). A presença de oxigênio é relevante nestas superfícies, pois pode atuar como um indicador do grau de oxidação do material trabalhado, necessário para as próximas etapas de reação eletroquímica (Herrera, M. et al., 2024). Os componentes retirados das pilhas mencionados, são apresentados na Figura 9.

**Figura 9** – Representação dos componentes constituintes de uma pilha comum.

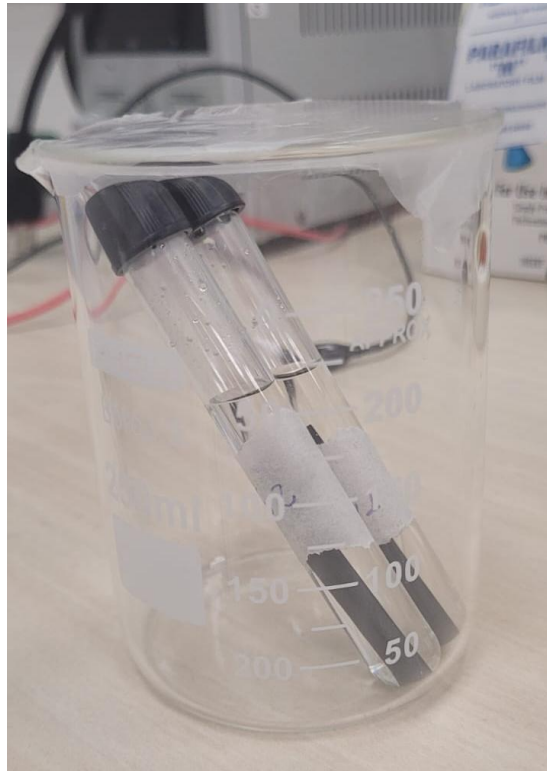


Fonte: Adaptada pelo autor, 2025.

### 3.2 PRÉ TRATAMENTO

Em todas as hastes obtidas a partir das pilhas comuns do tipo AA (1,5V) foi efetuado um pré-tratamento. O pré-tratamento tem como finalidade preparar a amostra para etapa de reação, promovendo maior homogeneidade e minimizando interferências. O objetivo é aumentar a precisão das análises subsequentes e obter resultados mais representativos da composição real do material. Com este objetivo, foi utilizado o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) que proporciona essa limpeza. Os dois eletrodos são colocados em dois tubos de ensaio (cada um com sua respectiva haste) juntamente com 5 mL de ácido nítrico (com pureza de 65%) pipetado em cada um. Os tubos são fechados e mantidos na posição vertical com a ajuda de um becker de apoio para mantê-los na posição indicada. É necessário conservar os tubos em um ambiente isolado da luz excessiva e a duração de todo o pré-tratamento foi de 24 h.

**Figura 10** – Foto das hastas de grafite em pré tratamento.



Fonte: Autor, 2025.

### 3.3 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA E SECAGEM

Para facilitar e organizar o procedimento e seu entendimento, as etapas da metodologia aplicada são apresentadas no esquema a seguir.

**Figura 11** - Representação esquemática das etapas aplicadas no processo de esfoliação eletroquímica do experimento.



Fonte: Autor, 2025.

A separação das folhas de grafeno do grafite foi realizada pelo método de esfoliação eletroquímica. Após o pré-tratamento, os grafites são utilizados como ânodo e cátodo de uma célula eletroquímica. O meio eletrólito empregado na esfoliação foi 50 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com pureza de 65% e concentração variável de acordo com cada amostra.

Amostra 1: eletrólito formado por ácido nítrico com 65% de pureza e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;

Amostra 2: eletrólito formado por ácido nítrico com 65% de pureza e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;

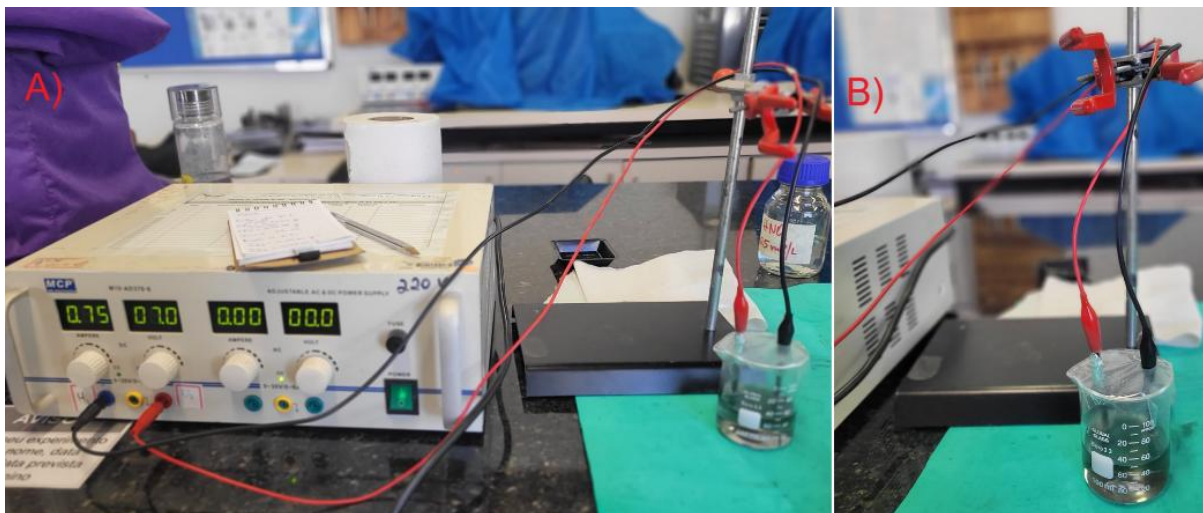
Amostra 3: eletrólito formado por ácido nítrico com 65% de pureza e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;

A escolha das concentrações da amostra foi baseada em mater a a concentração menor que  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , para que o ácido não comprometa os componentes do processo. Em seguida, cada haste foi conectada a fonte de alimentação CA/CC (corrente alternada/corrente contínua) com garras jacarés plugados tanto no cátodo quanto no ânodo. As garras jacarés foram revestidos com fita veda rosca para que não ocorra oxidação no objeto. O becker, recipiente onde ocorrerá o processo de esfoliação, foi hermeticamente fechado com um filme plástico para evitar espirros da solução. São inseridas as hastes no aparato fazendo um pequeno furo para cada uma no filme plástico. Aplicou-se uma diferença de potencial  $7,0 \text{ V CC}$  (corrente contínua) na parte superior dos eletrodos por 60 min. Durante o processo, o grafite foi ajustado gradualmente na solução para não romper

a haste, de forma a não deixar toda a haste submersa no eletrólito.

A Figura 12 mostra o sistema da célula eletroquímica montado. Observa-se o becker contendo a solução eletrolítica e suas duas hastes de grafite na função de eletrodos (cátodo e ânodo). Os eletrodos estão conectados à fonte de alimentação de modelo M10-AD370-6, da marca MCP *Lab Eletronics*. É preciso atenção para que eles não se encostem, evitando qualquer curto-circuito no aparato. A variação da corrente fornecida pela fonte de energia também exige cuidado. Para manter a mesma diferença de potencial, DDP durante todo o processo é necessário cautela ao regular o aparelho ao longo tempo, sempre observando e ajustando quando necessário.

**Figura 12**– Foto do sistema da célula eletrolítica (a) completo e (b) aparato do becker contendo eletrólitos.



Fonte: Autor, 2025.

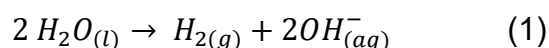
A Figura 13 apresenta a fonte de alimentação utilizada na EE. A DDP aplicada foi de 7,0 V e foi mantida ao longo do processo manualmente no equipamento.

**Figura 13** – Foto da fonte de alimentação utilizada.



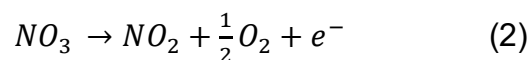
Fonte: Autor, 2025.

Neste trabalho, a EE se inicia no experimento com a passagem da corrente elétrica pela célula eletroquímica. A princípio, ocorre a redução da água ( $H_2O$ ), produzindo íons de hidroxila ( $OH^-$ ) e gás hidrogênio ( $H_2$ ) como na equação (1).



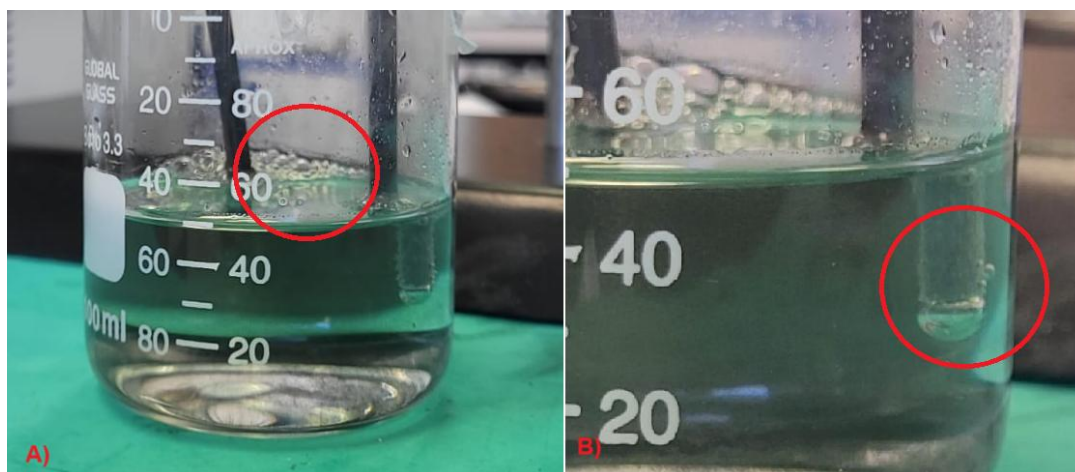
A liberação de gás hidrogênio pode ser observada pela formação de bolhas ao redor do eletrodo e na superfície da solução.

Além da redução da água, outra reação também pode ocorrer envolvendo o ânion  $NO_3^-$ , obedecendo a seguinte equação:



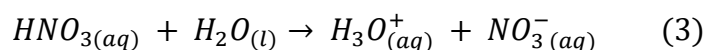
Desta maneira, a formação de bolhas de gás pode ser proveniente tanto da equação (1) de gás  $H_{2(g)}$  ou da formação de  $O_2$  da equação (2).

**Figura 14** - Bolhas de gás Hidrogênio ou Oxigênio A) acima da solução e B) no eletrodo.



Fonte: Autoral.

Paralelamente, ocorre a ionização do ácido nítrico ( $HNO_3$ ) presente no eletrólito, conforme representado na equação (3) (Finlayson-Pitts et al., 2003).



Por sua vez, os íons de hidroxila, derivados da equação (1), desempenham o papel de agentes nucleofílicos, atacando as extremidades da haste de grafite. Esse ataque provoca oxidações localizadas, que comprometem a estrutura nessa região. Como consequência, ocorre uma despolarização significativa e uma expansão interlamelar do grafite, permitindo a inserção de moléculas volumosas presentes no eletrólito, favorecendo uma interação mais eficiente entre os componentes. Os íons  $NO_3^-$  contidos no eletrólito conforme descrito na equação (3), penetram nas camadas do grafite, promovendo a quebra das ligações de Van der Waals e, conseqüentemente, a separação das folhas (Jiříčková et al., 2022). Com isso, a esfoliação eletroquímica passa a ocorrer de forma efetiva nas hastes de grafite.

Na Figura 15, é possível observar a variação de coloração da solução desde o início do processo de EE até o intervalo de 30 min. Com o decorrer do tempo, nota-se que a solução adquire uma tonalidade significativamente mais escura em comparação à sua coloração inicial, o que se deve à dispersão dos fragmentos esfoliados ao longo de toda a matriz líquida.

**Figura 15** - A) Início da esfoliação e B) Após 30 minutos de esfoliação.



Fonte: Autoral.

Finalizada a esfoliação eletroquímica, a solução restante contendo as partículas esfoliadas (Figura 16) foi encaminhada para a etapa posterior de separação. A separação dos componentes da amostra foi realizada com base em suas densidades, utilizando uma centrífuga modelo 80-2B marca *Daiki* para acelerar a sedimentação.

**Figura 16**– Foto do material obtido após a esfoliação.



Fonte: Autor, 2025.

A Figura 17 demonstra outro equipamento utilizado, a centrífuga responsável pela separação do material obtido da Figura anterior.

**Figura 17** – Foto da centrífuga utilizada.

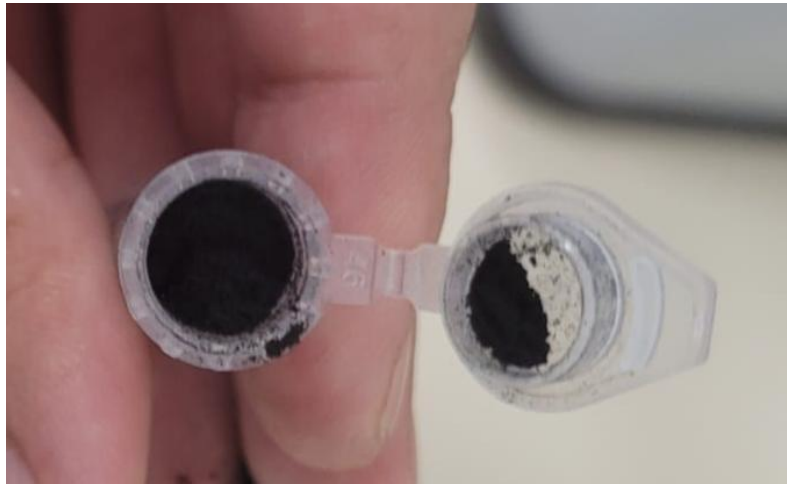


Fonte: Autor, 2025.

Foram realizados dois ciclos de centrifugação de 30 min cada, com rotação de 4000 rpm. Após o primeiro ciclo, a fase líquida do material foi cuidadosamente retirada com o auxílio de uma pipeta, e em seguida foram adicionados 8 mL de água ultrapura ao tubo de ensaio. A nova mistura foi então submetida ao segundo ciclo no equipamento. Por fim, o material obtido foi lavado novamente com água ultrapura até alcançar pH neutro, sendo esse parâmetro verificado com o uso de papel tornassol.

Para finalizar, o material resultante da fase de separação e lavagem foi colocado em uma placa de Petri e submetido ao procedimento de secagem em uma estufa modelo 400-5ND marca *Ethik Technology*. O período de secagem foi de 48 h para todas as amostras. Em seguida, foi retirado o material obtido em forma de pó com a ajuda de uma espátula e colocado em um eppendorf para ser pesado e analisado. Este material é apresentado na Figura 18.

**Figura 18** - Material em pó após a etapa de secagem a 70°Celsius.



Fonte: Autoral.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES

A caracterização dos materiais obtidos é essencial para compreender as alterações estruturais e químicas decorrentes do processo de síntese. No caso do grafeno e de seus derivados, as técnicas são a difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem observar informações como a organização das camadas e a morfologia superficial. Além disso, a espectroscopia no infravermelho (FTIR) também contribui na identificação de grupos funcionais oxigenados introduzidos durante o processo de oxidação.

#### 3.4.1 Fundamentos de Difração de Raio-X

A difração de raio X é uma técnica baseada na difração de radiação eletromagnética, utilizada em materiais com estrutura cristalina organizada. Ao incidir sobre um material cristalino, os raios X interagem com os planos atômicos do material, obedecendo à condição de Bragg, descrita pela equação:

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

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre os planos cristalinos,  $\theta$  é o ângulo de incidência e  $n$  é um número inteiro correspondente à ordem de difração. A partir da posição e da intensidade dos picos obtidos, é possível determinar parâmetros estruturais como espaçamento interplanar, grau de cristalinidade e identificação de fases presentes no material (Cullity; Stock, 2001).

No contexto de nanomateriais à base de carbono, como o grafeno e o óxido de grafeno, a técnica de DRX é essencial para acompanhar alterações estruturais resultantes de processos de oxidação, redução ou esfoliação (Horlu et al., 2024).

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X multiuso *Empyrean*, da marca *Malvern PANalytical*, equipado com um cátodo de cobre ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ), localizado no laboratório da Universidade da Integração Latino-Americana (UNILA), em Foz do Iguaçu. Os dados foram coletados no intervalo de  $10^\circ$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ).

### 3.4.2 Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A FTIR é uma técnica usada para identificar os grupos funcionais presentes na amostra com base na absorção de radiação infravermelha. Essa radiação provoca vibrações características nas ligações químicas da amostra, gerando um espectro com bandas específicas para cada tipo de grupo funcional. Como resultado, o espectro permite a identificação de ligações químicas e grupos funcionais do material (Brusko et al., 2024).

Em materiais à base de carbono, a FTIR é utilizada para identificar grupos oxigenados incorporados à estrutura do material, como hidroxilas (-OH), epóxidos (C-O-C), carbonilas (C=O) e carboxilas (COOH). A presença ou ausência dessas bandas características no espectro FTIR permite observar o grau de oxidação da amostra (Alkhouzaam; Qiblawey; Khraisheh, 2021).

As análises de FTIR foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um espectrofotômetro no infravermelho de modelo *FRONTIER MIR+ SP10 STD* (*Perkin Elmer*). Os espectros foram obtidos na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.3 Princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersa.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para examinar a morfologia superficial das amostras, permitindo observar características como a distribuição de partículas e presença de poros ou aglomerados. A técnica fornece imagens de alta resolução a partir da interação de um feixe de elétrons com a superfície do material. Para materiais como o grafeno e seus derivados, o MEV contribui para visualizar o grau de esfoliação e a estrutura lamelar típica dessas amostras (Karlsson; Grennberg; Johansson, 2023).

A análise de EDS foi realizada em conjunto com o MEV, com o objetivo de identificar os elementos presentes na superfície das amostras. A técnica detecta os raios X característicos emitidos pelos átomos quando excitados pelo feixe de elétrons, permitindo uma análise da composição do material. No caso do óxido de grafeno, essa técnica é útil para confirmar a presença de oxigênio e carbono, além de detectar possíveis impurezas residuais resultante do processo de síntese (Huang; Gan, 2024).

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10, localizado no laboratório do setor sul da Universidade da Integração Latino-Americana (UNILA), em Foz do Iguaçu. O equipamento conta com um módulo BSD (Zeiss Sense BSD), responsável pelos resultados da análise de EDS.

### 3.4.4 Princípio das Análises Térmicas: Análise Termogravimétrica

A TGA possibilita acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura, sendo útil para avaliar sua estabilidade térmica e a presença de grupos funcionais. Para o grafeno e seus derivados, essa técnica é importante na identificação de diferentes etapas térmicas relacionadas ao grau de oxidação do material. Foi empregada para investigar a estabilidade térmica das amostras e a presença de grupos funcionais oxigenados no material (Li et al., 2021).

A TGA foi realizada em um equipamento da marca *PerkinElmer*, modelo STA 6000, localizado na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus

Toledo. A amostra foi aquecida de 30°C a 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20mL/min.

#### 3.4.5 Princípio das Análises Térmicas: Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A DSC foi utilizada para identificar eventos térmicos associados a transformações físicas ou químicas das amostras, que ocorrem com o aumento da temperatura. A técnica mede a diferença de calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) entre a amostra e uma referência, permitindo detectar transições vítreas, fusões, oxidações ou decomposições. Para o óxido de grafeno, o DSC pode identificar reações endotérmicas associadas à perda de água adsorvida e reações exotérmicas da decomposição de grupos oxigenados (Klemeyer; Park; Huang, 2021).

Esses eventos térmicos ajudam a complementar os dados obtidos na análise termogravimétrica, ajudando a interpretação sobre a estabilidade térmica e o comportamento das ligações químicas presentes na estrutura do material.

A análise de DSC foi realizada em um equipamento da marca *Shimadzu*, modelo DSC 60, localizado na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus de Toledo. A amostra foi aquecida de 25 °C a 500 °C, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARÂMETROS DIMENSIONAIS DAS HASTES DE GRAFITE

Com um paquímetro e um micrômetro, foram medidos o comprimento e o diâmetro de cada haste utilizada antes e após o pré-tratamento. Também foi medida a massa das hastes antes e depois do pré-tratamento. Realizou-se 3 esfoliações eletroquímicas, totalizando 6 hastes de grafite utilizadas. Sendo H1 e H2 utilizadas na primeira amostra de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , H3 e H4 para a segunda amostra de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , e H5 e H6 na última amostra de  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Esses dados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1-** Medidas das hastes de grafite

	<b>Massa antes do pré-tratamento M1(g)</b>	<b>Massa após o pré-tratamento M2(g)</b>	<b>Diâmetro antes do pré-tratamento <math>\varnothing 1</math> (cm)</b>	<b>Comprimento antes do pré-tratamento L1(cm)</b>	<b>Aumento de massa (%)</b>
<b>H1</b>	1,0503	1,0579	0,50	4,50	0,71
<b>H2</b>	0,9371	0,9439	0,49	4,48	0,72
<b>H3</b>	0,9255	0,9276	0,40	4,71	0,22
<b>H4</b>	0,8841	0,8887	0,41	4,72	0,51
<b>H5</b>	0,7620	0,7686	0,40	4,23	0,83
<b>H6</b>	0,7384	0,7455	0,40	3,81	0,95

Fonte: Autoral.

Os valores de diâmetro e de comprimento para todas as hastes não mudam após o pré-tratamento e por esse motivo não são evidenciados na Tabela 1. Logo, esta etapa não modifica estes parâmetros e nem danifica o material de forma significativa.

Em relação a massa, foi identificado um leve aumento após o pré-tratamento. Embora o motivo desse ganho não possa ser confirmado sem uma caracterização específica da superfície, duas hipóteses são levantadas como possíveis explicações para essa variação.

A primeira hipótese considera a possibilidade de um erro de precisão da balança. Como o aumento de massa foi observado em todas as amostras, a análise da porcentagem de ganho mássico, apresentado na última coluna da Tabela 1, pode indicar

se essa variação está relacionada com uma falha sistemática do equipamento.

Desta maneira, pode-se dizer que a diferença mássica é muito pequena, em nenhuma amostra chegou a atingir 1%. Este resultado fomenta a hipótese de ser um erro do próprio equipamento, um erro de precisão. Para concretizar essa ideia, seria necessário um número bem maior de amostras para averiguar estatisticamente se este fator prossegue em todas as hastes e se estabelece um certo padrão aproximado.

A segunda ideia seria uma possível reação entre algum íon presente no ácido reagindo quimicamente com a superfície da haste de grafite. Para investigar este ponto de vista é preciso uma análise de superfície na amostra. Todavia, como a EE é realizada na mesma solução ácida, este efeito deve ocorrer nesta etapa também sendo até em maior frequência. Logo, mesmo que a hipótese seja válida não prejudica o processo.

A Figura 19 apresenta as hastes H2, H4 e H6 respectivamente após o processo de esfoliação eletroquímica. Observa-se a degradação do material em suas extremidades, sendo que o processo não foi uniforme quando comparadas.

**Figura 19-** Hastes de grafite após a esfoliação.



Fonte: Autoral.

Na Tabela 2 é apresentada a quantidade de material gerado em cada uma das três esfoliações.

**Tabela 2** - Quantidade de material produzido.

<b>Amostras (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Massa Produzida (g)</b>
<b>A1 (0,5)</b>	0,4231
<b>A2 (1,0)</b>	0,3875
<b>A3 (1,5)</b>	0,4374

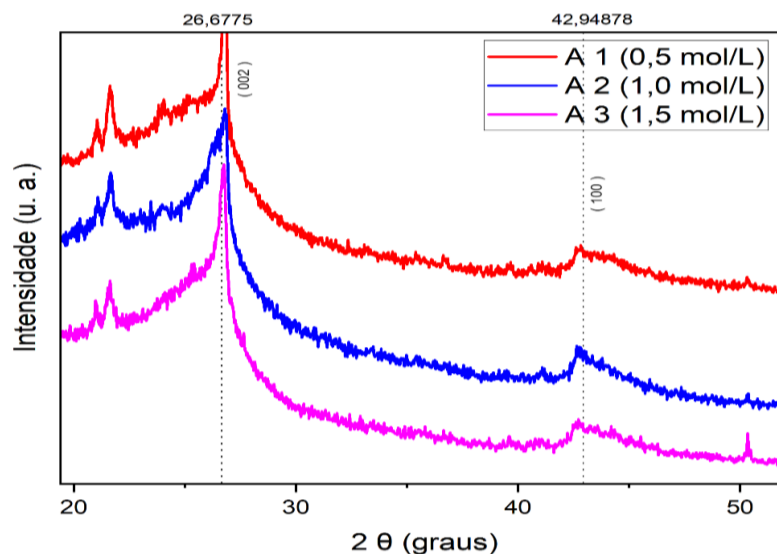
Fonte: Autoral.

A massa obtida após a esfoliação foi relativamente baixa, o que já era esperado considerando a escala laboratorial e o foco do trabalho. Mais do que o rendimento, o objetivo principal foi avaliar as características do material produzido. A análise dessas propriedades é fundamental para entender seu comportamento e explorar possíveis aplicações futuras.

#### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise de DRX é utilizada para identificar as fases cristalinas de um material e determinar a estrutura atômica de seus cristais. Após a secagem, as amostras 1, 2 e 3 foram submetidas a esta análise, cujos resultados estão apresentados na Figura 20.

**Figura 20** - Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3.

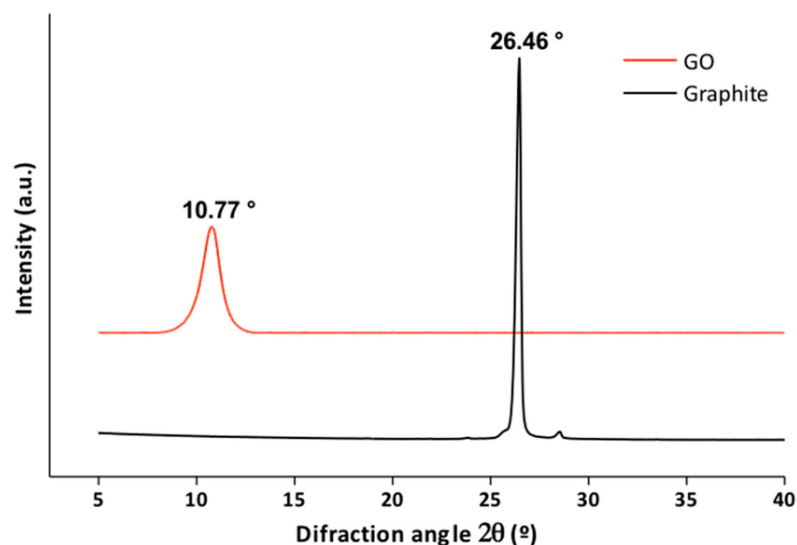


Fonte: Autoral.

As três amostras analisadas apresentam um pico de difração acentuado em  $26,67^\circ$  ( $2\theta$ ), característico de materiais à base de grafite. Este sinal corresponde a um espaçamento interplanar de aproximadamente 0,343 nm, conforme a Lei de Bragg (Equação 4). O pico do plano cristalino de grafite intenso corresponde ao arranjo hexagonal e ao empilhamento das camadas atômicas de carbono altamente orientadas (JOHRA; LEE; JUNG, 2014). Entretanto, ao utilizar eletrólitos ácidos no processo de esfoliação, esse mesmo pico pode ser observado, porém com menor intensidade, resultado da quebra parcial das forças de Van der Waals entre as camadas (Abaszade et al., 2021; Yu, 2022). Em Jankovský et al., (2017), o mesmo pico foi identificado em  $25^\circ$  ( $2\theta$ ) com baixa intensidade e alongado nas amostras de óxido de grafeno sintetizadas pelos autores. Apresentando um espaçamento interplanar de 0,361 nm, observa-se uma similaridade com as amostras 1, 2 e 3, tendo em vista que os picos ocupam quase o mesmo ângulo de difração.

Outro sinal relevante foi detectado em  $42,94^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondente à linha de difração originada pelas reflexões nos planos (100). Esse pico está associado à rápida oxidação do material, o que indica também um maior ordenamento nas camadas de óxido de grafeno (GO) à longo alcance (DIAS et al., 2020).

**Figura 2151** - Difratoograma de raios X de grafite e óxido de grafeno.

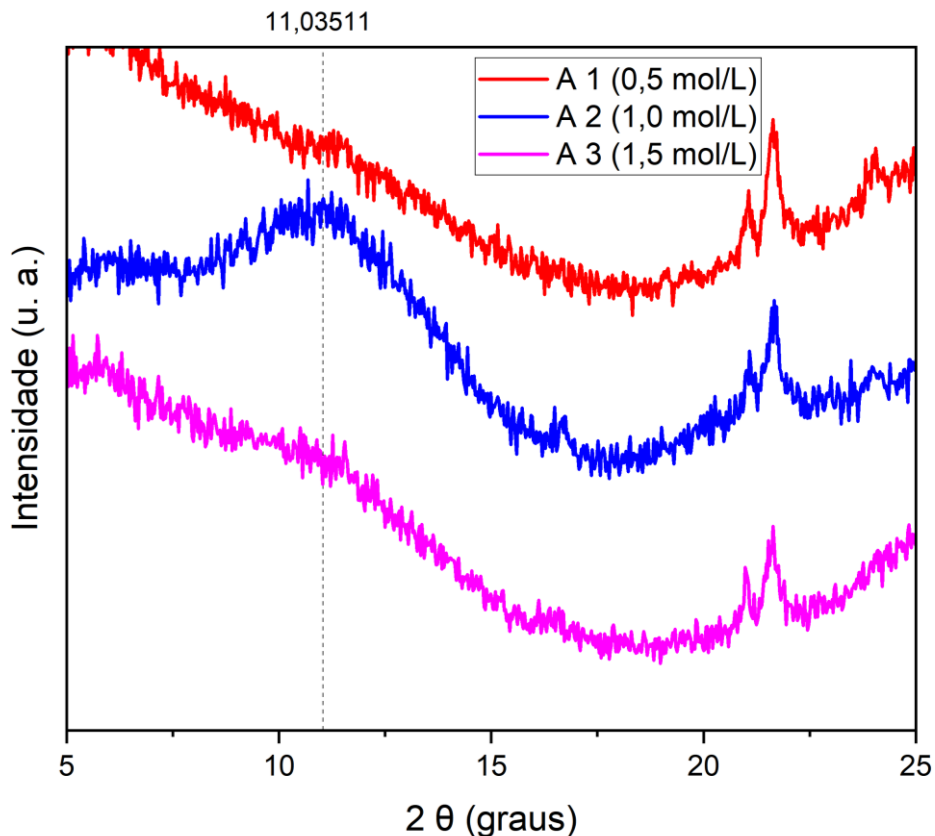


Fonte: (Ruiz et al., 2019).

O DRX referente ao grafite (Figura 21) apresenta um pico mais intenso em  $26,5^\circ$  para o grafite, característico de sua estrutura cristalina. No caso do GR, esse pico

aparece em menor intensidade, o que indica a redução do número de camadas após a esfoliação. Pode-se observar também a diferença dos resultados obtidos das amostras 1, 2 e 3 com o grafite, com a presença de picos bem diferentes quando comparadas.

**Figura 2216** - Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3.



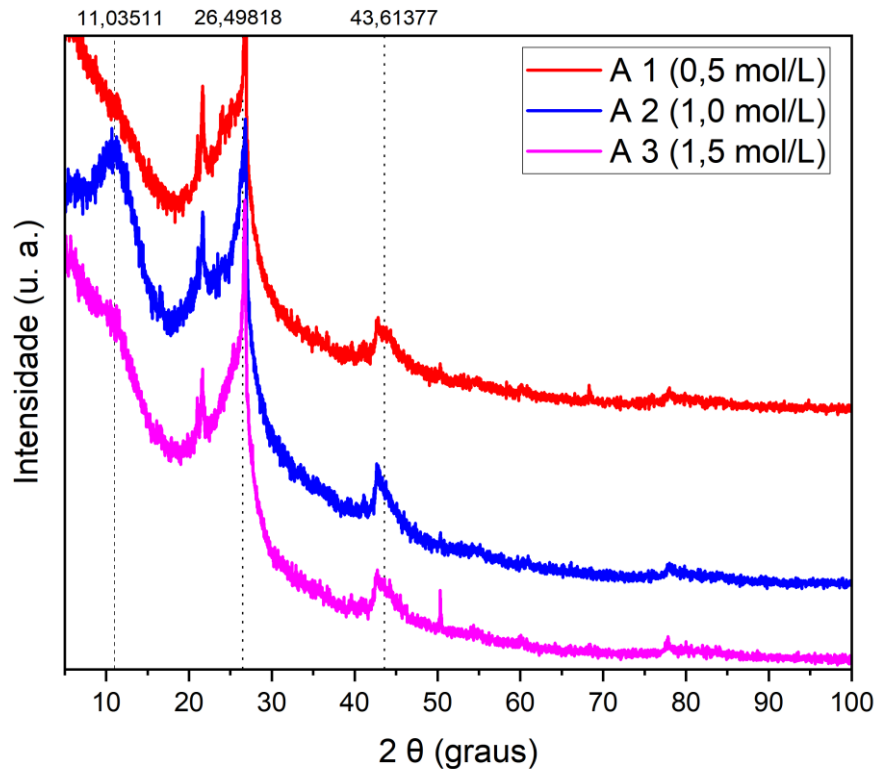
Fonte: Autoral.

Na Figura 22 revela um pico alargado e de baixa intensidade em  $11,03^\circ$  ( $2\theta$ ), presente unicamente na amostra 2, esfoliada com ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Este sinal é característico do GO e apresenta um espaçamento interplanar de  $0,805 \text{ nm}$ , superior ao do grafite (Dias et al., 2020); (TANG *et al*, 2017). Esse aumento no espaçamento ocorre devido à presença de grupos funcionais de oxigênio e moléculas de água incorporadas à estrutura das camadas de carbono, resultantes da oxidação do grafite (Camargos, et al., 2017). Com base neste resultado, observa-se características do óxido de grafeno nesta amostra, devido ao aumento do espaçamento interplanar e da oxidação do grafite identificados.

Portanto, a amostra 2 demonstrou um maior potencial para a síntese de

óxido de grafeno em comparação com as demais. Por outro lado, as amostras 1 e 3 aparentam não ter passado por uma esfoliação completa, apresentam características mais próximas às do óxido de grafite e do grafite original.

**Figura 23** - Resultado completo da análise de DRX para as amostras 1, 2 e 3.

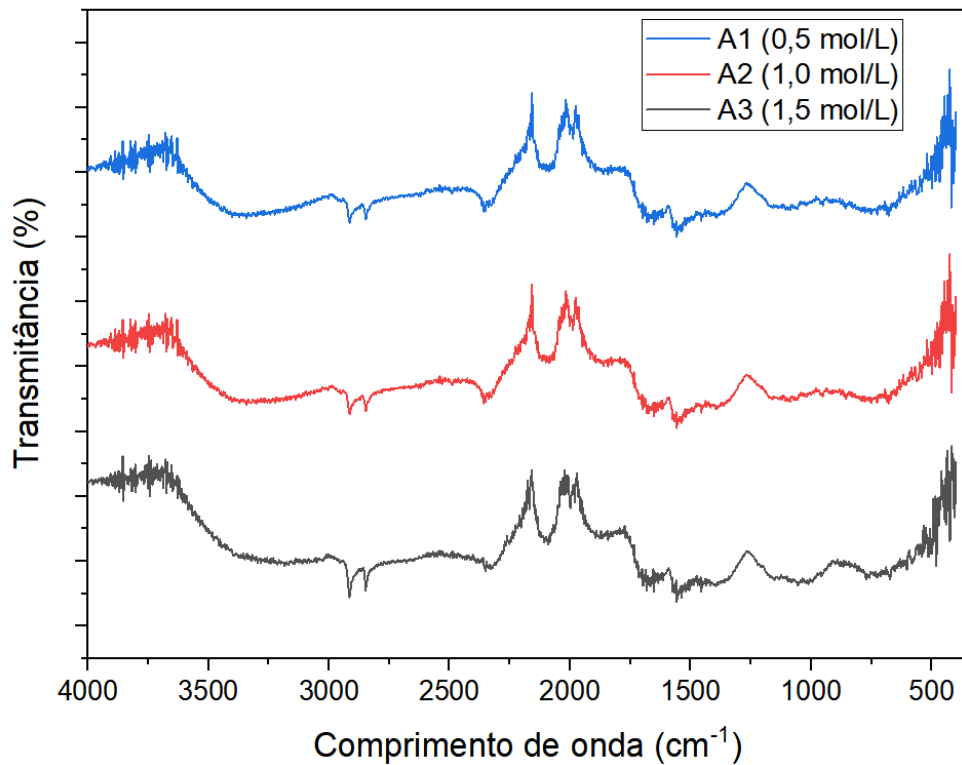


Fonte: Autoral.

A Figura 23 apresenta o difratograma completo das 3 amostras, com a finalidade de observar melhor a semelhança entre os resultados de cada uma e suas diferenças. Com a faixa completa pode-se comparar todos os resultados obtidos nesta análise.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A seguir, são apresentados os espectros de FTIR das amostras, que possibilitam a identificação desses grupos e uma comparação entre os perfis espectrais obtidos.

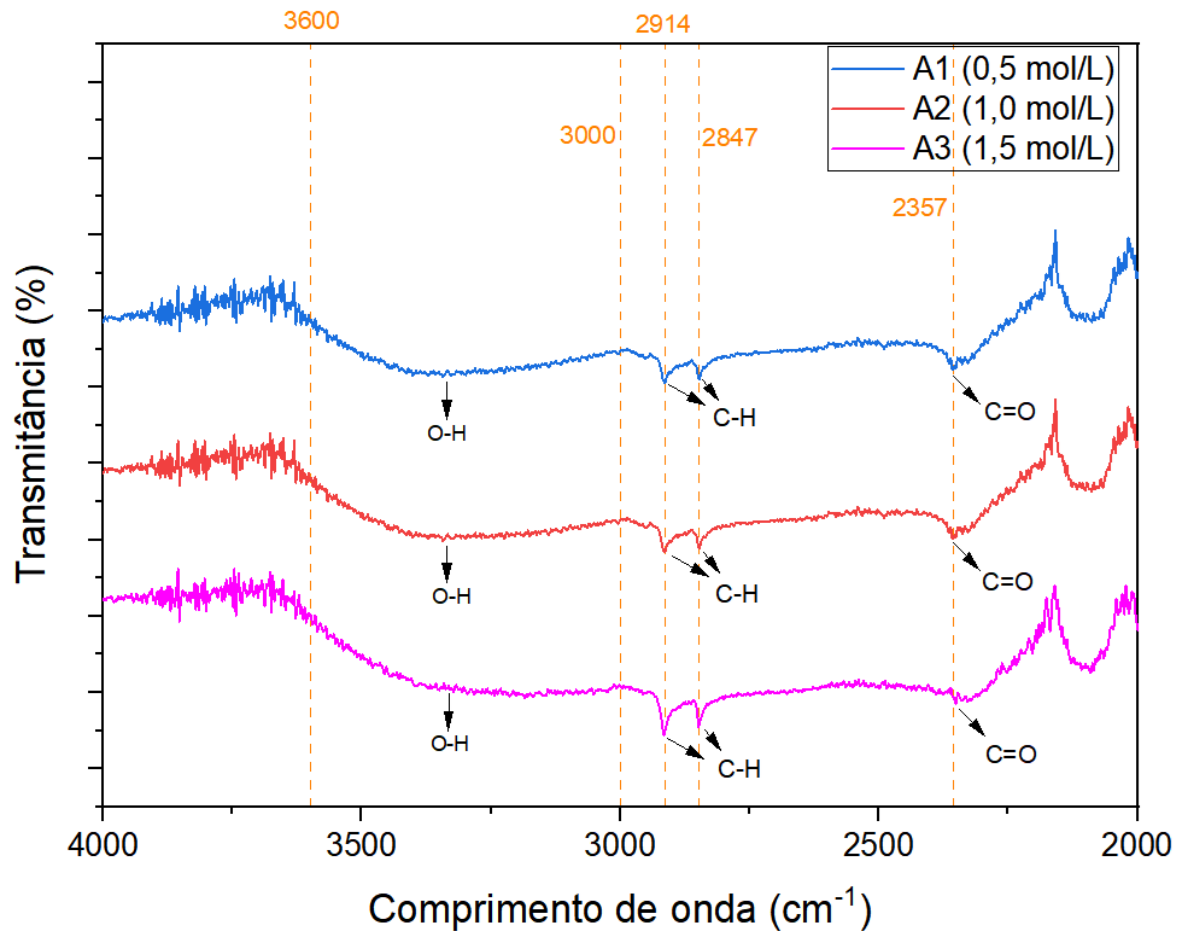
**Figura 1724** - Espectro de FTIR das amostras.

Fonte: Autoral.

De modo geral, as três amostras apresentam características semelhantes, com pequenas variações que são discutidas ao longo desta seção. Para facilitar a análise dos picos e bandas, os espectros foram divididos em duas regiões, possibilitando uma melhor identificação dos sinais mais relevantes.

Ao comparar os espectros das três amostras analisadas, conforme apresentado na Figura 24, verifica-se uma notável similaridade na distribuição das bandas e picos formados, o que demonstra que todos os grupos funcionais identificados nesta faixa estão presentes em todas as amostras.

**Figura 25-** Espectro de FTIR das três amostras de 4000 – 2000  $\text{cm}^{-1}$



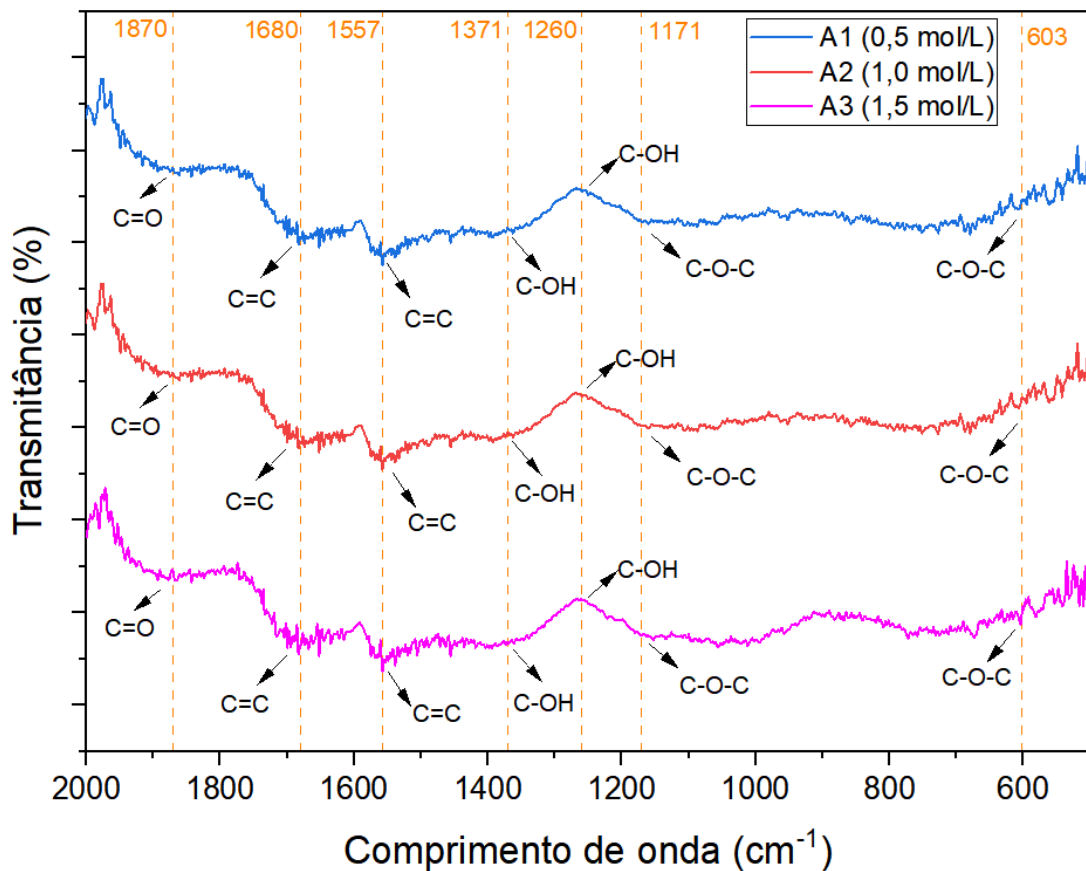
Fonte: Autoral.

A Figura 25 apresenta uma banda localizada na faixa de 3000 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Surekha et al. (2020), essa banda larga está associada à presença de grupos hidroxilas (-OH), originados principalmente das moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Já os picos localizados em 2914 e 2847  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de alongamento assimétricos e simétricos das ligações C-H, características do grupo metileno (-CH<sub>2</sub>).

Outro pico, embora de baixa intensidade, é identificado em 2357  $\text{cm}^{-1}$  e está relacionado às vibrações do grupo carboxílico (C=O), o qual também se manifesta em 1870  $\text{cm}^{-1}$ . Esses picos indicam a presença de grupos oxigenados introduzidos na estrutura das amostras, evidenciando modificações químicas resultantes do processo de síntese e funcionalização (Mokhtar et al., 2017).

Na Figura 26, é apresentado o espectro de FTIR na região compreendida entre 2000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ . As vibrações correspondentes as ligações entre átomos de carbono (C=C e C-C), são identificadas em 1680  $\text{cm}^{-1}$  e 1557  $\text{cm}^{-1}$  (Krishnamoorthy et al., 2013). Essas vibrações podem ser características da estrutura do grafite ou do grafeno, sendo que ambas as estruturas apresentam ligações simples ou duplas entre carbonos. Contudo, devido as limitações desta técnica, não é possível identificar a presença de monocamadas.

**Figura 26** - Espectro de FTIR das três amostras.



Fonte: Autoral.

Os grupos hidroxilas (C-OH) são novamente detectados nas bandas de 1371  $\text{cm}^{-1}$  e 1260  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, essas bandas apresentam uma angulação invertida em relação às de maior intensidade, o que justifica sua análise separada (ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016).

Por fim, bandas de menor intensidade em 1171  $\text{cm}^{-1}$  e 603  $\text{cm}^{-1}$  sugerem a presença de grupos epóxidos, sendo atribuídas às vibrações de estiramento C-O-C (Surekha et al., 2020).

**Tabela 3** - Resultados da análise de FTIR das amostras, indicando os principais picos de absorção e seus respectivos grupos funcionais identificados no espectro.

<b>Posição do pico identificado (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional correspondente</b>
<b>3600 – 3000</b>	OH
<b>2914</b>	CH
<b>2847</b>	CH
<b>2357</b>	C=O
<b>1870</b>	C=O
<b>1680</b>	C=C
<b>1557</b>	C=C
<b>1371</b>	C-OH
<b>1260</b>	C-OH
<b>1171</b>	C-O-C
<b>603</b>	C-O-C

Fonte: Autoral.

A avaliação dos espectros em conjunto com a Tabela 3 confirma a presença de grupos oxigenados em diferentes níveis de oxidação, característica típica da EE. Esses grupos são introduzidos durante a interação das amostras com o eletrólito, promovendo alterações no material base.

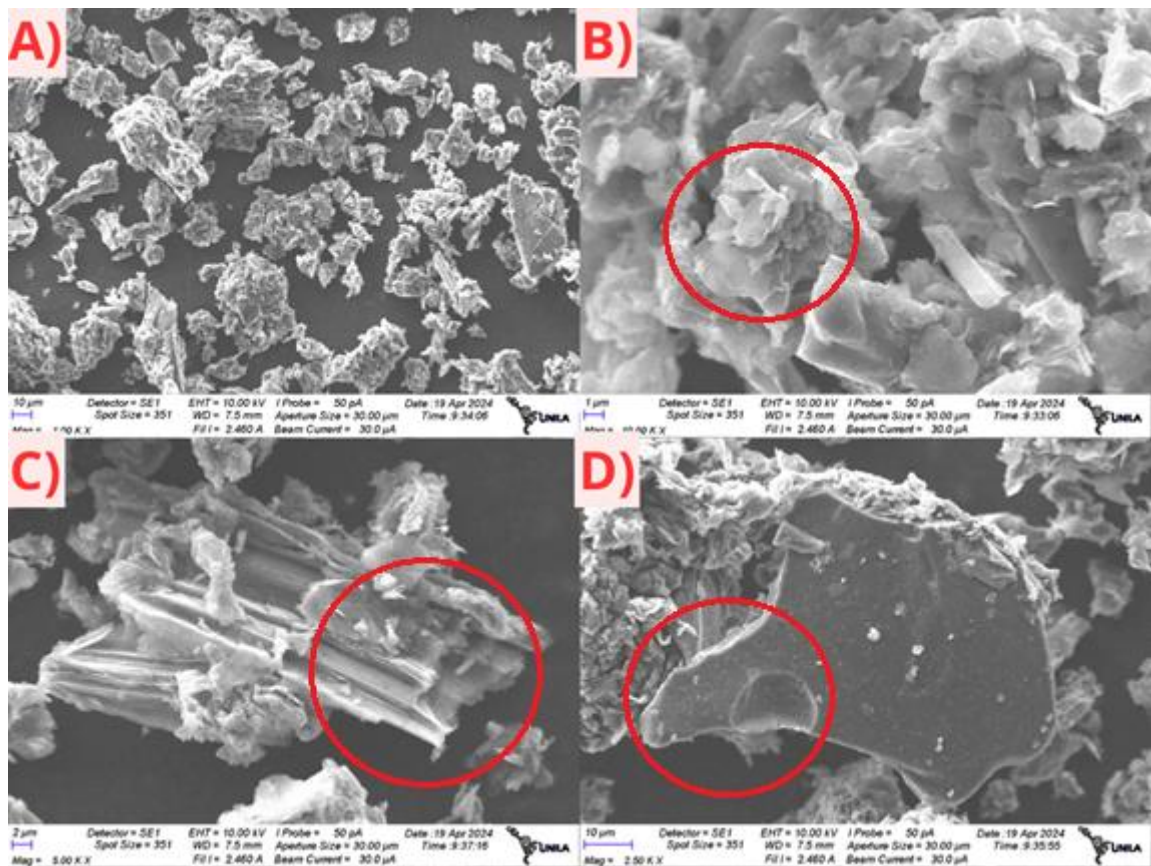
Ao comparar as amostras, observa-se uma grande similaridade nos picos e bandas espectrais, o que sugere que o nível de oxidação foi relativamente uniforme entre elas. No entanto, pequenas variações podem ser notadas, como a banda iniciada em 1171 cm<sup>-1</sup> (C-O-C) na amostra 3, que aparece mais alargada e se estende além do espectro das demais. Essa diferença pode estar relacionada a uma maior concentração do eletrólito ou a variações nas condições do processo, o que resulta em um aumento da funcionalização com grupos oxigenados. Estes resultados reforçam a importância do controle dos parâmetros experimentais durante a esfoliação.

A partir dos espectros obtidos, a primeira comparação a ser realizada é com material base, o grafite, a fim de identificar as principais diferenças ou semelhanças nos resultados. Conforme destacado por Tucureanu, Matei e Avran (2016), No espectro FTIR do grafite puro, não há picos significativos relevantes para nenhum grupo funcional, mas bandas fracas podem aparecer devido a intercalação no grafite de alguns reagentes implícitos no processo. Nesse sentido, os picos bem definidos observados nos espectros analisados confirmam que as amostras sofreram alterações significativas. Ainda segundo os autores, enquanto o grafite não exibe sinais expressivos para grupos funcionais, o GO apresenta um perfil espectral semelhante ao encontrado no estudo, o que indica a eficácia do método de esfoliação empregado.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA

Neste estudo, as três amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar suas superfícies com maior precisão. A técnica permitiu identificar possíveis irregularidades morfológicas e avaliar a eficácia do processo de esfoliação em cada caso. Os principais resultados são apresentados a seguir.

**Figura 27** - Resultado da análise de MEV para a amostra 1 (0,5 mol L<sup>-1</sup>).

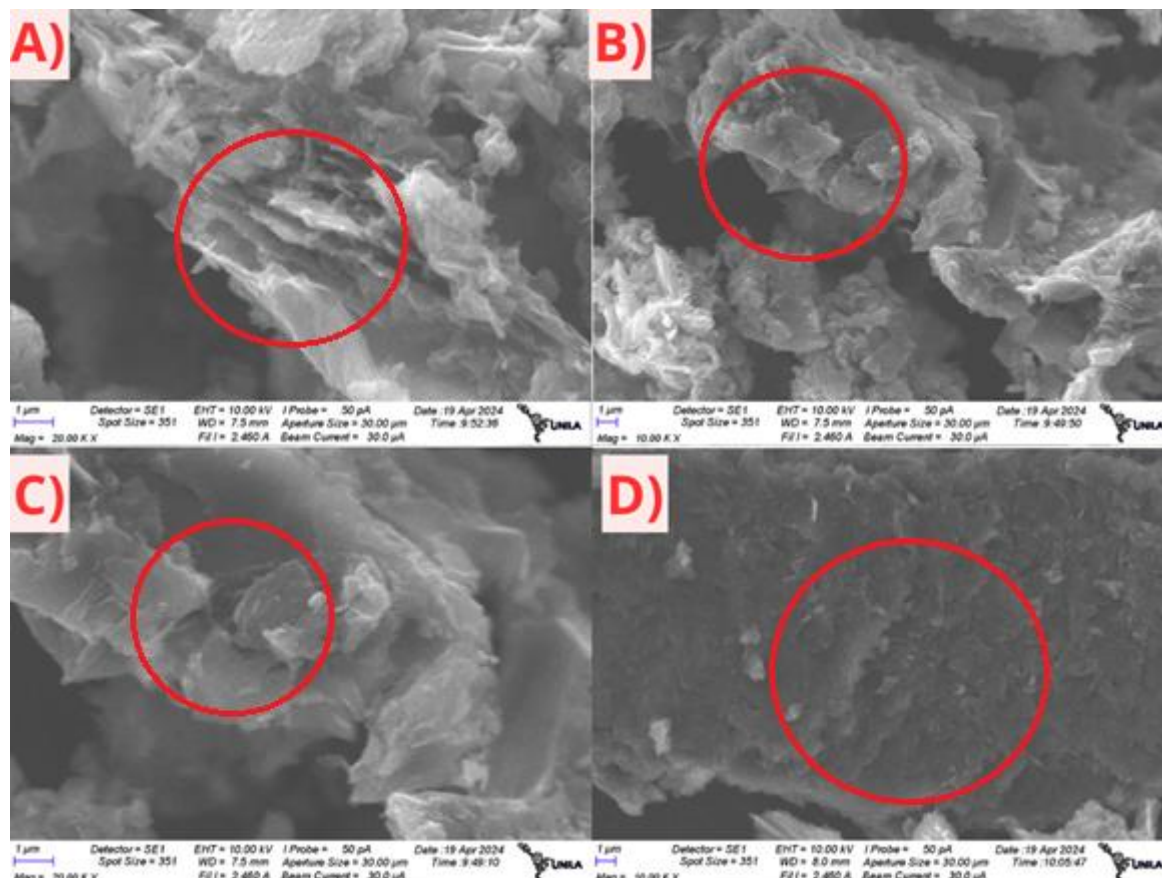


Fonte: Autoral.

Na Figura 27, são exibidas micrografias representativas dos materiais esfoliados da amostra 1 (A1), esfoliada em eletrólito composto por ácido nítrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Na figura 27A, constata-se a presença de aglomerados e heterogeneidade estrutural. Já na imagem 27B, com ampliação de 20kx, destaca-se um dos aglomerados composto por camadas finas e superfície rugosa.

Nas figuras 27C e 27D, há fragmentos do grafite original, que não passaram pela esfoliação eletroquímica, evidenciando regiões onde o processo não foi eficaz. Na imagem 27D, por exemplo, nota-se uma partícula com superfície regular e pequenos poros, morfologia típica das hastes de grafite.

**Figura 28** - Resultado da análise de MEV para (a), (b) e (c) amostra 2 (1,0 mol L<sup>-1</sup>) e (d) da amostra 3 (1,5 mol L<sup>-1</sup>).



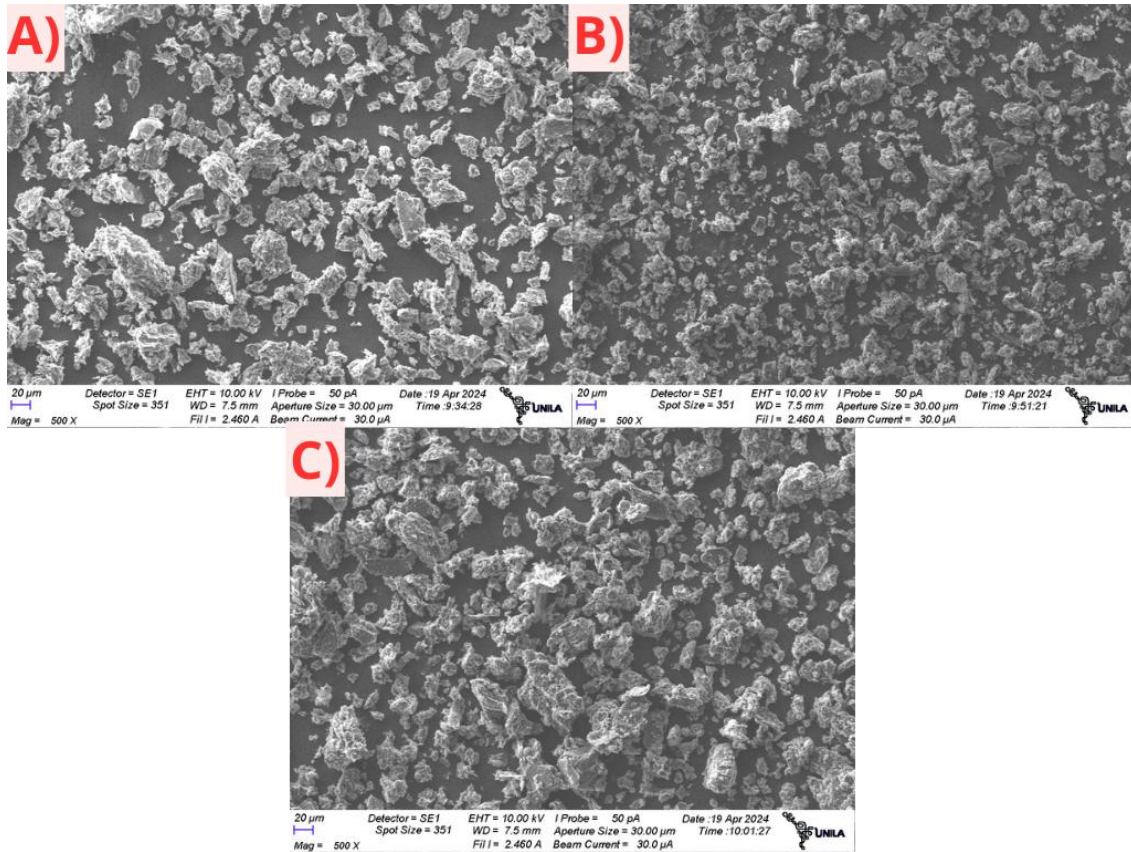
Fonte: Autoral.

As Figuras 28A, 28B e 28C mostram micrografias da amostra 2 (A2), esfoliada em ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Em 29D, é apresentada a micrografia referente à amostra 3, esfoliada em ácido nítrico 1,5 mol L<sup>-1</sup>.

Em 28A, observa-se um dos aglomerados, ampliado 20kx e visualizado de um ângulo lateral. Nessa imagem, é possível identificar um distanciamento maior entre as camadas deste material quando comparado ao grafite, indício da esfoliação. Na Figura 28B, mostra outra partícula vista de cima, com camadas parcialmente removidas, sendo uma delas ampliada 20 kX em Figura 28C. Esse padrão de aumento e desprendimento das camadas sugere que a esfoliação eletroquímica ocorre predominantemente nas bordas das partículas, de forma que é a quebra das ligações de Van Der Waals e a formação de grupos funcionais que provoca este aumento. Analogamente, a Figura 28D também mostra camadas parcialmente esfoliadas.

Na Figura 29A, 29B e 29C, são apresentadas as micrografias das amostras A1, A2 e A3, respectivamente.

**Figura 29** - Resultado da análise de MEV para (a) amostra A1 (0,5mol L<sup>-1</sup>), (b) amostra A2 (1,0 mol L<sup>-1</sup>) e (c) amostra A3 (1,5 mol L<sup>-1</sup>) com ampliação de 500x.



Fonte: Autoral.

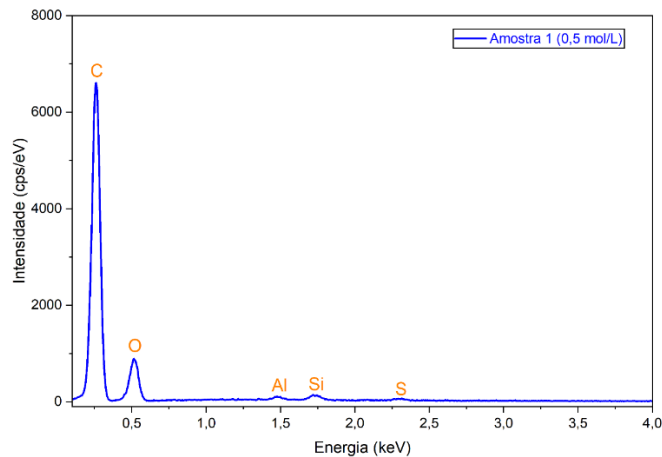
Em todas é possível observar aglomerados com morfologia irregular e distribuição heterogênea. Para fins de comparação, todas as imagens foram obtidas com a mesma ampliação, de 500x. Neste contexto, nota-se que as partículas das amostras 1 e 3 (Figuras 29A e 29C) apresentam tamanhos maiores em relação às partículas da amostra 2 (Figura 29B). Essa observação indica que a esfoliação na amostra 2 pode ter sido mais eficiente, resultando em partículas menores. Em teoria, a esfoliação provoca a separação das camadas de grafite, o que resulta em partículas menores em comparação ao material de partida.

Nenhuma das amostras apresentou estruturas com apenas uma camada. As partículas formadas mantêm várias camadas sobrepostas, com espessuras variadas. Isso pode indicar que a oxidação do grafite foi insuficiente para promover a separação

completa das camadas, resultando em uma esfoliação parcial. Além disso, observou-se o desprendimento de fragmentos maiores do grafite original.

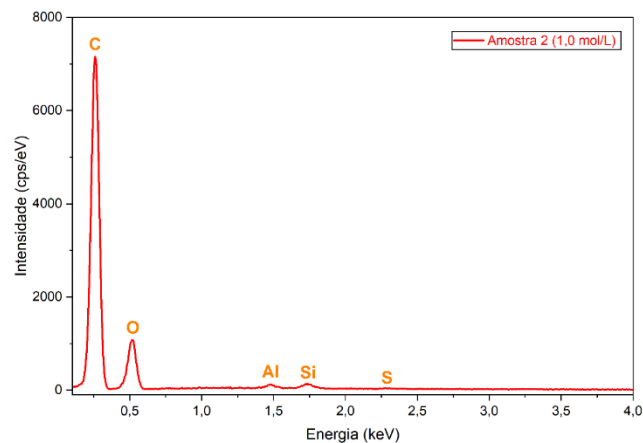
A EDS é uma técnica qualitativa e semiquantitativa que identifica elementos químicos de uma amostra, detectando raios X característicos emitidos por átomos excitados por um feixe de elétrons. Esta análise foi igualmente realizada para cada amostra, seus resultados estão apresentados nas Figuras 30, 31 e 32.

**Figura 30** - Análise de EDS para a amostra A1 (0,5 mol L<sup>-1</sup>).

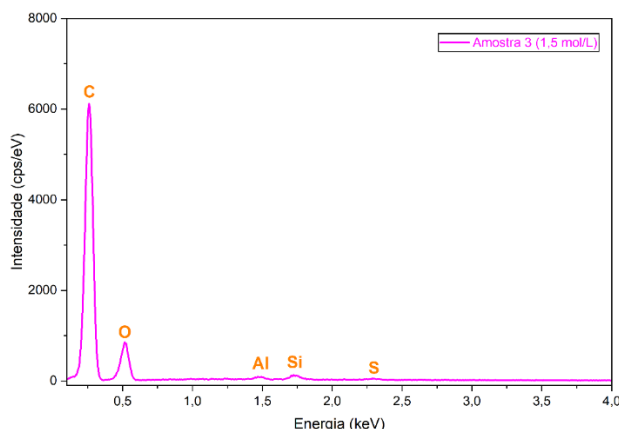


Fonte: Autoral.

**Figura 31** - Análise de EDS para a amostra A2 (1,0 mol L<sup>-1</sup>).



Fonte: Autoral.

**Figura 32** - Análise de EDS para a amostras A3 (1,5 mol L<sup>-1</sup>).

Fonte: Autoral.

Nos resultados obtidos para esta técnica, em todas as amostras encontra-se a presença de quatro elementos: carbono, oxigênio, alumínio, silício e enxofre. Para ambos os gráficos, constata-se uma similaridade na quantidade destes elementos, de maneira que há uma pequena diferença em suas proporções em cada uma. Essa diferença fica mais evidente na Tabela 4.

**Tabela 4** - Resultados da análise de EDS das amostras, indicando elementos presentes no material.

<b>Amostra</b>	<b>Porcentagem em massa de Carbono (%)</b>	<b>Porcentagem em massa de Oxigênio (%)</b>	<b>Porcentagem em massa de Alumínio (%)</b>	<b>Porcentagem em massa de Silício (%)</b>	<b>Porcentagem em massa de Enxofre (%)</b>
<b>A1 (0,5 mol L<sup>-1</sup>)</b>	78,9	16,6	0,4	0,7	0,4
<b>A2 (1,0 mol L<sup>-1</sup>)</b>	77,5	21,6	0,4	0,5	0,1
<b>A3 (1,5 mol L<sup>-1</sup>)</b>	78,9	19,8	0,4	0,7	0,2

Fonte: Autoral.

Observa-se que o elemento predominante nas 3 amostras é o carbono (C). Esse resultado era esperado, uma vez que o material base utilizado é o grafite, constituído majoritariamente por átomos de carbono ligados entre si. Após os processos de esfoliação e secagem, o carbono continua sendo o principal componente das amostras. Nesta análise,

os percentuais de carbono também estão associados a presença de carbono na fita de dupla face utilizada na análise. Desta maneira, a ideia principal está na identificação da presença de outros elementos além do carbono, como oxigênio por exemplo.

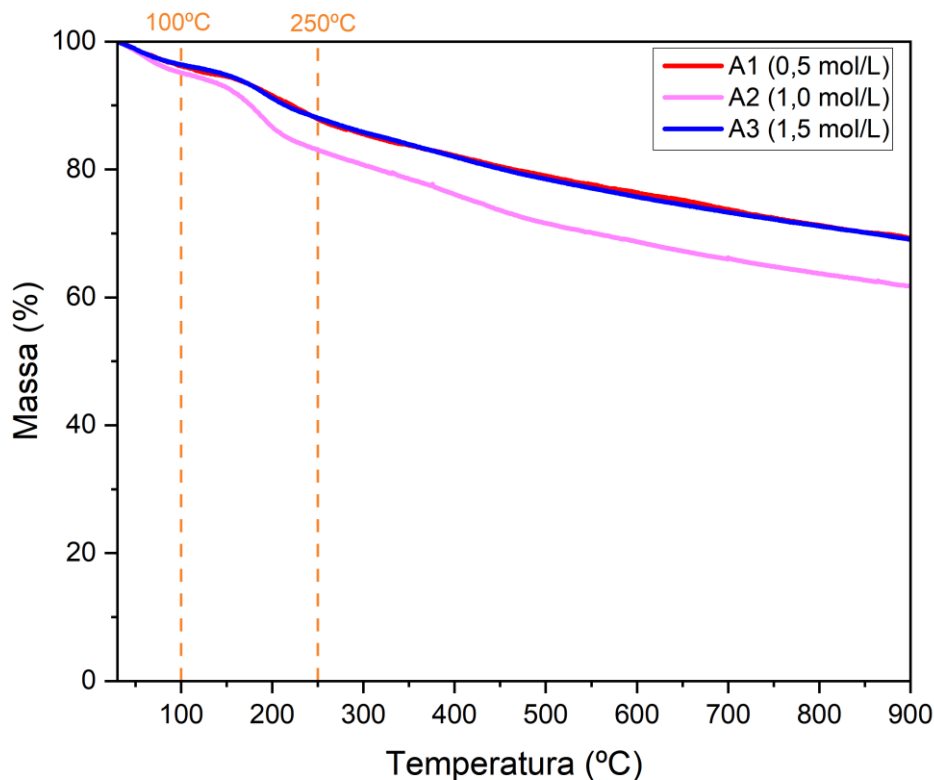
O segundo elemento mais relevante na composição é o oxigênio (O). A presença desse elemento está associada à concentração de grupos oxigenados. Observa-se que a amostra 2 apresenta a maior porcentagem de oxigênio em comparação com as demais, o que indica possivelmente uma maior presença de grupos funcionais oxigenados nessa amostra.

Além disso, os elementos silício (Si), enxofre (S) e alumínio (Al) foram detectados em pequenas concentrações, somando 1,5% da amostra A1, 1% na amostra A2 e 1,3% na amostra A3. Esses elementos provavelmente são impurezas adquiridas ao longo do processo experimental ou contaminantes provenientes da própria superfície das hastes de grafite. No entanto, suas baixas concentrações não comprometem o processo ou a qualidade das amostras.

#### 4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A TGA foi empregada para avaliar a estabilidade térmica das amostras e identificar possíveis perdas de massa durante o aquecimento. As três amostras analisadas neste estudo foram submetidas a esta técnica, e seus resultados estão apresentados na Figura 33.

**Figura 33** - Curva de TGA para as três amostras sintetizadas.



Fonte: Autoral.

Durante o aquecimento, as perdas de massa ocorrem devido a eliminação de água, decomposição de grupos oxigenados e, em temperaturas mais elevadas, à degradação da estrutura carbônica. As curvas das amostras A1 e A3 são bastante semelhantes, como mostra a sobreposição observada na Figura 33. Ambas mantêm cerca de 69,16% de sua massa final após o aquecimento até 900 °C, enquanto A2 apresenta um resíduo menor, de 61,23%. Esses valores sugerem que uma parte considerável do material não foi degradada, o que pode estar relacionado à presença de impurezas ou a formação de estruturas mais resistentes, conforme discutido por Farivar et al., (2021).

As curvas de TGA revelam três etapas principais de perda de massa, cada uma relacionada a processos térmicos distintos já descritos na literatura.

No primeiro estágio, que ocorre abaixo de 100 °C, observasse uma pequena perda de massa: 4,92% em A2, 3,87% em A1 e 3,63% em A3. Essa etapa está associada à liberação de moléculas de água presentes entre as camadas e folhas de grafeno ou óxido de grafeno das amostras, segundo o estudo de Song, Wang e Chang,

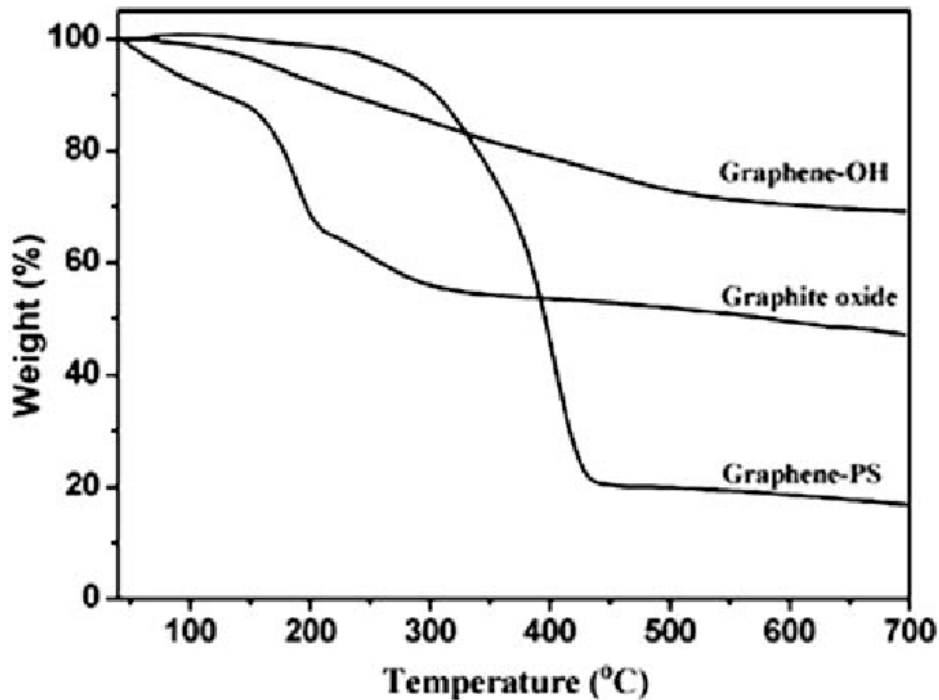
(2014).

Entre 100 °C e 250 °C ocorre o segundo estágio, com perda de massa de 11,86% para A1 e A3 (sobrepostas neste ponto), e 16,83% para A2. Essa etapa está associada à decomposição térmica de grupos funcionais instáveis contendo oxigênio, como hidroxilas (Yap et al., 2019). De acordo com o estudo de Cai e Song, (2010), essa faixa de temperatura se encerra em 248°C, comportamento que se assemelha aos resultados obtidos neste trabalho. Por outro lado, FARIVAR et al., 2021 reportaram que essa mesma faixa termina em 360°C, uma discrepância que pode ser atribuída às diferenças nos métodos de síntese empregados. Enquanto Cai e Song utilizaram o método de Hummers modificado, Farivar *et al* aplicaram a técnica de sonicação de ponta, o que pode impactar diretamente na estabilidade térmica e nos mecanismos de decomposição das amostras.

No terceiro estágio, entre 250° e 900°C, as amostras A1 e A3 perderam cerca de 30,6% de massa, enquanto A2 teve uma perda maior, de 38,31%. Essa etapa corresponde à combustão parcial do carbono, evidenciada pela formação de resíduos ao final da análise (Chaabane; Baouab; Beyou, 2022). A combustão parcial observada nas três amostras decorre do fato de a análise ter sido conduzida em atmosfera de nitrogênio. Além disso, os resultados de EDS indicam a presença de impurezas e revelam que A2 possui menor porcentagem em massa de carbono em relação às demais, fatores que podem justificar sua maior perda de massa na análise de TGA.

Para facilitar a comparação com a literatura, foi incluída a Figura 34, com dados do estudo de Cai e Song, (2010). A análise das curvas permite avaliar quais amostras se aproximam do comportamento térmico relatado, especialmente em relação às faixas de decomposição e perda de massa.

**Figura 34** - Curvas TGA de óxido de grafite, grafeno (grafeno-OH) e grafeno enxertado com PS, com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> em nitrogênio.



Fonte: Cai e Song, 2010.

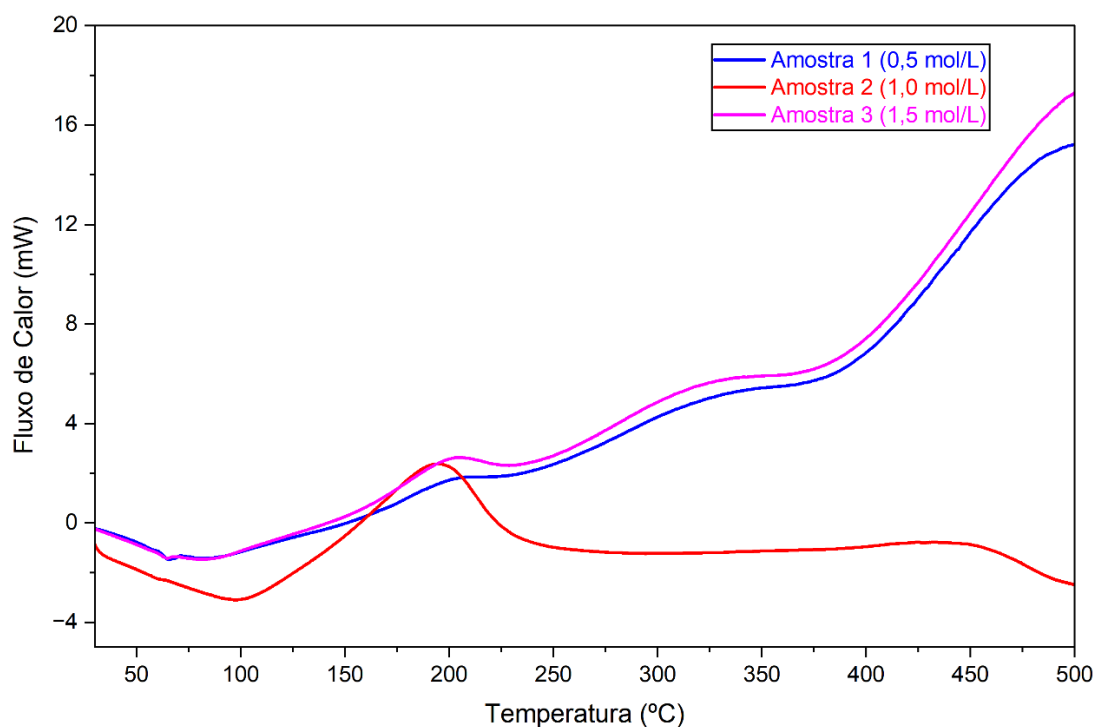
Com base na comparação entre os resultados obtidos neste trabalho (Figura 33) e os dados do estudo de referência (Figura 34), entre as três amostras, a A2 foi a que mais se aproximou do perfil térmico descrito para o grafeno-OH dos pesquisadores. A amostra intitulada grafeno-OH é uma amostra de grafeno funcionalizado com grupos funcionais OH, caracterizado como GO. A semelhança observada nas faixas de decomposição e nos percentuais de massa da amostra A2 indica maior proximidade com o material sintetizado no estudo de referência. Esses resultados sugerem que A2 apresenta maior grau de oxidação, evidenciado pela presença de um número maior de grupos oxigenados, o que reforça a eficiência do processo de esfoliação nessa amostra em relação às demais.

#### 4.6 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A DSC foi utilizada para investigar o comportamento das amostras, o que permite avaliar as características como estabilidade térmica, oxidação e presença de resíduos. Para materiais GR e GO, essa técnica fornece dados importantes sobre as transições térmicas e a eficiência da esfoliação.

Os resultados desta análise para as três amostras obtidas são apresentados na Figura 35 e discutidas a seguir, com foco nas principais transições observadas e no comportamento térmico do material.

**Figura 35** - Curva de DSC para as três amostras sintetizadas.



Fonte: Autoral.

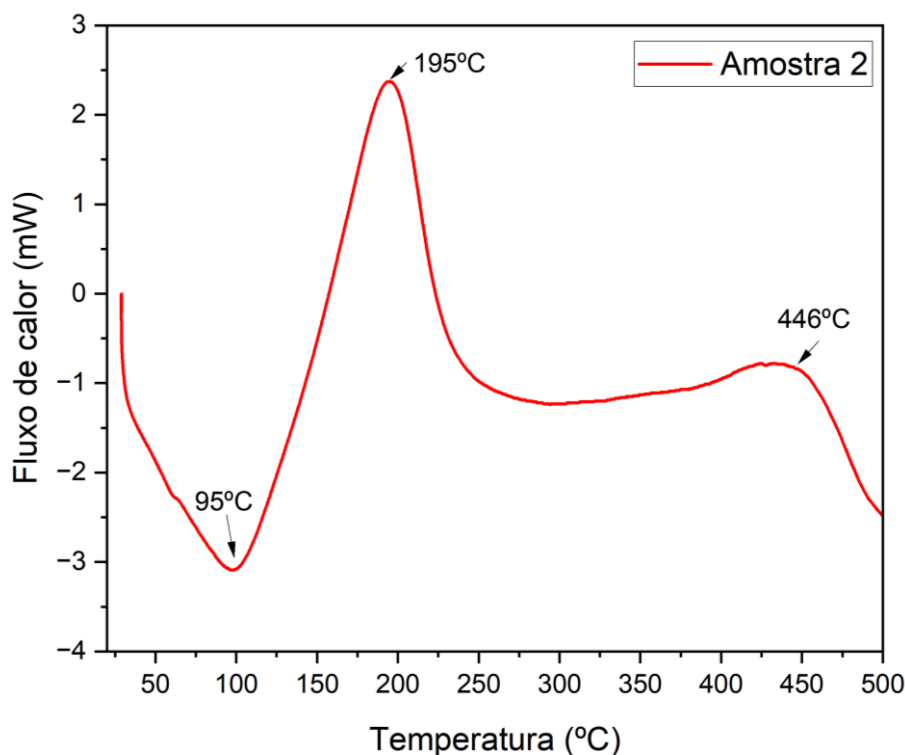
Ao analisar o comportamento térmico das curvas das amostras 1 e 3, nota-se uma certa semelhança entre elas, com picos leves e transições suaves que ocorrem nas mesmas faixas. Esses resultados são mais compatíveis com o comportamento do material base, o grafite, que tende a apresentar poucas variações nesta análise. Já a amostra 2 se destaca das demais, apresentando características diferentes. Por este motivo, ela será evidenciada na Figura 36 para uma discussão mais aprofundada.

A Figura 36 mostra um pico exotérmico acentuado em 195 °C, relacionado à liberação de CO e CO<sub>2</sub>, pela quebra de grupos oxigenados. Esse evento térmico coincide com uma leve perda de massa observada na análise termogravimétrica da amostra 2 (Figura 33) na mesma temperatura, reforçando a correspondência entre os dois métodos.

Outro pico notável no gráfico ocorre em 446 °C, associado à combustão das estruturas carbônicas da amostra, em conformidade com os dados reportados nos trabalhos mencionados. Já o pico endotérmico registrado em 95°C é atribuído à evaporação de moléculas de água, um resultado consistente com a análise termogravimétrica, que revela no primeiro estágio uma perda de massa pequena, mas significativa, indicando a remoção dessas moléculas.

De acordo com Sahoo et al., (2022) e em concordância com Alam, Sharma e Kumar (2017), os picos térmicos observados até 100°C para óxido de grafeno e grafeno correspondem à remoção da umidade e pequenos compostos voláteis presentes no material. Entre 200 °C e 300 °C, ocorre à liberação de CO e CO<sub>2</sub> de camadas gráficas, associada a decomposição de grupos oxigenados. Posteriormente, entre 300 °C e 500 °C observa-se a degradação progressiva das estruturas de carbono contidas nas folhas de GR.

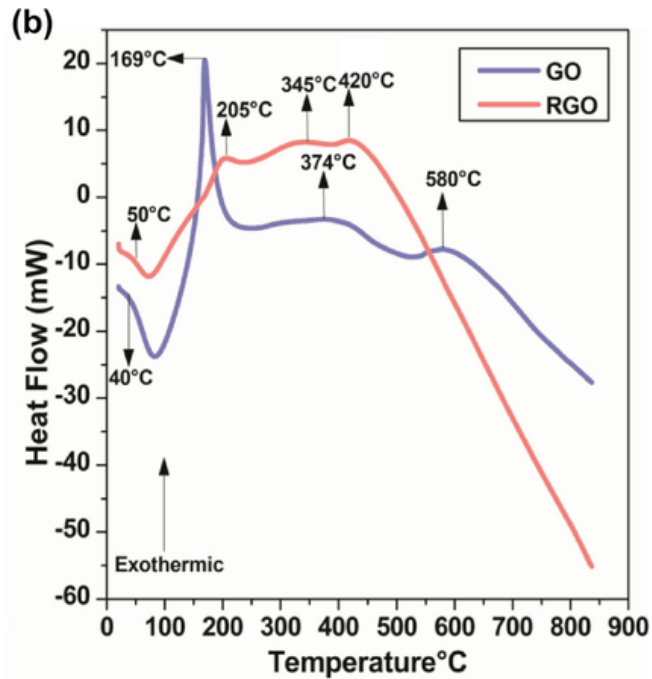
**Figura 36** - Curva de DSC para amostra 2 (1,0 mol L-1).



Fonte: Autoral.

Além de se diferenciar das amostras 1 e 3 nos resultados obtidos, a amostra 2 apresenta comportamentos semelhantes ao perfil de GO, como mostrado na Figura 37.

Figura 37 - Curva de DSC para GO e rGO.



Fonte: Gunasekaran, B. M., et al (2020).

A Figura 37 apresenta duas curvas: a azul correspondente ao GO, enquanto a vermelha representa o rGO. Ao comparar o comportamento do GO com a amostra 2 obtida neste trabalho, é possível notar algumas semelhanças. Ambas exibem um evento exotérmico por volta de 100 °C, com picos principais em 169 °C para GO e em 195° para amostra 2. Após estes picos, observa-se uma queda na trajetória de ambas as curvas. Um segundo pico semelhante aparece em 580° para GO e em 446° para A2. Esses resultados indicam que o perfil exotérmico da amostra 2 se aproxima consideravelmente ao de uma amostra de GO, o que reforça a distinção dela em relação as demais.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram reutilizadas as hastes de grafite retiradas de pilhas comuns do tipo AA, já utilizadas, as quais serviram como material base para a síntese de óxido de grafeno por meio do método de esfoliação eletroquímica. Três amostras foram produzidas, variando-se a concentração do eletrólito: ácido nítrico a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para a amostra 1,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para amostra 2, e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  para amostra 3.

A análise da eficiência do processo de esfoliação eletroquímica demonstrou que o método é capaz de reduzir o tamanho das partículas de forma significativa em relação ao grafite a granel. No entanto, para uma síntese efetiva de óxido de grafeno a partir das hastes, ainda se fazem necessários estudos adicionais que explorem outros parâmetros do processo.

As amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV, EDS, TGA e DSC. Os difratogramas de DRX apresentam, em todas as amostras, o pico característico do grafite com menor intensidade, e no caso da amostra 2, foi identificado um pico característico do óxido de grafeno, ausente nas demais. Na análise de FTIR, foram detectados os mesmos grupos funcionais em todas as amostras, indicando um grau de oxidação semelhante entre elas. Esses resultados diferem do grafite original, que não exibe picos ou bandas bem definidos, o que confirma alterações estruturais no material.

Na microscopia eletrônica de varredura, observou-se a presença de aglomerados em alta heterogeneidade em todas as amostras, além de partículas de grafite, evidenciando que a esfoliação não foi completa. Os aglomerados apresentam apenas desprendimentos parciais entre as camadas, com aumento no espaçamento interlamelar, mas sem separação total. A amostra 2 apresentou partículas menores em comparação às demais. A análise de EDS indicou uma composição de elementos bastante semelhante entre as amostras, como esperado, tendo em vista que todas foram submetidas ao mesmo processo. No entanto, a amostra 2 mostrou um teor de oxigênio em massa mais elevado.

Nas análises térmicas por DSC e TGA, as amostras 1 e 3 exibiram comportamentos muito próximos entre si, com características compatíveis ao grafite ou óxido de grafite. A amostra 2, por outro lado, apresentou um perfil térmico distinto, especialmente na análise de DSC, com resultados mais compatíveis com o comportamento do óxido de grafeno descrito nos trabalhos referenciados.

Dessa forma, conclui-se que o material obtido não é exclusivamente óxido de grafeno, mas uma mistura de GO, óxido de grafite e grafite. Entre as três, a amostra 2 se destacou em praticamente todas as análises, apresentando características mais próximas do óxido de grafeno. Apesar do material final não ser o esperado, a metodologia utilizada promoveu alterações significativas no material, revelando-se uma alternativa promissora para obtenção de GO. Para trabalhos futuros, recomenda-se a concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico, e a investigação de outros parâmetros, como o formato do grafite utilizado, uma vez que as hastas reaproveitadas são mais compactas e espessas em comparação a folhas ou flocos de grafite.

## REFERÊNCIAS

- ABASZADE, R. G. *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide flakes for transparent thin films. **Physics and Chemistry of Solid State**, v. 22, n. 3, p. 595–601, 28 set. 2021.
- ABDELKADER, A. M. *et al.* How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. **Nanoscale**, v. 7, n. 16, p. 6944–6956, 2015.
- AGHAMOHAMMADI, Hamed; ESLAMI-FARSANI, Reza. An experimental investigation on the sulfur and nitrogen co-doping and oxidation of prepared graphene by electrochemical exfoliation of pencil graphite rods. **Ceramics International**, v. 46, n. 18, p. 28860–28869, 15 dez. 2020.
- AIT BEN LAHCEN, NIZAR. **Graphene—Structure, and Synthesis Techniques: A Comprehensive.** , 3 out. 2024.
- AL FARUQUE, Md Abdullah *et al.* A Review on the Production Methods and Applications of Graphene-Based Materials. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, p. 2414, 16 set. 2021.
- ALAM, Syed Nasimul; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)\*. **Graphene**, v. 06, n. 01, p. 1–18, 2017.
- ALEKSEEVA, O. K. *et al.* Graphene and Graphene-Like Materials for Hydrogen Energy. **Nanotechnologies in Russia**, v. 15, n. 3–6, p. 273–300, 28 maio 2020a.
- ALEKSEEVA, O. K. *et al.* Graphene and Graphene-Like Materials for Hydrogen Energy. **Nanotechnologies in Russia**, v. 15, n. 3–6, p. 273–300, 28 maio 2020b.
- ALKHOUZAAM, Abedalkader; QIBLAWEY, Hazim; KHRAISHEH, Majeda. Polydopamine Functionalized Graphene Oxide as Membrane Nanofiller: Spectral and Structural Studies. **Membranes**, v. 11, n. 2, p. 86, 27 jan. 2021.
- ALWAN, Salam Hussein *et al.* A Mini-Review on Graphene: Exploration of Synthesis Methods and Multifaceted Properties. *In*: Basel Switzerland: MDPI, 5 fev. 2024.
- ARSHAD, Adeel *et al.* Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 9, p. 308–321, mar. 2019a.
- ARSHAD, Adeel *et al.* A review on graphene based nanofluids: Preparation, characterization and applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 444–484, abr. 2019b.
- BRODIE BENJAMIN C. [Address Delivered before the Royal Society]. **Proceedings of the Royal Society of London** , v. 10, p. 160–80, 1859.
- BRUSKO, Vasiliy *et al.* Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. **Carbon**, v. 229, p. 119507, out. 2024.
- CAI, Dongyu; SONG, Mo. Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites. **J.**

**Mater. Chem.**, v. 20, p. 7906–7915, jan. 2010.

CALLISTER, JR. W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. . 9. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2016. v. 1

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO E AS PRINCIPAIS ROTAS PARA SÍNTESE. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 28 set. 2017.

CAMIOLA, Vito Dario *et al.* Hydrogen Storage in Rippled Graphene: Perspectives from Multi-Scale Simulations. **Frontiers in Materials**, v. 2, 30 jan. 2015.

CHAABANE, Laroussi; BAOUAB, Mohamed; BEYOU, Emmanuel. Reduced zwitterionic graphene oxide sheets decorated with Nickel nanoparticles as magnetically and efficient catalyst for A3-coupling reactions under optimized green experimental conditions. **Applied Organometallic Chemistry**, jan. 2022.

CHEN, Duhong *et al.* Photosynergetic Electrochemical Synthesis of Graphene Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 14, p. 6516–6520, 8 abr. 2020.

CHEN, Jianhui *et al.* The solvent-free mechanochemical synthesis of mildly oxidized graphene oxide and its application as a novel conductive surfactant. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 18, p. 7057–7064, 2019.

CHEN, Shaohua; QIU, Ling; CHENG, Hui-Ming. Carbon-Based Fibers for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 5, p. 2811–2878, 11 mar. 2020.

CHRISTENSEN, D. V *et al.* 2024 roadmap on magnetic microscopy techniques and their applications in materials science. **Journal of Physics: Materials**, v. 7, n. 3, p. 032501, 1 jul. 2024.

CORSO, Marla *et al.* Incorporação de óxido de grafeno em argamassa de revestimento: uma visão sustentável. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 1, p. 297–312, mar. 2020.

CUI, Hong *et al.* Study on the hydrogen storage performance of graphene(N)–Sc–graphene(N) structure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 33789–33797, nov. 2020.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2001. v. 1

DAULBAYEV, Chingis *et al.* A mini-review on recent trends in prospective use of porous 1D nanomaterials for hydrogen storage. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 39, p. 52–61, jan. 2022.

DIAS, Gabriel C. *et al.* A CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO. **Revista Tecnológica**, v. 29, n. 1, p. 199–216, 16 jan. 2020.

DING, Yaobo *et al.* Airborne engineered nanomaterials in the workplace—a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes. **Journal of Hazardous**

**Materials**, v. 322, p. 17–28, 15 jan. 2017.

DU, Yining *et al.* Advances in the Field of Graphene-Based Composites for Energy–Storage Applications. **Crystals**, v. 13, n. 6, p. 912, 4 jun. 2023.

DUBOURG, Georges *et al.* Advancement of metal oxide nanomaterials on agri-food fronts. **Science of The Total Environment**, v. 928, p. 172048, jun. 2024.

DURAN, Nelson; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; MORAIS, Paulo Cezar. **Nanotecnologia : introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação** . São Paulo: Artliber, 2006. v. 1

EDWARD, I. I. *et al.* Synthesis of graphene oxide via electrochemical process: A short review towards flexible synthesis method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1142, n. 1, p. 012019, 1 abr. 2021.

EJIGU, Andinet *et al.* Optimisation of electrolytic solvents for simultaneous electrochemical exfoliation and functionalisation of graphene with metal nanostructures. **Carbon**, v. 128, p. 257–266, 1 mar. 2018.

FANG, Siyuan; LIN, Yan; HU, Yun Hang. Recent Advances in Green, Safe, and Fast Production of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 15, p. 12671–12681, 5 ago. 2019.

FARIVAR, Farzaneh *et al.* Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. **C**, v. 7, n. 2, p. 41, 27 abr. 2021a.

FARIVAR, Farzaneh *et al.* Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505–513, jul. 2021b.

FAROOQ, Nosheen *et al.* Graphene Oxide and Based Materials: Synthesis, Properties, and Applications – A Comprehensive Review. **MatSci Express**, v. 01, n. 04, p. 185–231, 1 dez. 2024.

FECHINE, Pierre Basílio Almeida. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Ebook ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. v. 1

FINLAYSON-PITTS, B. J. *et al.* The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 2, p. 223–242, 2 jan. 2003.

FU, Xubing *et al.* Graphene-based advanced materials for energy storage and conversion systems: Progress, challenges, and commercial future. **Applied Energy**, v. 386, p. 125566, maio 2025.

GAO, Yong *et al.* Solid-State Hydrogen Storage Origin and Design Principles of Carbon-Based Light Metal Single-Atom Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 26, 27 jun. 2024.

GORSHKOV, N. V. *et al.* Electrode for a Supercapacitor Based on Electrochemically Synthesized Multilayer Graphene Oxide. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 94, n. 3, p. 370–378, 24 mar. 2021.

GUTIÉRREZ-PINEDA, Eduart *et al.* Electrochemical Exfoliation of Graphene Oxide: Unveiling Structural Properties and Electrochemical Performance. **Chemistry – A European Journal**, v. 29, n. 66, 24 nov. 2023.

HORLU, Merve *et al.* Investigation of the effect of graphene oxide nanoparticles on the structural and dielectric parameters in zinc oxide semiconductors. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 110, n. 1, p. 169–182, 6 abr. 2024.

HUANG, Li; GAN, Yang. A review on SEM imaging of graphene layers. **Micron**, v. 187, p. 103716, dez. 2024.

HUANG, Pei *et al.* Graphene film for thermal management: A review. **Nano Materials Science**, v. 3, n. 1, p. 1–16, mar. 2021.

HUANG, Xingyi *et al.* Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 142, p. 100577, out. 2020.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958.

HUTAPEA, Joys Alisa Angelina *et al.* **Comprehensive Review of Graphene Synthesis Techniques: Advancements, Challenges, and Future Directions.** , 16 jul. 2025.

ISLAM, Mohammad Aminul *et al.* Recent achievement of graphene in biomedicine: Advancements by integrated microfluidics system and conventional techniques. **Sensors International**, v. 5, p. 100293, 2024.

JAIN, Vatsal; KANDASUBRAMANIAN, Balasubramanian. Functionalized graphene materials for hydrogen storage. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 5, p. 1865–1903, 6 fev. 2020.

JANKOVSKÝ, Ondřej *et al.* Concentration of Nitric Acid Strongly Influences Chemical Composition of Graphite Oxide. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 26, p. 6432–6440, 5 maio 2017.

JING, Panpan *et al.* Engineering the architecture and oxygen deficiency of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-carbon-graphene composite for high-rate lithium-ion batteries. **Nano Energy**, v. 89, p. 106398, nov. 2021.

JIRÍČKOVÁ, Adéla *et al.* Synthesis and Applications of Graphene Oxide. **Materials**, v. 15, n. 3, 2022.

KARLSSON, Anton; GRENNBERG, Helena; JOHANSSON, Stefan. Graphene oxide microstructure control of electrosprayed thin films. **RSC Advances**, v. 13, n. 2, p. 781–789, 2023.

KLEMEYER, Lars; PARK, Hun; HUANG, Jiaying. Geometry-Dependent Thermal Reduction of Graphene Oxide Solid. **ACS Materials Letters**, v. 3, n. 5, p. 511–515, 3 maio 2021.

KOHLSCHÜTTER, V.; HAENNI, P. Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 105, n. 1, p. 121–144, 31 dez. 1919.

- KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, mar. 2013.
- KUJAWA, Joanna *et al.* Current and future applications of PVDF-carbon nanomaterials in energy and sensing. **Chemical Engineering Journal**, v. 492, p. 151856, jul. 2024.
- LI, Chen *et al.* Effect of long-term ageing on graphene oxide: structure and thermal decomposition. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 12, 8 dez. 2021.
- LI, Wenbin *et al.* Electric-Field-Triggered Graphene Production: From Fundamental Energy Applications to Perspectives. **Accounts of Materials Research**, v. 3, n. 2, p. 175–186, 25 fev. 2022.
- LIU, Wei-Wen; AZIZ, Azizan. Review on the Effects of Electrochemical Exfoliation Parameters on the Yield of Graphene Oxide. **ACS Omega**, v. 7, n. 38, p. 33719–33731, 27 set. 2022.
- LIU, Wensheng *et al.* Regulation of the interlayer redox chemistry in electrochemical exfoliation of layered materials: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 150, p. 107492, 1 maio 2023.
- ŁUCZYWEK, Marta; IWANICKI, Jan; NIERADKO-IWANICKA, Barbara. The Use of Gold in Cosmetic and Medicinal Products. **Polish Hyperbaric Research**, v. 87, n. 2, p. 57–66, 1 maio 2024.
- MADURANI, Kartika A. *et al.* Progress in Graphene Synthesis and its Application: History, Challenge and the Future Outlook for Research and Industry. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 9, n. 9, p. 093013, 1 out. 2020.
- MALHOTRA, Bansi Dhar; ALI, Md. Azahar. Nanomaterials in Biosensors. *In: Nanomaterials for Biosensors. [S.l.]*: Elsevier, 2018. p. 1–74.
- MBAYACHI, Vestince B. *et al.* Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100163, 1 jan. 2021.
- MOHAMMED, Shabin. Graphene oxide: A mini-review on the versatility and challenges as a membrane material for solvent-based separation. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 12, p. 100392, nov. 2022.
- MOKHTAR, MM *et al.* Thermally Reduced Graphene Oxide: Synthesis, Structural and Electrical Properties. **International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology Mokhtar et al. Int J Nanoparticles Nanotech**, v. 3, p. 8, 2017.
- MONTANARO, A. *et al.* Optoelectronic mixing with high-frequency graphene transistors. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 2728, 12 maio 2021.
- NAGIME, Pooja V.; CHANDAK, Vaishali S. A comprehensive review of nanomaterials synthesis: Physical, chemical, and biological approaches and emerging challenges. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 62, p. 103458, dez. 2024.
- NAYYAR, Iffat *et al.* Physi-Sorption of H<sub>2</sub> on Pure and Boron–Doped Graphene Monolayers: A

Dispersion–Corrected DFT Study. **C**, v. 6, n. 1, p. 15, 22 mar. 2020.

NECHAEV, Yu. S.; ALEXEEVA, O. K.; ÖCHSNER, A. Analytical Review on the Hydrogen Multilayer Intercalation in Carbonaceous Nanostructures: Relevance for Development of Super-Adsorbents for Fuel-Cell-Powered Vehicles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 6, p. 3949–3958, 1 jun. 2009.

NISHINA, Yuta; EIGLER, Siegfried. Chemical and electrochemical synthesis of graphene oxide – a generalized view. **Nanoscale**, v. 12, n. 24, p. 12731–12740, 2020.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

PAREDES, J. I. *et al.* Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 7 out. 2008.

PARK, Si-Woo *et al.* Highly Water-Dispersible Graphene Nanosheets From Electrochemical Exfoliation of Graphite. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 21 jul. 2021.

PARK, Sungjin; RUOFF, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 29 abr. 2009.

PEI, Songfeng *et al.* Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 145, 10 jan. 2018.

QIU, Zhian *et al.* A Continuous and Safe Strategy for Large-Scale Graphene Production by Electrochemical Exfoliation–Flexible Encapsulation Strategy and Array Electrolyzer. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 13, n. 7, p. 2706–2719, 24 fev. 2025.

ROCHA, Vanessa Vilela *et al.* Revisão teórica sobre o potencial da adição do óxido de grafeno em materiais cimentícios. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 3, 2021.

ROMANIAK, Grzegorz *et al.* Synthesis and characterization of semi-permeable graphene/graphene oxide membranes for water desalination. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 23, p. 9775–9786, 15 ago. 2020.

RUIZ, Sebastián *et al.* Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications. **Biomolecules**, v. 9, n. 3, p. 109, 18 mar. 2019.

SAHOO, Pallishree *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide and graphene from coal. **Materials Today: Proceedings**, v. 56, p. 2421–2427, 2022.

SAJID, Muhammad. Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 25, p. 100319, fev. 2022.

SALEEM, Haleema; ZAIDI, Syed Javaid. Recent Developments in the Application of Nanomaterials in Agroecosystems. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 2411, 2 dez. 2020.

SANTOS, Gustavo Leite Granado; MARTINS, Stefani benedita de Oliveira Dorta; FELIPPE,

Monica Tais Siqueira D' Amelio. Grafeno: aplicações e desafios da síntese em larga escala. **Ensaio USF**, v. 9, n. 1, 24 abr. 2025.

SCHAEFER, S. *et al.* Physisorption, chemisorption and spill-over contributions to hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 39, p. 17442–17452, out. 2016.

SELVA, Thiago Matheus Guimarães; SELVA, Jéssica Soares Guimarães; PRATA, Raphael Bacil. Sensing Materials: Diamond-Based Materials. *In: Encyclopedia of Sensors and Biosensors. [S.l.]*: Elsevier, 2023. p. 45–72.

SILVA, Weeraddhana Chethana Himeshani *et al.* Sustainable Synthesis of Graphene Oxide from Waste Sources: A Comprehensive Review of Methods and Applications. **Materials Circular Economy**, v. 6, n. 1, p. 23, 9 dez. 2024.

SKOWRON, Stephen T. *et al.* Energetics of atomic scale structure changes in graphene. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 3143–3176, 2015.

SLEPCHENKOV, Michael; BARKOV, Pavel; GLUKHOVA, Olga. High-Density Hydrogen Storage in a 2D-Matrix from Graphene Nanoblister: A Prospective Nanomaterial for Environmentally Friendly Technologies. **Crystals**, v. 8, n. 4, p. 161, 6 abr. 2018.

SONG, Jianguo; WANG, Xinzhi; CHANG, Chang-Tang. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, n. 1, 11 jan. 2014.

SOTSKY, Leela *et al.* Hydrogen Storage Properties of Metal-Modified Graphene Materials. **Energies**, v. 17, n. 16, p. 3944, 9 ago. 2024.

SRIRAM, Ganesan *et al.* Recent Progress Using Graphene Oxide and Its Composites for Supercapacitor Applications: A Review. **Inorganics**, v. 12, n. 6, p. 145, 22 maio 2024.

SU, Shi; KANG, Peter M. Systemic Review of Biodegradable Nanomaterials in Nanomedicine. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 656, 1 abr. 2020.

SUREKHA, G. *et al.* FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *In: Institute of Physics Publishing*, 11 jun. 2020.

TEIXEIRA RODRIGUES, César; DANTAS LOPES, Mirleide. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA: UMA ANÁLISE DOCUMENTAL A PARTIR DA BNCC. **Caderno de Física da UEFS**, v. 21, n. 01, 20 dez. 2023.

TIWARI, Mayank; BANGRUWA, Neeraj; MISHRA, Debabrata. 0D, 1D, and 2D magnetic nanostructures: Classification and their applications in modern biosensors. **Talanta Open**, v. 8, p. 100257, 1 dez. 2023.

ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, p. 502–520, 2016.

TUZ JOHRA, Fatima; LEE, Jee; JUNG, Woo-Gwang. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2883–2887, jan. 2014.

WANG, Jialu *et al.* Defect engineering of graphynes for energy storage and conversion. **Chemical Engineering Journal**, v. 432, p. 133617, 15 mar. 2022.

WENFENG, Hu *et al.* Molecular dynamics simulation of hydrogen adsorption and diffusion characteristics in graphene pores. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 69, p. 883–894, jun. 2024.

WU, Wanlin *et al.* Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: A critical review. **Desalination**, v. 491, p. 114452, out. 2020.

XU, Yanyan *et al.* Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. **Nanomaterials**, v. 8, n. 11, p. 942, 15 nov. 2018.

YAP, Pei Lay *et al.* Multifunctional Binding Chemistry on Modified Graphene Composite for Selective and Highly Efficient Adsorption of Mercury. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 6, p. 6350–6362, 13 fev. 2019.

YU, Tiffany Mak. **ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE DE PILHAS USADAS PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO**. Foz do Iguaçu: [S.n.].

ZHANG, Yuan; XU, Youlong; LIU, Ruizhuo. Regulating cations and solvents of the electrolyte for ultra-efficient electrochemical production of high-quality graphene. **Carbon**, v. 176, p. 157–167, 1 maio 2021.

ZHAO, Minghao; CASIRAGHI, Cinzia; PARVEZ, Khaled. Electrochemical exfoliation of 2D materials beyond graphene. **Chemical Society Reviews**, v. 53, n. 6, p. 3036–3064, 2024.

ZHU, Qiang *et al.* Recent advances in graphene-based phase change composites for thermal energy storage and management. **Nano Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 115–138, 1 abr. 2024.







