

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ANTÔNIO AUGUSTO MARTINS PEREIRA JÚNIOR

**NARINGENINA DA BIOMASSA DA INDÚSTRIA DE CÍTRICOS COMO
SISTEMA DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO**

**RIO DE JANEIRO
2022**

ANTÔNIO AUGUSTO MARTINS PEREIRA JÚNIOR

NARINGENINA DA BIOMASSA DA INDUSTRIA DE CÍTRICOS COMO
SISTEMA DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Valdir Florêncio da Veiga Júnior, D.Sc.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Júnior, Antônio Augusto Martins Pereira.

Naringenina da Biomassa da Indústria de Cítricos como Sistema de Redução do Óxido de Grafeno / Antônio Augusto Martins Pereira Júnior. – Rio de Janeiro, 2022.

101 f.

Orientador(es): Valdir Florêncio da Veiga Júnior.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. Grafeno. 2. Impactos. 3. Indústria. 4. Naringenina. 5. Sustentável. i. Júnior, Valdir Florêncio da Veiga (orient.) ii. Título

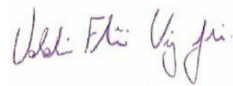
ANTÔNIO AUGUSTO MARTINS PEREIRA JÚNIOR

**Naringenina da Biomassa da Indústria de Cítricos como
Sistema de Redução do Óxido de Grafeno**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Valdir Florêncio da Veiga Júnior.

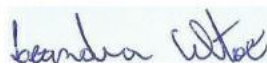
Aprovado em Rio de Janeiro, 22 de fevereiro de 2022, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Valdir Florêncio da Veiga Junior** - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. **André Ben-Hur da Silva Figueiredo** - D.Sc. do IME



Prof^ª. **Leandra Altoé** - D.Sc. da UFES

Rio de Janeiro
2022

*Agradeço aos meus pais, Antonio Augusto e Lêda Márcia,
pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar perseverança durante toda a minha vida.

Aos meus pais Antonio Augusto e Lêda Márcia pelo apoio e incentivo que serviram de alicerce para as minhas realizações.

À minha irmãs Nayara Alves pela amizade e atenção dedicadas quando sempre precisei.

Ao meu parceiro Luiz Claudio pelo seu amor incondicional, paciência e por compreender minha dedicação ao projeto de pesquisa.

Ao meu professor orientador Valdir Florêncio pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

A todos os meus amigos: Arquimedes Filho, Filipe Almeida, Daysianne Kessy, Clicia Joanna, Pedro Poubel, Pamela Neves, Wesley Oliveira que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com espírito colaborativo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio e fomento inerentes ao desenvolvimento desta pesquisa.

Também quero agradecer ao Instituto Militar de Engenharia e ao seu corpo docente que demonstrou estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

*“ A imaginação é mais importante que o conhecimento
 , porque o conhecimento é limitado, ao passo que a
 imaginação abrange o mundo inteiro”.*
(Albert Einstein)

RESUMO

O processo de redução tradicional do óxido de grafeno (OG) é, por vezes, delineado por entraves e problemas socioambientais, que está associado, sobretudo, ao emprego de compostos químicos nocivos como, por exemplo, a hidrazina, o borohidreto de sódio e o hidreto de alumínio e lítio. Com intuito de minimizar os impactos e adversidades preconizadas por essas substâncias, apresenta-se neste estudo um modelo alternativo para produção do óxido de grafeno reduzido (OGR), no qual fez-se uso da naringenina proveniente da indústria de cítricos como agente redutor do OG. É importante destacar que o emprego de substâncias antioxidantes extraídas de resíduos da agroindústria para obtenção de derivados do grafeno configura-se como uma alternativa ambientalmente amigável, econômica e inovadora. Com intuito de mensurar a ação antioxidante da naringenina e com observância para as particularidades do material fez-se uso de técnicas de caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de raios x (DRX); Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier; Espectroscopia Raman; Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial. Com base nos resultados, tem-se que a naringenina apresentou efetividade no que tange o processo de redução do óxido de grafeno, sendo, assim, uma candidata viável e sustentável para a produção do OGR.

Palavras-chave: Grafeno. Impactos. Industria. Naringenina. Sustentável.

ABSTRACT

The traditional reduction process of graphene oxide (GO) is sometimes delineated by obstacles and socio-environmental problems, which is mainly associated with the use of harmful chemical compounds such as hydrazine, sodium borohydride and lithium aluminum hydride. In order to minimize the impacts and adversities advocated by these substances, this study presents an alternative model for the production of reduced graphene oxide (rGO), in which naringenin from the citrus industry was used as a reducing agent for GO. . It is important to highlight that the use of antioxidant substances extracted from agro-industry residues to obtain graphene derivatives is configured as an environmentally friendly, economical and innovative alternative. In order to measure the antioxidant action of naringenin and observe the particularities of the material, characterization techniques were used: Scanning Electron Microscopy (SEM); X-ray diffraction (XRD); Fourier transform infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; Thermogravimetry and Differential Exploratory Calorimetry. Based on the results, naringenin was shown to be effective in terms of the graphene oxide reduction process, thus being a viable and sustainable candidate for the production of rGO.

Keywords: Graphene. Impacts. Industry. Naringenin. Sustainable.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – A estrutura cristalina do grafeno, com os vetores primitivos a_1 e a_2 e as duas sub-redes A e B.	22
Figura 2 – Dispersão linear nos pontos K e K' da zona de Brillouin	24
Figura 3 – Um nanotubo de carbono pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada	25
Figura 4 – Estrutura 2D do (a) Fosforeno, (b) Siliceno e (c) Antimoneno.	26
Figura 5 – a) A fita adesiva é pressionada contra a grafite para que as camadas superiores fiquem aderidas à fita (b). (c) A fita com os cristais do material é colocada na superfície de um substrato. (d) Ao retirar a fita, a camada inferior deposita-se no substrato.	27
Figura 6 – Variações no gap de energia de nanofitas de grafeno com bordas em forma de poltrona e zigue-zague	28
Figura 7 – Transistor vertical à base de grafeno	28
Figura 8 – Esquema representando duas camadas de grafeno não dopadas, suspensas livremente e separadas por uma distância finita “D”	30
Figura 9 – (a) Suspensão aquosa de OG e (b) Filme de OG	31
Figura 10 – Plano basal do óxido de grafeno	31
Figura 11 – Estrutura do óxido de grafeno reduzido	33
Figura 12 – Esquema de diferentes abordagens para redução do óxido de grafeno reduzido	34
Figura 13 – Método de <i>Hummers</i> e <i>Offermann</i>	35
Figura 14 – Etapas inerentes à produção do OGR	36
Figura 15 – Principais métodos de fabricação de grafeno	37
Figura 16 – Fontes naturais de flavonoides	46
Figura 17 – Estrutura básica dos flavonóides	47
Figura 18 – Estrutura química da naringina	48
Figura 19 – Etapas de incorporação da naringenina nas folhas de OGR	49
Figura 20 – Difratorômetro de raios X	51
Figura 21 – DRX do OG e do OGR	52
Figura 22 – Espectros TGA de OG e OGR	53
Figura 23 – Espectros FTIR do OG e OGR	54
Figura 24 – Espectros FTIR do OG e OGR	54
Figura 25 – Método de espectroscopia Raman (A) Trajetórias entre dois fônons durante a aplicação da espectroscopia Raman. (B) Dispersão de bordas	55
Figura 26 – Espalhamento Raman	56
Figura 27 – Espectros Raman de OG e OGR	56

Figura 28 – (A) Micrografia de camadas de óxido de grafeno; (B) Micrografia de camadas de óxido de grafeno reduzido	58
Figura 29 – Etapas de produção do óxido de grafeno reduzido	61
Figura 30 – Difractogramas das amostras de OG Puro, OGR Puro, OGR/Naringenina e OGR Ácido Ascórbico.	64
Figura 31 – Espectros FTIR das substâncias isoladas (Ácido Ascórbico e Naringenina) e das amostras OGR Puro, OGR/Ácido Ascórbico 1 (80 °C e 0,8 mmol) e OGR/Naringenina 1 (80°C e 0,8 mmol)	65
Figura 32 – Espectros FTIR das amostras OGR/Ácido Gálico, OGR/Naringenina 2 e OGR/Ácido Ascórbico 2	67
Figura 33 – Micrografias superficiais do OG: (a) aumento de 75x; (b) aumento de 150x; (c) aumento de 200x; (d) aumento de 500x; (e) aumento de 600x; (f) aumento de 2.000x.	68
Figura 34 – Micrografias superficiais do OG: (a) aumento de 8.000x; (b) aumento de 10.000x; (c) aumento de 10.000x; (d) aumento de 20.000x; (e) aumento de 40.000x; (f) aumento de 40.000x	70
Figura 35 – Micrografias superficiais do OGR puro: (a) aumento de 250x; (b) aumento de 250x; (c) aumento de 250x; (d) aumento de 500x; (e) aumento de 1.000x; (f) aumento de 2.000x.	70
Figura 36 – Micrografias superficiais do OGR/Ácido Ascórbico 1: (a) aumento de 5.000x; (b) aumento de 5.000x em outra região; (c) aumento de 10.000x; (d) aumento de 10.000x em outra região; (e) aumento de 10.000x em terceira região; (f) aumento de 30.000x	71
Figura 37 – Micrografias superficiais do OGR/Ácido Ascórbico 2: (a) aumento de 5.000x; (b) aumento de 10.000x; (c) aumento de 15.000x; (d) aumento de 15.000x; (e) aumento de 20.000; (f) aumento de 40.000x	72
Figura 38 – Micrografias superficiais do OGR/Naringenina 1: (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 5.000x; (c) aumento de 10.000x; (d) aumento de 12.000x; (e) aumento de 15.000x; (f) aumento de 20.000x	73
Figura 39 – Micrografias superficiais do OGR/Naringenina 2: (a) aumento de 20.000x; (b) aumento de 20.000x em outra região; (c) aumento de 20.000x em terceira região; (d) aumento de 40.000x; (e) aumento de 40.000x em segunda região; (f) aumento de 40.000x em terceira região	74
Figura 40 – Gráfico de espectroscopia Raman das amostras de OGR/Puro 1, OGR/Ácido Ascórbico 1 e OGR/Naringenina 1	74
Figura 41 – Gráfico de espectroscopia RAMAN das amostras de OGR/Puro 2, OGR/Ácido Ascórbico 2 e OGR/Naringenina 2	76
Figura 42 – Gráfico de TG/DTG das amostras de OGR analisadas neste estudo: (a) Grupo 1; (b) Grupo 2	77

Figura 43 – Gráficos de DSC das amostras analisadas neste estudo: (a) Grupo 1; (b)
Grupo 2. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Módulo de resistência à tração de nanocompósitos a base de grafeno . . .	29
Tabela 2 – Comparativo das propriedades do grafeno e nanotubos de carbono . . .	29
Tabela 3 – Vantagens e inconvenientes dos métodos de produção de grafeno	37
Tabela 4 – Materiais usados para a produção do OG	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRX	Difração de Raio X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IMA	Instituto de Macromoléculas
IME	Instituto Militar de Engenharia
OG	Óxido de Grafeno
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
PUC	Pontifícia Universidade Católica
RAMAN	Espectroscopia Raman
TGA	Termogravimetria
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo .

LISTA DE SÍMBOLOS

Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda
ζ	Letra grega minúscula zeta
\in	Pertence
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
mm	Milímetro
μm	Micrometro
nm	Nanômetro
M_w	Massa molecular
N_a	Número de Avogrado
w/v	Peso por volume
$m\text{Pa} \cdot s$	Mega pascoal por segundo
psi	Pressão em libra-força por polegada quadrada
T	Temperatura
V	Velocidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO	20
1.1.1	OBJETIVO GERAL	20
1.1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	20
2	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	21
2.1	CARBONO E SEUS DERIVADOS	21
2.2	ÓXIDO DE GRAFENO	30
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	33
2.4	MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO	34
2.5	SUBSTÂNCIAS ANTIOXIDANTES PRESENTES EM RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA	38
2.5.1	ÁCIDO CAFEICO	39
2.5.2	ÁCIDO ASCÓRBICO	39
2.5.3	ÁCIDO GÁLICO	40
2.5.4	ÁCIDO OXÁLICO	40
2.5.5	L-GLUTATIONA (GSH)	41
2.5.6	BACTERIORODOPSINA (BR)	41
2.5.7	POLIFENÓIS DO CHÁ (TPS)	41
2.5.8	AÇÚCAR NATURAL	42
2.5.9	ÁCIDO ETANÓICO	43
2.6	MERCADO DA INDÚSTRIA DE CÍTRICOS	43
2.7	SUSTENTABILIDADE E USO DE FLAVONÓIDES DOS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE CÍTRICOS	45
2.7.1	NARINGENINA	46
2.8	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	49
2.8.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	50
2.8.2	ANÁLISES TÉRMICAS	51
2.8.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA FOURIER	53
2.8.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	55
2.8.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	59
3.2	REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	60
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	62

3.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	62
3.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	62
3.3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	62
3.3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOU- RIER (FTIR)	63
3.3.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	63
3.3.6	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	64
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	65
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	68
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	74
4.5	ANÁLISES TÉRMICAS	77
5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O modo de vida das sociedades capitalistas contribui para a deflagração de consequências socioambientais adversas como, por exemplo, a geração excessiva de lixo, destruição de ecossistemas, desmatamento, assoreamento de cursos d'água, eutrofização de mananciais hídricos, esgotamento de recursos naturais, emissão de gases de efeito estufa (GEE) e contaminação do solo (FOSTEN, 2020; PANIZZUT, 2021) . As causas desse problema são diversas, das quais destacam-se: o consumismo, o aumento populacional, o acirramento da urbanização e o ciclo de vida curto dos produtos (PANIZZUT, 2021).

Aliado a isso, nota-se a complacência do setor público, o qual, por vezes, exime-se de responsabilidade acerca da criação de políticas que viabilizem a reciclagem, reutilização,ecoinovação, consumo verde, bem como o aprimoramento e implantação de tecnologias de produção ecoeficientes (CROCKER; CHIVERALLS, 2020; HOJNIK; RUZZIER; MANOLOVA, 2020). A geração e, posteriormente, o acondicionamento inadequado de resíduos sólidos na natureza é um dos principais percalços da atualidade, cujo fator primário centra-se no padrão de consumo e em meios de produção cada vez mais destoantes e incoerentes face às preocupações ambientais (MINELGAITÊ; LIOBIKIENË, 2019)

A escassez de diretrizes acerca da gestão operacional, tratamento, recuperação e revalorização de resíduos sólidos é uma fator que demanda atenção de lideranças sociais e entidades governamentais, uma vez que a negligência e por vezes insipidez política acerca desse tema corrobora para a suplantação de riscos a perdurabilidade das próximas gerações e equilíbrio dos sistemas (bióticos e abióticos) que compõem o planeta (MOH; MANAF, 2014; TOLBERT; SCHINDEL, 2017). Neste sentido, é vital a inclusão de mecanismos de articulação do componente produtivo e do segmento técnico-científico, visando a criação e implementação de estratégias verdes que fomentem a reciclagem e reutilização dessas matérias-primas (PIÑA-GUZMÁN et al., 2016).

A exemplo disso, tem-se a agroindústria que é responsável pela geração de uma quantidade significativa de resíduos sólidos e refugos que, em geral, são dispensados sem tratamento prévio na natureza, ocasionando desequilíbrios e percalços socioambientais. Em resumo, tem-se que esse cenário provém de um modelo de produção baseado em desperdícios e aplicação irracional de métodos agrícolas intensivos, assim como no senso comum de que os resíduos agroindustriais são impróprios e dispensáveis (OBI; UGWUISHIWU; NWAKAIRE, 2016; ABOMOHRA, 2019). No entanto, tem-se que atualmente esse panorama tem passado por mudanças expressivas com intuito de ampliar as oportunidades de usos desses subprodutos para extração de substâncias e biomoléculas de expressivo valor agregado, tais como flavonoides, carotenoides, vitaminas, açúcares, enzimas, e tocoferóis (MADEIRA, 2015; MOJUMDAR; DEKA, ; SINGH, 2019).

O beneficiamento desse tipo de matéria-prima possibilita o desenvolvimento de processos economicamente competitivos e ecológicos, ao passo que transformam os resíduos em um novo recurso, edificando, assim um modelo de "ciclo fechado" ou economia circular (EC) (RICCIARDI, 2020; OLIVEIRA, 2021). Dentre os biorresíduos que podem ser reaproveitados ou reintegrados no setor agrícola, destacam-se: cascas de frutas, fibras, sobras de alimentos, bagaços de cana-de-açúcar, resíduos florestais e madeireiros (ABOMOHR, 2019; DUQUE-ACEVEDO, 2020). Os subprodutos e refugos gerados no processamento de frutos cítricos apresentam-se como alternativas para a redução de custos inerentes aos bio processos, ampliando as possibilidades de obtenção e aperfeiçoamento de produtos biotecnológicos (ALENCAR et al., 2020). No Brasil, a laranja pêra rio (*Citrus Sinensis*) pertence ao grupo de laranjas doces comuns, isto significa que o nível de acidez dos frutos é de cerca de 1%. No mercado interno, a laranja pêra apresenta uma produção expressiva em decorrência de sua dupla aptidão: processamento para suco e consumo in natura (SANTORO, 2020). A produção desse fruto na safra 2020/2021 foi de cerca de 87 milhões de caixas (40,8 kg cada). Já para a safra de 2021/2022 estima-se uma produção em torno de 85 milhões de caixas dessa variedade de laranja (FUNDECITRUS., 2021). Esse panorama torna evidente a relevância desse produto para o mercado interno e externo. Nos últimos 10 anos, a participação dessa espécie de laranja em novas plantações foi, em média, de 45% (SANTORO, 2020). A laranja, assim como o limão, a toranja e outros cítricos são ricos em compostos bioativos que podem ser utilizados de diferentes formas para o atendimento da indústria. Dentre esses compostos, têm-se a naringenina, NAR, (5,7-Dihidroxi-2- (4-hidroxifenil) croman-4-ona), um flavonoide bioativo com atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana, antiviral, anti angiogênica e etc (ZAIDUN, 2018; SHARMA, 2021). A presença desse flavonoide não restringe-se somente a polpa dos frutos cítricos, sendo encontrado também em cascas, sementes e folhas que ainda são negligenciadas pela agroindústria. O presente estudo visa avaliar a efetividade da aplicação da naringenina como doador de átomos de hidrogênio, isto é, agente redutor do óxido de grafeno, possibilitando, deste modo, o desenvolvimento uma rota alternativa para síntese do OGR (MENDES, 2020; NIU; SANG; WANG, 2021; PATELIYA; BURADE; GOSWAMI, 2021).

O grafeno é tido como um material vanguardista e inovador, cujas propriedades são de grande interesse tecnológico e científico que atendem de modo excepcional as necessidades e anseios da sociedade moderna (YU, 2020). Torna-se importante inferir que as singularidades deste nanomaterial transpõem as fronteiras teóricas e abstratas, ampliando, assim, o arcabouço de conhecimentos da Ciência e Engenharia de Materiais (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Outrossim, pode-se dizer que o grafeno é um material coadjuvante face às mudanças e avanços preconizados pelas necessidades da humanidade (YU, 2020). A lista de potenciais aplicações deste material inclui membranas de dessalinização, sensores biomédicos, microdispositivos, painéis solares, filtros de gases

poluentes, baterias de lítio-ar, entre diversas outras (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; CUI, 2019; SCHIAVO, 2019; TIAN, 2019; ZHANG; PANG, 2021). O grafeno conta ainda com compostos intermediários que diferenciam-se por sua composição química, cristalinidade, morfologia, propriedades físico-químicas e mecânicas (AYADI et al., 2019; TIAN, 2019; XIE, ; LI, 2016). Dentre os produtos intermediários do grafeno puro, têm-se o óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR) (YU, 2020). O OG consiste em um composto oxigenado de natureza hidrofílica, baixa densidade, boa biocompatibilidade e alta condutância térmica (ARUMUGAM; KIM, 2018; YU, 2020). Esse material possui propriedades térmicas, ópticas e mecânicas similares ao grafeno, entretanto o processo de oxidação do OG contribui para uma maior interação de ligações π , levando a incorporação de grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas na nanoestrutura desse material (BOTAS; ÁLVAREZ; BLANCO, 2013; YU, 2020). O OGR por sua vez é obtido por meio da redução do óxido de grafeno. Esse processo corrobora para o restabelecimento parcial da estrutura do grafeno, uma vez que possibilita a remoção de grupos funcionais intercalados (PEI; CHENG, 2012; FARIA, 2018). Assim sendo, tem-se que os constituintes antioxidantes presentes em bio resíduos provenientes da agroindústria como, por exemplo, a naringenina configura-se como uma alternativa ecológica, sustentável e econômica para a obtenção do OGR (LEKSHMI, 2022) .

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a efetividade da naringenina da biomassa da indústria de cítricos como sistema de redução do óxido de grafeno.

1.1.2 Objetivo Específico

1. Avaliar os parâmetros experimentais para obter o OGR em quantidade adequada a partir da comparação entre OGR + ácido, ascórbico e OGR + naringenina e OGR + naringenina + ácido ascórbico (1:1 (mol));
2. Caracterizar a morfologia do OGR;
3. Avaliar as propriedades químicas e térmicas do material obtido;

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 CARBONO E SEUS DERIVADOS

O átomo de carbono (C) é conhecido desde a antiguidade, mas somente em 1789 foi designado pelo químico francês *Antoine Lavoisier*, o qual atestou em seu postulado: “*Traité Élémentaire de Chimie*”, a versatilidade desse elemento químico no alicerçamento de diferentes estruturas moleculares, as quais foram denominadas de alótropos de carbono. Dentre esses alótropos, têm-se o grafeno (2D), o diamante (3D), a grafite (3D), os nanotubos (1D) e o fulereno (0D) e as nanofitas de carbono com topologia não alternativa (pentaheptita e fagrafeno) (HIRSCH, 2010; FAN, 2019).

Há séculos, o diamante e a grafite têm sido utilizados pela humanidade na confecção de artefatos e dispositivos de cunho civil, militar e industrial (TYAGI, 2019). Em contrapartida, os alótropos de carbono de escala nanométrica (bidimensionais, monodimensionais e adimensionais) foram descobertos somente nas últimas décadas do Século XXI. É importante notar que o desenvolvimento desses nanomateriais foi fomentado por avanços tecnológicos das diversas áreas do conhecimento, dentre as quais vale destacar: física da matéria condensada, nanociência, e conceitos elementares de nanoengenharia (HIRSCH, 2010; SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010; LU; SOUKIASSIAN; BOECKL, 2012).

A exemplo dos novos alótropos do carbono, tem-se o grafeno, este que é constituído por uma rede bidimensional e plana de átomos de carbono dispostos em estruturas hexagonais densamente compactadas semelhantes a favos de mel (PYUN; KO, 2019). A espessura dessa folha nanométrica equivale ao diâmetro do átomo de carbono C e sua área de superfície é de aproximadamente 2630 m²/g (STOLLER, 2008; SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010; MEHL, 2014; CAMARGOS, 2017). De acordo com Lu, Soukiassian e Boeckl (2012), o grafeno é tido como a unidade estrutural atômica básica para uma gama de nanomateriais de carbono.

A hibridização dos átomos de carbono no grafeno é do tipo sp², isto é, cada átomo possui um orbital disposto no plano s e dois no plano p. Vale mencionar ainda que os orbitais p sobressalentes orientam-se de modo perpendicular ao plano molecular do material. Abergel (2020), afirma que esse padrão de hibridização dos orbitais do grafeno confere maior estabilidade mecânica e química ao material. Além disso, destaca-se que a configuração eletrônica do grafeno permite a consolidação das bandas de condução e valência (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010; LU; SOUKIASSIAN; BOECKL, 2012). A seguir, na Figura 1 é ilustrado o plano basal do grafeno.

Conforme exibido na Figura 1, os átomos de carbono estão dispostos nos vértices

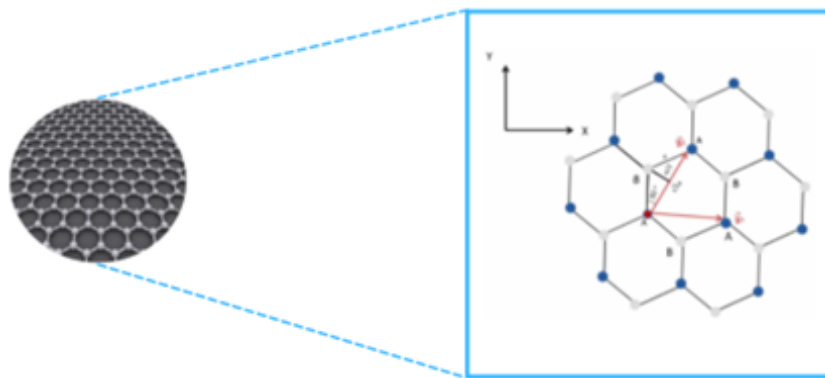


Figura 1 – A estrutura cristalina do grafeno, com os vetores primitivos a_1 e a_2 e as duas sub-redes A e B.

(DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015)

dos “núcleos” hexagonais, os quais apresentam-se condensados uns aos outros, consolidando a camada monoatômica bidimensional (plano basal) do grafeno (REIS FILHO, 2020). A rede 2D do grafeno é composta por dois sub-retículos interpenetrados, cuja distância é da ordem de 3.35 \AA e comprimento da ligação de 1.42 \AA . Frente a essas particularidades microestruturais, pode-se elucidar que o grafeno é considerado o material mais fino, leve e resistente da atualidade (YU, 2020). Os elétrons que compõem o grafeno comportam-se como partículas relativísticas sem massa, isto é, quase-partículas (partículas fictícias) que interagem entre si de forma fraca e com baixa energia (KOTOV, 2012). A natureza intrigante dessas partículas fictícias leva a um conjunto de propriedades fundamentalmente interessantes, transpondo conceitos físicos elementares e ampliando o horizonte de aplicações tecnológicas deste nanomaterial tanto em escala laboratorial como na indústria (GÖBEL; MERTIG; A.TRETIKOV, 2021).

As folhas de grafeno são redes quasicristalinas que podem ter ordem rotacional, mas não possuem simetria translacional (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2018). Os estados quânticos das quasipartículas (elétrons de Dirac) do grafeno são responsáveis por uma gama de fenômenos importantes para a compreensão das excepcionalidades elétricas e eletrônicas desse material, algumas dessas propriedades decorrem da conformação estrutural e eletrônica do grafeno, as propriedades são listadas a seguir (ABERGEL et al., 2010; LOH, 2010; SREEPRASAD; BERRY, 2012; AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2018; MA, 2020).

- O efeito Hall quântico;
- Campo elétrico ambipolar;
- Dispersão de portadores;
- Concentração de portadores;

- Polaridade de carga;
- Dopagem aprimorada por capacitância quântica;
- Níveis de energia;
- Mecanismos de transporte via férmions de Dirac;
- Hibridização orbital de energia.

Em geral, os atributos elétricos do grafeno são influenciados pelo grau de empilhamento das camadas do grafeno, estado de hibridização, potencial químico, níveis de energia local e acoplamento dopante/interface induzido por funcionalização ou interações moleculares e estado de borda (CASTRO; H., 2009) (CASTRO NETO et al., 2009; CEA; WALET; SREEPRASAD; BERRY, 2012; GUINEA, 2019). As propriedades elétricas desse nanomaterial são governadas por meio de três mecanismos: (a) conversão do estado hibridizado do carbono, (b) interações dipolo aumentadas via capacitância quântica e (c) hibridização orbital com uma molécula de interface (LI, 2016). De acordo com Castro Neto e colaboradores (2009), as propriedades das quasipartículas do grafeno são alteradas pela presença de interações de Coulomb de longo alcance, em especial, quando a energia de Fermi se aproxima do ponto de Dirac (excitações eletrônicas incomuns do tipo Dirac bidimensional). À vista dessas interações, tem-se que muitas características físicas podem ser afetadas, como, por exemplo, a compressibilidade, susceptibilidade ao spin e calor específico (KOTOV, 2012; CEA; WALET; GUINEA, 2019). Outra excepcionalidade do grafeno refere-se a alta mobilidade de seus portadores de carga, cuja magnitude é da ordem de $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (LI, 2016; XIN, 2019). Essa característica pode ser explicada pela natureza bidimensional do grafeno, assim como pela configuração em forma de cone de suas bandas de condução e valência, a qual viabiliza a dispersão linear dos pontos K e K' da zona Brillouin (cone de "Dirac"), conforme pode ser verificado na Figura 2.2 (SCHWIERZ, 2010, 2010; CHILDRES, 2013; MA, 2020). A posição no espaço dos pontos K e K' da zona Brillouin são determinados pelas equações 2.1 e 2.2, respectivamente (CASTRO; H., 2009).

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.1)$$

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a'}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.2)$$

Onde a e a' são os vetores da unidade de rede. A estrutura típica das bandas de condução e valência do grafeno são apresentadas na Figura 2.

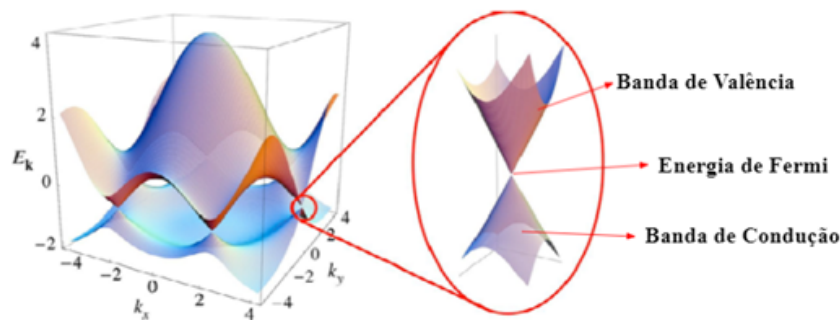


Figura 2 – Dispersão linear nos pontos K e K' da zona de Brillouin
(CHILDRES, 2013)

O grafeno também pode sustentar densidades de corrente seis vezes maiores do que a do cobre e exibe uma expressiva condutividade térmica, podendo ser empregado na fabricação de uma gama de utensílios e dispositivos de interesse industrial (PYUN; KO, 2019). Além disso, o grafeno sem defeitos é considerado completamente impermeável a todos os fluidos (gases e líquidos) (SUN, 2020).

Em decorrência dessa propriedade, o grafeno pode ser empregado no encapsulamento de fluidos, permeação seletiva de gás, nanoporo-bio-difusão, sistemas de tratamento e filtragem, sorção e armazenamento de gases e revestimento de barreira contra ferrugem (YAN; ZHAO; PAN, ; BONG; LIM; SEO, 2015; BERRY, 2013). Outrossim, o grafeno ainda pode ser empregado de modo integrado ao carvão ativado em sistemas de filtragem, permitindo a remoção de substâncias tóxicas e perigosas (BORCK; SCHRÖDER, 2017). Estes atributos estão relacionados à porosidade e área de superfície ajustável desses materiais, abrindo, assim, um grande escopo para essas aplicações (YANG; MAI, 2014).

Destaca-se ainda que o grafeno é um material dicotômico, uma vez que mescla características discordantes, tais como a fragilidade e ductilidade (GEIM, 2009; SCAFFARO; MAIO; LOPRESTI, 2019). Posto isto, apresenta-se na Figura 3 a rede bidimensional do grafeno.

Os estudos acerca dos materiais bidimensionais monoatômicos transpõem as barreiras da história. Desde 1850 pesquisadores e cientistas debruçam-se na investigação teórica deste tipo de material. Acreditava-se, em outrora, que a existência e perenidade de nanomateriais bidimensionais estava condicionada a uma sincronia de fatores físico-químicos e condições de contorno severas (PERALTA-VIDEA, 2011; KOLAHALAM, 2019).

Tal crença pautava-se na instabilidade termodinâmica desses materiais em uma escala finita de temperatura e, portanto, seria esperado sua decomposição espontânea em alótropos tridimensionais mais estáveis (GEIM, 2009; PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Em decorrência de seu aspecto morfológico, esses materiais ficaram conhecidos como tribológicos e lubrificantes (AHMADI et al., 2019).

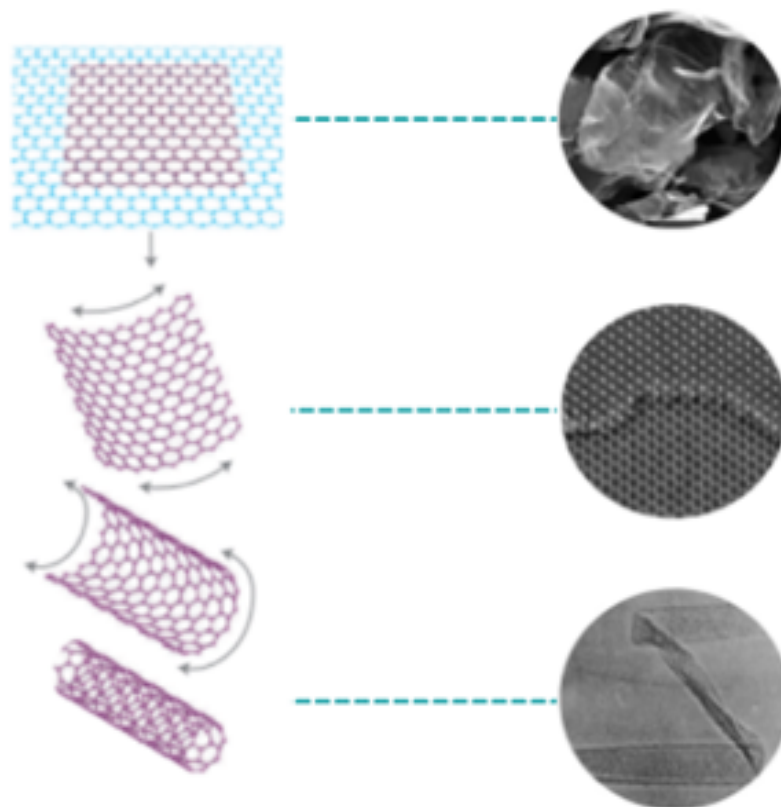


Figura 3 – Um nanotubo de carbono pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada (GEIM; NOVOSELOV, 2007)

Com advento dos avanços técnico-científicos do século XX, a síntese e o estudo de materiais nanométricos tornou-se factível, possibilitando o aperfeiçoamento dos métodos de produção desses materiais. Pode-se destacar que as propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas, catalíticas, biomédicas e termodinâmicas dos nanomateriais diferem substancialmente daquelas de um átomo isolado ou em comparação com suas contrapartes em massa (PENG, 2013; YANG; MAI, 2014). Além disso, tem-se que as propriedades e o comportamento dessas monocamadas podem ser modificados a partir da inserção intencional de defeitos (engenharia de defeitos) (PENG, 2013).

Desde a primeira síntese bem-sucedida do grafeno há pouco mais de uma década, uma variedade de materiais bidimensionais (2D) foram descobertos, dentre os quais vale ressaltar: dicalcogenetos de metal de transição, nitreto de boro hexagonal, fosforeno (P), plumbeno (Pb), estaneno (Sn), germaneno (Ge), siliceno (Si), antimoneno (Sb), arseneno (As), bismuteno (Bi), borofeno (B) e octo-nitrogênio (8-N) (AKINWANDE; BRENNAN; BUNCH, 2017; PONOMARENKO, 2020). Apresenta-se na Figura 4, a estrutura bidimensional do fosforeno, siliceno e antimoneno.

O grafeno sempre foi palco de investigações científicas, sendo alvo de suposições teóricas e formulação hipotéticas. No entanto, a síntese desse material foi efetivada

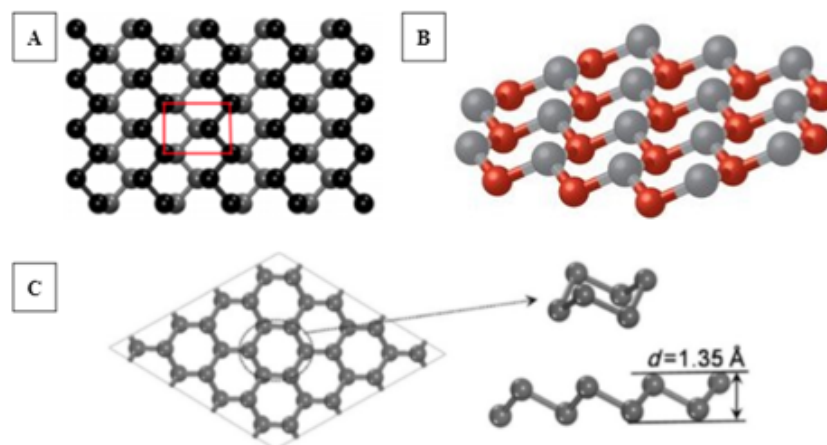


Figura 4 – Estrutura 2D do (a) Fosforeno, (b) Siliceno e (c) Antimoneno.
(VILLATORO, 2015; VILLATORO, 2018)

somente em 2004 pelos físicos André Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, os quais foram laureados com o prêmio Nobel de Física em 2010 (NAUMIS, 2010; ADETAYO A.; RUNSEWE, 2019). Atualmente, há um amplo arcabouço científico que visa averiguar as nuances e minúcias desse material, possibilitando, assim, a consolidação de novos campos de estudo, bem como para o aperfeiçoamento das técnicas e aplicações industriais (MA, 2020).

O grafeno é considerado um material quimicamente estável em decorrência de suas ondulações em escala atômica, as quais são responsáveis pela redução da energia de superfície do material. A depender do padrão do plano basal do grafeno, pode-se observar regioselectividade com manifestação de determinadas classes de reações como cicloadições e reações de inserção de carbeno. No entanto, até o momento presente a reatividade das folhas de grafeno, em termos de tamanho, forma e possibilidade de controle estequiométrico não são compreendidas de forma plena (LOH, 2010).

O método proposto por Geim e Novoselov ficou conhecido como "Scotch-tape", em português método da fita adesiva. Esse método relativamente simples instaurou uma revolução científica sem precedentes, em especial, para a física da matéria condensada (LOH, 2010). Em resposta a esses progressos, verifica-se a consolidação de um panorama técnico-industrial centrado no pioneirismo e inovação. O método da fita adesiva baseia-se na extração de folhas de grafeno da superfície da grafite mediante emprego de fitas adesivas comerciais. Após a etapa de extração, o material é colocado em um substrato para a redução do número de camadas da grafite (FONSECA, 2011; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; YE; TOUR, 2019). Apresenta-se na Figura 5 o procedimento experimental do método "Scotch-tape".

A vista de suas características estruturais, o grafeno é considerado uma celebridade em diversas esferas do conhecimento, principalmente, na Ciência e Engenharia de Materiais,

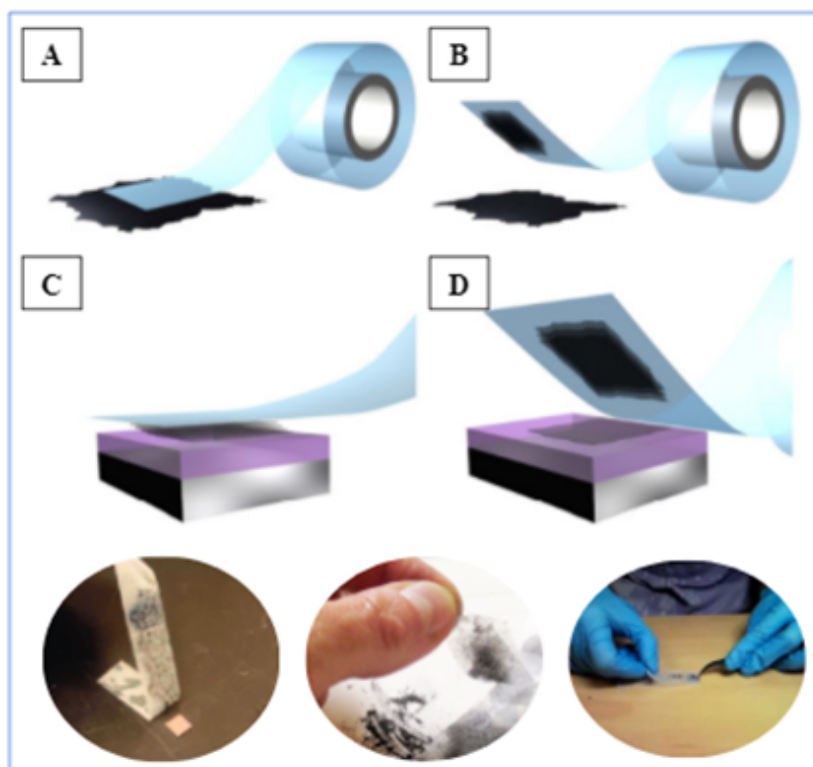


Figura 5 – a) A fita adesiva é pressionada contra a grafite para que as camadas superiores fiquem aderidas à fita (b). (c) A fita com os cristais do material é colocada na superfície de um substrato. (d) Ao retirar a fita, a camada inferior deposita-se no substrato.

(NOVOSELOV; NETO; H, 2012)

assim como em áreas correlatas. Esse material compatibiliza uma miscelânea de propriedades químicas, físicas e mecânicas, das quais destacam-se: baixa massa específica, alta mobilidade de elétrons à temperatura ambiente, impermeabilidade, estabilidade química, transmitância de luz expressiva (entre 95-98%), flexibilidade, elevado módulo de Young (aproximadamente 0,5-1,0 TPa), expressiva resistência mecânica e dureza (FRANK, 2007; WEI; BARLOW; SHEEHAN, ; BLAKE; BRIMICOMBE; NAIR, 2008; PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). O grafeno é, comumente, empregado na fabricação de transistores, devido a conversão de seus elétrons minoritários (buracos) em elétrons majoritários (portadores de carga) (SCHWIERZ, 2010). Outro atributo desse material é seu gap de energia (band gap) igual a zero, o qual pode ser modificado (ou aberto) de acordo com o propósito de emprego. Na Figura 6, apresenta-se variações no gap de energia de nanofitas de grafeno com bordas em forma de “poltrona” e “zigue-zague”.

Para a fabricação de transistores e dispositivos lógicos há a necessidade de abrir-se o gap de energia do grafeno. A abertura do *band gap* pode ser conduzida a partir da redução da área do grafeno (elaboração de nanofitas de grafeno) aplicação de tensão sob o grafeno ou pela modificação do grafeno bicamada (SCHWIERZ, 2010). Ilustra-se na

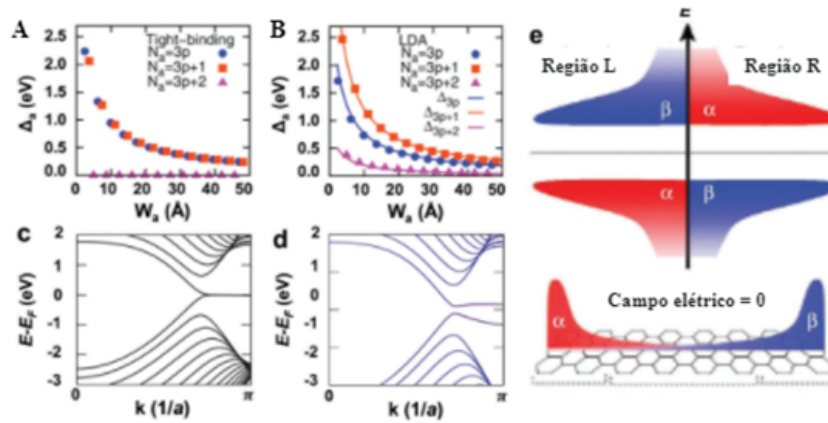


Figura 6 – Variações no gap de energia de nanofitas de grafeno com bordas em forma de poltrona e zigue-zague

(XU, 2018)

Figura 7 um modelo de transistor à base de grafeno.

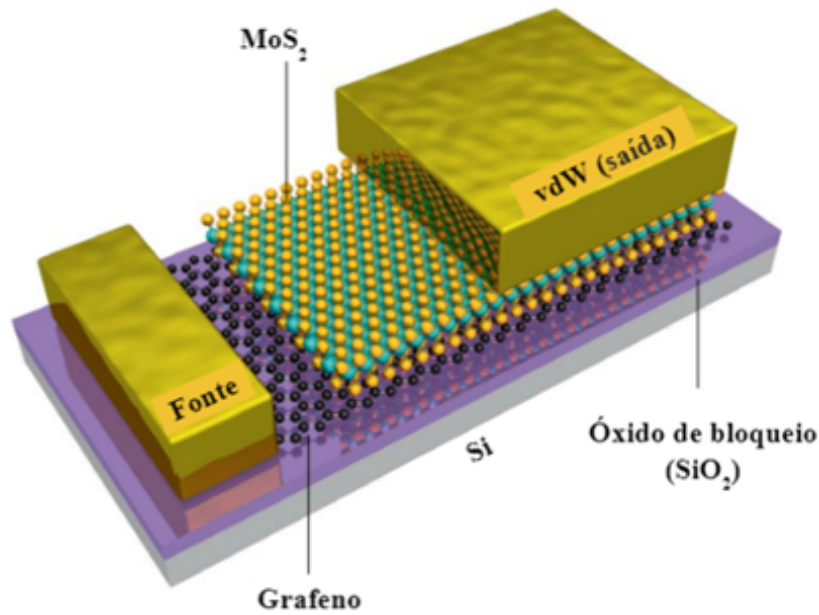


Figura 7 – Transistor vertical à base de grafeno

(ZHANG; PANG, 2021)

Há uma interdependência entre o número de camadas e as propriedades eletroeletrônicas do grafeno. Essa particularidade decorre da blindagem do campo elétrico por outras camadas que leva ao enfraquecimento da dependência elétron-buraco (KIREEV, 2017). A mobilidade de elétrons que compõem o grafeno é afetada pelas condições térmicas e tipo de substrato sobre o qual o material é depositado. Assim sendo, tem-se que o grafeno sintetizado mecanicamente a temperatura ambiente apresenta mobilidade de elétrons superior a $2.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Já o grafeno recozido em Si/SiO_2 possui mobilidade de cerca de $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

Com relação às suas propriedades mecânicas, o grafeno pode alcançar valores de resistência à tração superiores a 130 GPa, resistência à ruptura superior cerca de 200 vezes maior que a do aço e módulo de elasticidade excepcional (LEMINE, 2018). Todavia, a magnitude dessas propriedades variam de acordo com a pureza da grafite de partida, assim como com relação a espessura das folhas de grafeno (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Frank e colaboradores (2007), obtiveram um módulo de elasticidade de 0,5 TPa para amostras de camada única de grafeno com espessuras entre 2 e 8 nm.

Para ilustrar as excepcionalidades mecânicas desse material, apresenta-se na Tabela 1 um prospecto relativo ao módulo de resistência à tração de nanocompósitos confeccionados a partir de grafeno disperso em matriz polimérica.

Tabela 1 – Módulo de resistência à tração de nanocompósitos a base de grafeno

Matriz	Carregamento Ideal	E da matriz (GPa)	Aumento do módulo de tração (%)	E do grafeno (GPa)	Referência
Epóxi	8 % peso	2.8	22	14	(PROLONGO, 2014)
Epóxi	1 % peso	2.67	8	45	(CHATTERJEE, 2012)
Epóxi	2 % em peso	2.5	10	27.5	(AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2015)
Epóxi	1 % em peso	2.4	15.8	106	(AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2015)
Epóxi	5 % em peso	3	27	35	(YASMIN; DANIEL, 2004)
Epóxi	6 % em peso	2.72	23.5	20	(KING, 2012)
PVA	5 % em peso	2.9	150	177	(ABDOLMALEKI, 2015)

(PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017)

Em complemento, apresenta-se na Tabela 2 um comparativo entre as propriedades do grafeno e nanotubos de carbono.

Tabela 2 – Comparativo das propriedades do grafeno e nanotubos de carbono

Propriedades	Grafeno	Nanotubo de Carbono
Módulo de elasticidade (TPa)	1,0670 1,1967	0,989 1,058
Tensão de resistência máxima (GPa)	130	11 63
Módulo de cisalhamento	0,23±0,02	0,40±0,05
Deformação na falha	0,287 0,97	0,13
Tensão a Fratura (GPa)	106	117,1 117,9
Condutividade Térmica (W/(mk))	5000	3500

(FONSECA, 2011; TANAKA; IJIMA, 2014)

A produção em escala industrial do grafeno é afetada pela magnitude das forças de van der Waals de suas camadas intermediárias, dificultando a obtenção do grafeno monocamada (SHARMA, 2014). Contudo, nota-se um empenho incessante da comunidade científica global na busca de alternativas para o aprimoramento e otimização dos processos inerentes à fabricação do grafeno. O esquema a seguir, Figura 8, ilustra a interação de duas camadas de grafeno livremente suspensas e separadas por uma distância finita “D”.

A literatura conta com uma infinidade de estratégias que podem ser utilizadas para minimizar ou driblar os inconvenientes associados às elevadas forças de ligação que

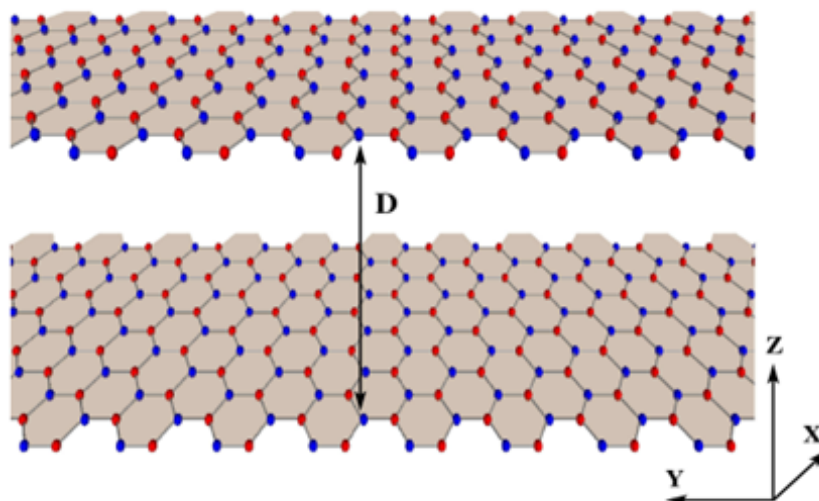


Figura 8 – Esquema representando duas camadas de grafeno não dopadas, suspensas livremente e separadas por uma distância finita “D”

(SHARMA, 2014)

intercedem as camadas de grafeno. À medida dos avanços científicos, torna-se mais palpável o desenvolvimento de rotas mais eficientes para produção deste nanomaterial.

Neste sentido, verifica-se a cada dia a instauração de novas técnicas para obtenção desse valioso nanomaterial, das quais têm-se: esfoliação química da grafite, derivatização química, expansão térmica, uso de surfactantes ou até mesmo uso concomitante dessas técnicas (YE; TOUR, 2019; KARIM, 2017).

2.2 ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno (OG) é um material amorfo, hidrofílico, resistente, flexível, não condutor, de coloração amarronzada e elevado grau de heterogeneidades, cuja estrutura é plana e carbonácea (GEIM, 2009; ZHU, 2010). Este material possui grupamentos funcionais hidroxila, carboxila e epóxi exógenos que são responsáveis pela hidroflicidade da camada atômica, além de corroborar para a ampliação da distância intercamadas (SMITH, 2019; SHANMUGANATHAN, 2020). Face ao exposto, apresenta-se na Figura 9 a suspensão aquosa e o filme de OG.

No plano basal do OG nota-se a presença de diversos grupos funcionais, tais como: hidroxilas, epóxios, carboxilas e carbonilas, os quais foram incorporados a estrutura do material após o processo de oxidação da grafite (BOTAS; ÁLVAREZ; BLANCO, 2013). Verifica-se pela Figura 10 que esses grupos estão localizados em ligações de borda e em ligações p. A fração molar de oxigênio no OG pode variar de 5 a 30% (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

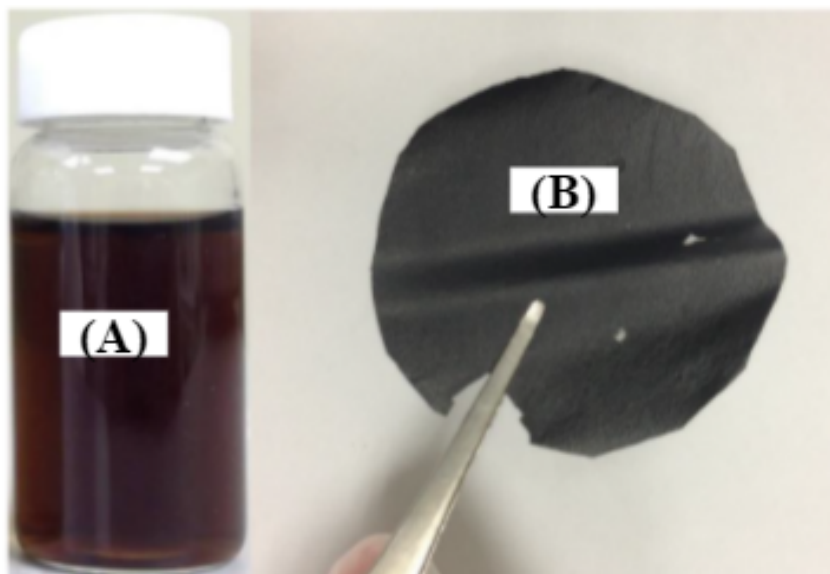


Figura 9 – (a) Suspensão aquosa de OG e (b) Filme de OG
(YANG, 2019)

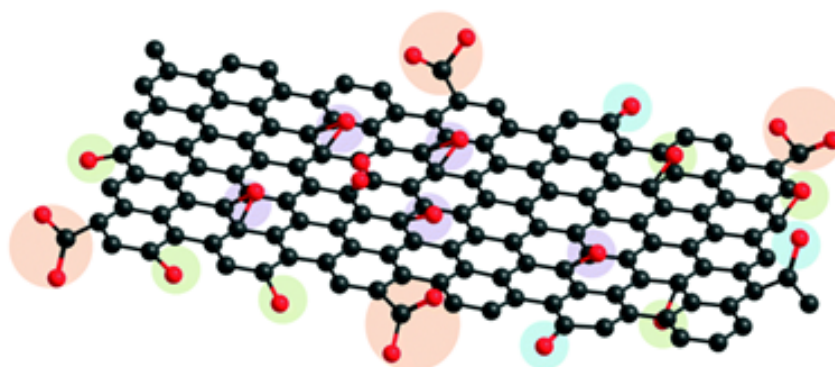


Figura 10 – Plano basal do óxido de grafeno
(NANOGRAFI-BLOGRAFI, 2019)

O tipo, quantidade e localização dos grupos funcionais interferem nas propriedades do OG ao passo que essas estão associadas à natureza química e morfológica do material (MARASCHIN, 2016). As propriedades do óxido de grafeno são influenciadas pela pureza da grafite e condições de contorno do meio reacional, das essas destacam-se: o tempo de oxidação e o tipo de agentes oxidantes empregado que é responsáveis pela reatividade do óxido de grafeno (BOTAS, 2012; SHAMAILA; SAJJAD; IQBAL, 2016).

A introdução de hidroxilas e grupamentos epóxis leva a um aumento do espaçamento interplanar. Esses grupos funcionais também promovem mudanças na hibridização dos átomos de carbono oxidados, com uma alteração da estrutura planar (sp^2) para tetraédrica (sp) (MCALLISTER, 2007; CISZEWSKI; MIANOWSKI, 2014; GAO, 2015; SHAH, 2015). Com o aumento do tempo de oxidação, o processo de separação das camadas da grafite se torna mais evidente (HIRATA, 2004). As faixas de tempo consideradas adequadas para

efetivação da oxidação são de algumas horas ou até mesmo dias. No entanto, existem trabalhos que empregam tempos de oxidação mais baixos, como, por exemplo, o estudo conduzido por Contreras e Briones (2015), no qual foi empregado um intervalo de de 3 horas para efetivação da oxidação. Contudo, também existem pesquisas publicadas que empregam tempos de oxidação que ultrapassam dias e até mesmo semanas (ROUKE, 2011).

Inicialmente, o óxido de grafeno foi sintetizado a partir da mistura de uma porção de clorato de potássio a uma pasta de grafite em ácido nítrico fumegante trazendo contribuições importantes para a técnica proposta por Brodie (STAUDENMAIER, 1898), ao passo que contou com uso do ácido nítrico fumegante, bem como do ácido sulfúrico concentrado e adição de múltiplas alíquotas de clorato ao longo da reação. Os avanços introduzidos por Staudenmaier foram cruciais para obtenção de um óxido de grafeno altamente, além disso, esse método conferiu maior praticidade à síntese desse composto. Hummers e Offeman (1958) implementaram uma rota alternativa para produção de OG. Neste novo método, a grafite é oxidada por tratamento com permanganato de potássio ($KMnO_4$) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Esses procedimentos envolvem a geração de gases tóxicos como, por exemplo, dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e dióxido de cloro (ClO_2) (MARCANO, 2018).

Os processos de obtenção de óxido de grafeno são fortemente influenciados por condições e fatores experimentais, bem como por parâmetros reacionais da oxidação do grafite. Essas variáveis devem ser levadas em consideração durante as etapas preliminares de estudo e seleção da metodologia de produção mais condizente com o propósito da pesquisa. Quando o óxido de grafeno é submetido a temperaturas moderadas (70 °C), a redução térmica do óxido de grafeno é ineficiente, gerando, por consequência, um material metaestável (ZHOU; BONGIORNO, 2013). Dentre as etapas que delineiam a síntese do OG, pode-se destacar: peeling ácido da grafite em banho ultrassônico, oxidação da fase líquida do grafite, redução do agente oxidante residual, hidrólise da grafite, estabilização dos grupos funcionais, purificação, conversão do óxido de grafite em óxido de grafeno por sonicação e por fim, determinação das concentrações do óxido de grafeno obtido mediante técnicas de caracterização como espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ultravioleta (CHAPARRO, 2014).

As metodologias empregadas para obtenção do OG são classificadas de diferentes modos. A exemplo disso, têm-se: os métodos à base de Clorato, métodos de Brodie, Staudenmaier e Hofmann e métodos à base de permanganato também conhecido como método de Hummers e Offeman (WONG; QUESADA-GONZÁLEZ; S., 2021). Em resumo, tem-se que o OG é preparado mediante oxidação de flocos de grafite que conferem a esse material hidroflicidade, dispersibilidade em diversos solventes e compatibilidade em diversas matrizes poliméricas (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021).

2.3 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

O óxido de grafeno reduzido (OGR) é um composto com características intermediárias ao grafeno. As propriedades deste nanomaterial despertou o interesse de estudiosos e cientistas de diversas áreas do conhecimento, sobretudo, dos domínios ligados à Ciência e Engenharia de Materiais (PARK; RUOFF, 2015; SMITH, 2019).

Tem-se que o OGR é um material ilustre no que diz respeito às suas propriedades e perspectivas técnico-industriais, sendo empregado, por exemplo, na concepção de supercapacitores, suporte catalítico em células a combustível poliméricas, sensores, filtros, cimentos geopoliméricos, dispositivos CMOS (Semicondutor de óxido metálico complementar), nanocompósitos termoplásticos e sensores de radiação tridimensional (CORDEIRO, 2018; FEIZI, 2019; KHAN, 2020; ÇİPLAK, 2020). A Figura 11 apresenta a estrutura típica do óxido de grafeno reduzido.

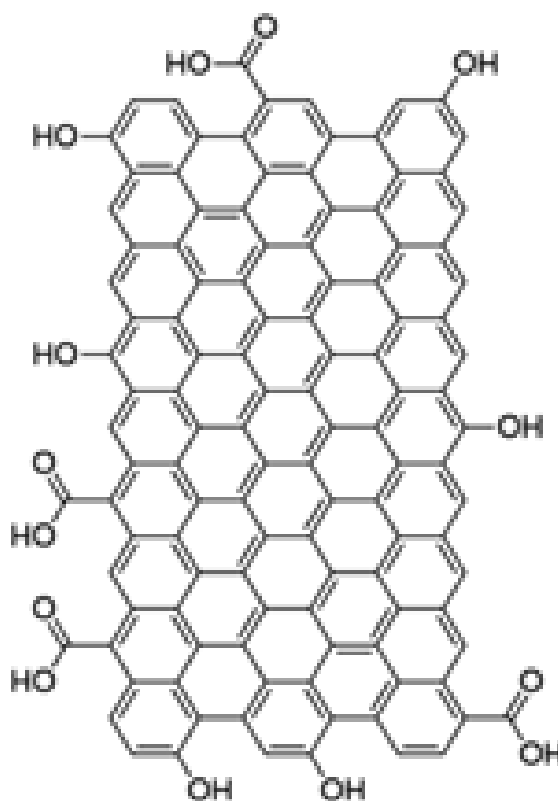


Figura 11 – Estrutura do óxido de grafeno reduzido
(MERCK, 2021)

O OGR pode ser sintetizado por meio de diferentes rotas de produção que possibilitam a remoção de grupos oxigenados presentes no óxido de grafeno. Ao longo das décadas uma pluralidade de métodos de redução do OG foram propostos, dos quais a maior parte enquadra-se na categoria de produtos químicos, biológicos e fotomediados (GANGULY, ;

AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021). A Figura 12 apresenta as diferentes abordagens de redução do óxido de grafeno.

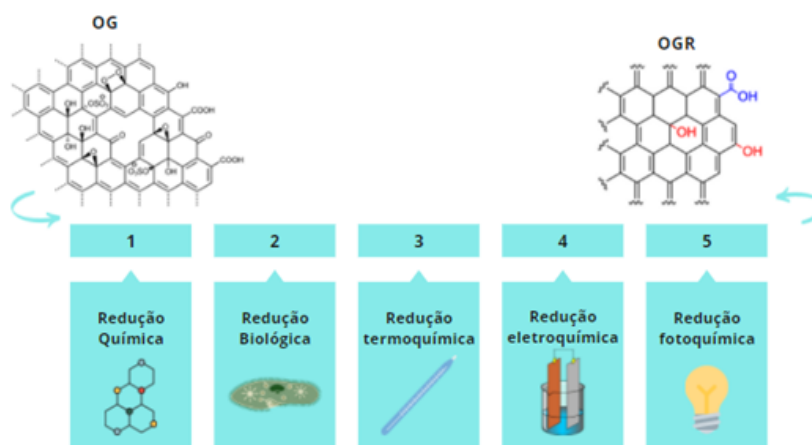


Figura 12 – Esquema de diferentes abordagens para redução do óxido de grafeno reduzido (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021)

Os átomos de carbono que compõem o óxido de grafeno reduzido possuem hibridização dos tipos sp^2 e sp^3 (LU, 2018). As regiões providas de hibridizações sp^2 possuem três orbitais de valência em que cada átomo de carbono forma ligações com outros três átomos adjacentes, consolidando sub-retículos triangulares de Bravais em duas dimensões. O elétron de valência sobressalente ocupa uma posição normal ao plano da estrutura ($2p_z$), dando origem a uma ligação com elevado grau de deslocalização e mobilidade eletrônica (DREYER, 2010).

2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO

A rota de obtenção do grafeno é definida a partir de três etapas principais: oxidação da grafite, esfoliação do óxido de grafite e redução do óxido de grafeno. Na primeira etapa a grafite é oxidada através de métodos químicos e/ou térmicos. No decorrer desse processo os átomos de carbono que estão inicialmente hibridizados em sp^2 são oxidados a sp^3 . Posteriormente, os grupos são incorporados à estrutura do material (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021).

A partir desta etapa, é obtido o óxido de grafite (OGR). A oxidação da grafite, em geral, é realizada mediante o método de *Hummers* e *Offerman*, o qual baseia-se na geração do óxido de manganês (Mn_2O_7) por meio da reação entre o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e permanganato de potássio ($KMnO_4$). Essa metodologia pode apresentar modificações no que concerne ao tipo e a proporção dos reagentes, uso de agentes intercalantes e até mesmo nas condições inerentes ao processamento (MARCANO, 2018; ZHU, 2010; YAN; ZHAO; PAN, ; DOMINGUES, 2013). A seguir, na Figura 13 é apresentado um esquema do método de *Hummers* e *Offerman*.

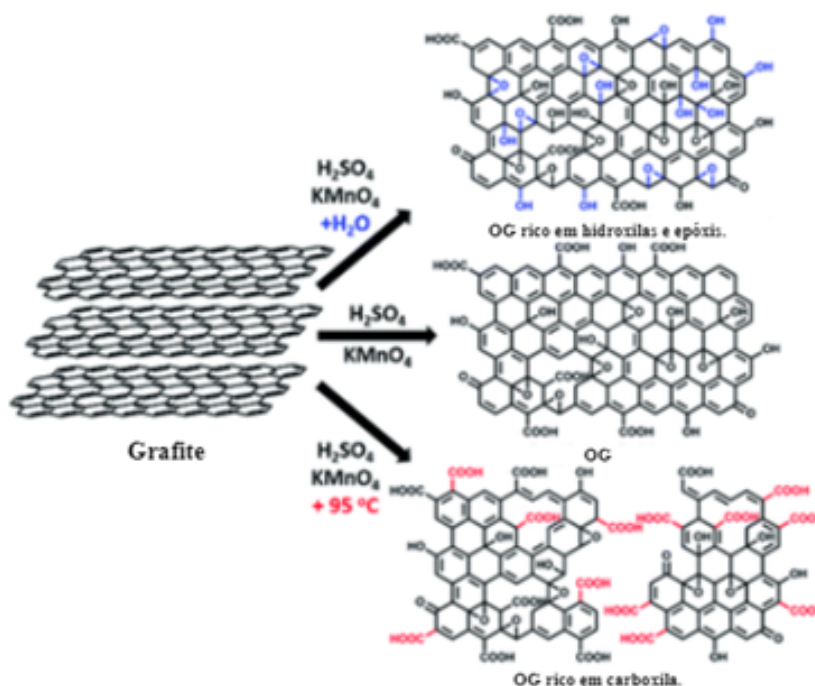


Figura 13 – Método de *Hummers e Offermann*
(CHEN, 2016)

As alterações nos parâmetros inerentes à síntese do grafeno, levam a modificações nos graus de oxidação do óxido de grafite e no tamanho e configuração das folhas do material. A etapa de esfoliação é efetivada por meio da dispersão e separação das folhas bidimensionais do óxido de grafite, nesta etapa emprega-se técnicas sonoquímicas e de microondas (YI; SHEN, 2015; XU, 2018). A etapa de redução do óxido de grafeno consiste em um método químico caracterizado pelo uso de um agente redutor/estabilizador dos grupamentos funcionais como, por exemplo, o borohidreto de sódio, hidrazina, metais, ácido ascórbico, flavonóides, ácido gálico entre outros (FAN, 2010; ZHU, 2011; WANG, 2012; TAS; ALTIN; BEDELGOLU, 2019). O OGR pode ser obtido em dispersões, na forma de pó ou filmes (FENG, 2013).

A razão entre os átomos de carbono e oxigênio, C/O, do OGR é da ordem de 12/1. Essa medida é importante, pois evidencia que após o processo de redução há uma diminuição na concentração de oxigênio presente no plano basal do material, indicando, assim, que certa quantidade de grupos funcionais oxigenados foram removidos (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021). A Figura 14 apresenta um esquema das etapas inerentes à produção do OGR.

As rotas de síntese do grafeno diferem-se em decorrência do método utilizado, tipos de agentes redutores, materiais e insumos, custo, rendimento, dispersabilidade e escalabilidade do processo. A exemplo disso, tem-se a microesfoliação mecânica, microesfoliação química e deposição química a vapor. Na microesfoliação mecânica as camadas de grafeno

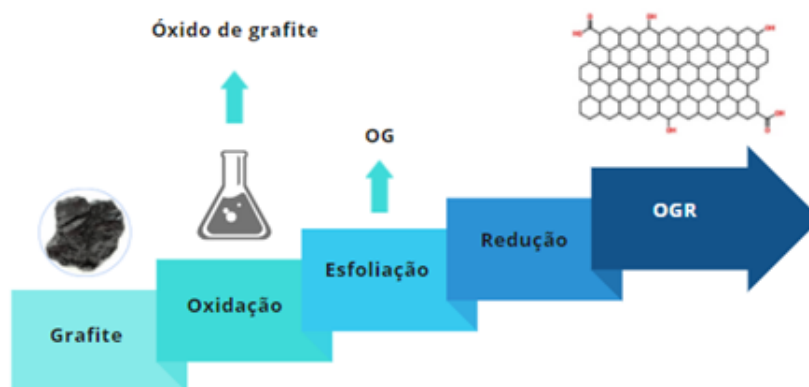


Figura 14 – Etapas inerentes à produção do OGR

são descamadas com auxílio de uma fita adesiva por meio de movimentos de “colagem” e “descolagem”. Este processo contribui para a clivagem preferencial nos planos cristalinos, expondo os planos atômicos. Em seguida, as camadas de grafeno passam por um banho em solução de acetona e substrato de dióxido de silício (NOVOSELOV, 2004; CAMARGOS, 2017).

A micro-esfoliação química dá-se pelo enfraquecimento das ligações de Van der Waals entre as camadas constituintes da grafite, levando ao rompimento parcial da rede deste material. Este método conta com a inserção de reagentes (agentes oxidantes) no espaço entre as camadas, tais como ácido sulfúrico, ácido nítrico, permanganatos e clorados. Posteriormente o material resultante (grafite intercalado) é submetido a esfoliação por ultrassom, que permite a segregação das camadas de grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; CAMARGOS, 2017).

A deposição química do grafeno na fase vapor (CVD) pauta-se na ativação de reagentes gasosos que reagem entre si e formam um depósito sólido estável que é mantido, posteriormente, sob um substrato. Essa técnica apresenta baixo custo e mostra-se promissora no que tange a aplicações de grande escala (DEOKAR, 2015). O trabalho conduzido por Deokar e colaboradores (2015) contam com o emprego do CVD, no qual os autores depositaram o vapor de grafeno em folhas de cobre. Os resultados da pesquisa indicam a efetividade desta técnica, sobretudo, em termos de produção de grafeno de alta qualidade (mono e bicamada).

Em outra vertente, tem-se o *peeling* da grafite com fita adesiva que consiste em uma técnica aprimorada no que diz respeito à qualidade estrutural do material. Entretanto essa técnica possui baixo rendimento, inviabilizando, desse modo, o uso em aplicações industriais. De modo análogo ao *peeling* da grafite, o método CVD proporciona o crescimento de monocamadas com baixo número de defeitos, mas possui baixa eficiência produtiva (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). A Figura 15 ilustra os principais métodos de fabricação de grafeno.

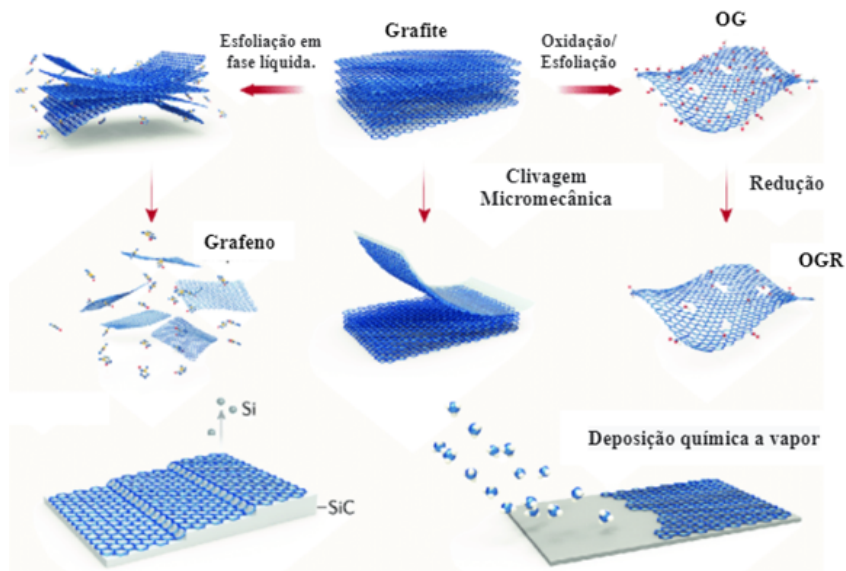


Figura 15 – Principais métodos de fabricação de grafeno (WANG, 2017)

Em complemento, apresenta-se na Tabela 3 as vantagens e inconvenientes de cada uma dessas metodologias.

Tabela 3 – Vantagens e inconvenientes dos métodos de produção de grafeno

Método	Vantagens	Desvantagens
Técnicas de Esfoliação Mecânica	Flocos de alta qualidade Método de preparação simples Baixo custo e fácil Nenhum equipamento especial necessário Alta dispersabilidade Método escalonável Alta processabilidade Alto rendimento Relativamente barato	Baixo Rendimento Filmes desiguais Dimensões dependentes do tamanho do cristal Propriedades elétricas fracas Processo demorado Processo potencialmente explosivo Uso de produtos explosivos Flocos de área pequena Baixo Rendimento
Esfoliação Eletroquímica	Alto rendimento Eficácia de custos Alta processabilidade Ambientalmente benigno Escalável Produção rápida Boas propriedades eletrônicas	

(FONSECA, 2011; TANAKA; IJIMA, 2014)

2.5 SUBSTÂNCIAS ANTIOXIDANTES PRESENTES EM RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Os resíduos agro-industriais são gerados durante o processamento de alimentos, fibras, madeira entre outros. A produção desses insumos ocorre em usinas sucroalcooleiras, abatedouros, manejo de animais, indústrias de processamento de grãos, frutas e hortaliças, assim como durante a produção de celulose, papel e curtumes (SILVA, 2020). Esse cenário contribui para a deflagração de mazelas socioambientais, devido à gestão ineficiente dos resíduos que são dispostos de maneira ambientalmente inadequada sem tratamento prévio, interferindo no equilíbrio e manutenção do meio ambiente. Vale destacar que estes resíduos apresentam potencial de uso em etapa posterior ao processamento, uma vez que contêm substâncias singulares de elevado valor agregado na indústria (MELO, 2011).

Dentre essas substância, destaca-se os compostos bioativos com ação antioxidante (agentes redutores naturais) como o ácido ascórbico, a naringenina, a vitamina E, o ácido gálico, a catequina, o -caroteno, quercetina, tocoferóis e os polifenóis (OLIVEIRA, 2009). As substâncias naturais com atividade antioxidante podem ser extraídos da casca e do caroço de diversos vegetais como a *Annona crassiflora* (araticum), *Solanum lycocarpum* (lobeira), *Eugenia dysenterica* (cagaita), *Caryocar brasiliense* (pequi) e *Swartzia langsdorffii* (banha de frango) que fazem parte da flora do Cerrado, sendo comumente consumidas por nativos desse bioma. Os agentes redutores naturais também podem ser encontrados no bagaço de uva Isabel (*Vitis labrusca*), bagaço de uva Verdejo (*Vitis vinifera*) e bagaço de goiaba (*Psidium guajava*) (MELO, 2011).

No estudo conduzido por Roesler e colaboradores (2007) foi verificado altos teores de fenóis totais em resíduos de determinadas frutas. Dos quais, tem-se os extratos aquoso e etanólico da casca do pequi, os quais apresentaram concentração de 9,44 e 17,98 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente. Já o extrato etanólico obtido de sementes de cagaita apresentou uma concentração de fenóis de 14,15 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

A pesquisa conduzida por Oliveira e colaboradores (2009) atesta que há uma infinidade de fontes naturais de substâncias isoladas com ação antioxidante oriundas de espécies vegetais. Neste estudo foi realizada uma compilação de informações sobre a capacidade antioxidante de frutos, cereais, óleos vegetais, plantas aromáticas e resíduos da agroindústria. Além disso, é apresentada uma descrição dos métodos habituais para avaliação do potencial antioxidante desses insumos, assim como a identificação e implementação de processos agroindustriais que viabilizem a produção de suplementos antioxidantes.

Dentre as substâncias antioxidantes utilizadas na redução do óxido de grafeno algumas substâncias naturais são utilizadas para tal função, dentre as quais é possível destacar: ácido caféico, ácido ascórbico, ácido gálico, ácido oxálico, L-glutationa, Bacteriorodopsina (bR), polifenóis do chá verde e ácido etanóico; substâncias que serão descritas

nos subtópicos a seguir.

2.5.1 Ácido Cafeico

O ácido 3,4-hidroxicinâmico (C₉H₈O₄) conhecido também como ácido cafeico (AC) ou ácido 3-(3,4-dihidroxifenil)-2-propenóico é um composto orgânico aromático de cadeia carbônica mista e insaturada constituída pelo ácido cinâmico e benzeno hidroxilado (SOVA, 2012; ESPÍNDOLA, 2019).

Essa biomolécula pertence ao grupo dos polifenóis, precisamente, a classe química dos ácidos fenólicos (GÜLÇIN, 2006). O ácido cafeico, assim como seus derivados são substâncias biologicamente ativas de grande importância no que se refere a tolerância e controle do estresse biótico e abiótico das plantas, como ataques de patógenos, estresse por baixa e alta temperatura, luz ultravioleta (UV), seca, estresse por metais pesados e estresse por salinidade (RIAZ, 2019).

Destaca-se que esse fitonutriente é um dos produtos gerados durante o metabolismo secundário de espécies vegetais (via dos fenilpropanóides) (GÜLÇIN, 2006; HERNÁNDEZ-CHÁVEZ; GOSSET,). Essa substância pode ser encontrada em abundância em plantas, frutas e vegetais, dos quais destacam-se: azeitona, café, sálvia, orégano, hortelã, alecrim, tomilho, sementes de girassol, batata, cenoura e bardana (erva-dos-pegamossos) (HERNÁNDEZ-CHÁVEZ; GOSSET, ; TAJNER-CZOPEK, 2020; MIRZAEI, 2021; KADAR, 2021). O ácido cafeico também pode ser isolado de vinhos, chás, própolis e resíduos de vegetais (MIRZAEI, 2021).

O AC e seus derivados (ácidos cafeoilquínicos e ácidos dicafeoilquínicos), assim como o ácido clorogênico (éster formado entre o ácido cafeico e o ácido quínico) são responsáveis pelo escurecimento enzimático de espécies vegetais, sendo, portanto, um agente antioxidante natural (SHIROUITAGAKI, ; TAJNER-CZOPEK, 2020; LIU, 2021).

2.5.2 Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico, comumente conhecido como “vitamina C”, é uma ceto lactona (DHARA; DEBIPROSAD, 2019). É encontrada principalmente em frutos cítricos, como laranja e limão, mas também está disponível em outras fontes naturais, como acerola, couve, tomate, brócolis, morango e pimenta (IQBAL, 2004).

Em relação ao seu comportamento antioxidante, sua principal atividade é remover o oxigênio, que captura o oxigênio presente no meio reacional, de modo a torná-los indisponíveis para propagarem a autooxidação. Também pode apresentar uma outra atividade, em que a molécula doa elétrons aos radicais e que se estabilizarão por ressonância, impedindo que tais radicais reagem com oxigênio ou outras moléculas para formar radicais mais reativos (SMIRNOFF, 2018).

Na redução do óxido de grafeno (OG), estudos propõem que o ácido ascórbico sofra oxidação para formar um intermediário oxidativo do ácido dehidroascórbico (DHA) com dois prótons. Tais prótons apresentam extrema afinidade para reagir com os grupos oxigenados presentes no OG, liberando água, a qual será posteriormente utilizada em tratamento térmico para restaurar as ligações na estrutura do grafeno (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021).

2.5.3 Ácido Gálico

O ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico) é um polifenol sendo naturalmente encontrado em chás, uva, framboesa, amora, mirtilo, e em outras frutas, além de estar presente no mel e no vinho. Ademais, está presente em algumas plantas, como no carvalho (*Quercus robur*) e na castanheira-portuguesa, como tal espécie é conhecida no Brasil (*Castanea sativa* L.). A substância caracteriza-se por ser um antioxidante primário, isto é, promove a remoção ou inativação de radicais livres presentes no meio reacional por meio da doação de hidrogênio (RAO, 2009; VERMA; SINGH; MISHRA, 2013; BADHANI; SHARMA; KAKKAR, 2015).

Com relação à redução do óxido de grafeno, o ácido gálico se mostra um composto com resultados promissores no processo. A hidroxila fenólica em sua estrutura reage com o grupo epóxi presente no OG, de modo a formar uma hidroxila. O carbono desta nova hidroxila formada reage com outra hidroxila, originando um produto intermediário e água. Tal intermediário é posteriormente submetido a reações de eliminação para formar a estrutura com hibridização sp^2 (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021).

2.5.4 Ácido Oxálico

O ácido oxálico (ácido etanodióico) é um ácido orgânico de estrutura simples. Indivíduos do reino vegetal, incluindo plantas terrestres e árvores lenhosas, como coníferas, acumulam e retêm ácido oxálico em suas folhas, agulhas e galhos. Destaca-se por estar presente em folhas de brócolis, couve e couve-flor quando submetidas ao cozimento, como também nas camadas externas de grãos de cereais, como no farelo de trigo (SANTOS, 2006; J. BENEVIDES et al., 2011). O composto se destaca por preservar a qualidade e por postergar efeitos fisiológicos do envelhecimento de frutas. Embora seu mecanismo de atuação ainda não tenha sido elucidado, a substância se relaciona com o impedimento do acúmulo de espécies de oxigênio reativas no meio reacional (SERNA-ESCOLANO, 2021).

Além disso, sua atuação na redução do óxido de grafeno se dá por remover os grupamentos oxigenados do OG, liberando HO. Um grupamento hidroxila é protonado em meio básico de oxalato de sódio, produzindo água e formando o carbocátion. Os íons oxalato então interagem com os hidrogênios na vizinhança para formar as ligações da

estrutura do grafeno (FENG, 2020).

2.5.5 L-Glutationa (GSH)

A L-glutationa, mais comumente referida como GSH, é o principal tri peptídeo contendo tiol de baixa massa molecular (307,32 g mol⁻¹), composto por glutamato, cisteína e glicina (GAUCHER, 2018).

Encontra-se em maioria das células vivas de bactérias, em mamíferos, plantas e fungos. A GSH é frequentemente usada por suas propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, e está disponível na forma de suplemento, mas também pode ser obtida de fontes alimentares. Entre os alimentos ricos em GSH incluem-se castanha do Pará, brócolis, couve-de-Bruxelas, couve rábano, couve-flor, repolho, cebola e alguns cogumelos (COMINETTI et al., 2011). Entre várias funções, ainda possui a capacidade de proteger do estresse oxidativo de importantes compostos celulares da ação de radicais livres, dos efeitos nocivos da poluição do ar, de metais pesados e da radiação (RODRIGUES, 2015). Com isso, ao inserir a GSH na preparação de GO, simultaneamente consegue reduzir e estabilizar as monocamadas de nanofolhas de GO. Isto acontece, pois, a repulsão eletrostática entre os ácidos carboxílicos terminais da GSH e do GO oferece carga negativa suficiente. O que favorece uma dispersão estável em solução aquosa e em solventes polares a próticos, evitando assim aglomeração e precipitação (PHAM, 2011; WONG; QUESADA-GONZÁLEZ; S., 2021; SINGH, 2021).

2.5.6 Bacteriorodopsina (bR)

Em métodos de redutores naturais, a bacteriorodopsina (bR) tem um excelente emprego. Consiste em uma proteína de membrana, pertencente à família de bactérias roxas Halobacteria, principalmente encontrada em *Halobacterium salinarum*. Por ser considerada como uma bomba de prótons movida a luz, quando irradiada luz de comprimento de onda, consegue converter os elétrons ligados em radicais livres (SINGH, 2021). Dessa forma, o seu uso como mecanismo de redução de óxido de grafeno, compreende a distribuição de prótons de bR entre as folhas de OG. No momento em que é irradiado a luz amarela (80 mW cm⁻¹, 530 nm), há a interação de grupos oxigênio, formando moléculas de água e restaurando a estrutura de carbono hibridizado sp², assim tendo como resultante o óxido de grafeno reduzido (rGO) (AKHAVAN, 2015).

2.5.7 Polifenóis do Chá (TPs)

O chá-verde (GT) tem sido associado a uma série de ações antienvhecimento e anti-inflamatórias. Como tal, o GT é um antioxidante eficaz, o que significa que pode eliminar os radicais livres e proteger as células dos danos oxidativos. Em sua composição,

mais de 10% das folhas está relacionada aos polifenóis, ou seja, aproximadamente até 30% do seu peso seco (AGARWAL V.; ZETTERLUND, 2021).

Os polifenóis do chá-verde (GTPs) são um grupo de compostos que estimulam o metabolismo e têm vários benefícios para a saúde. Os GTPs são constituídos de epicatequina (EC), galato de epicatequina (ECG), epigalocatequina (EGC) e galato de epigalocatequina (EGCG). Onde, o EGCG possui as maiores concentrações de catequinas, retratando a sua grande funcionalidade antioxidativa (WANG, 2017).

Em sua estrutura química, os Polifenóis do chá (TPs) demonstram facilidade em doar um elétron ou átomo de hidrogênio, tornando-o assim, um agente redutor eficiente. Dessa forma, o processo de reação entre o grupo hidroxila fenólicos dos Tps e grupo epóxi no GO pela abertura do anel nucleofílico, forma de um grupo hidroxila. Esses íons de hidrogênio atuam como catalisadores para promover a desidratação do GO, resultando na formação de água como subproduto e na estrutura de carbono hibridizada sp^2 do OGR (AKHAVAN, 2015; ABDULLAH; ZAKARIA R.AND ZEIN, 2014).

2.5.8 Açúcar Natural

Os carboidratos são um dos três macronutrientes encontrados nos alimentos ao lado de gorduras e proteínas. É possível visualizar que em uma molécula de carboidrato contém exclusivamente átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, com uma fórmula geral de $(CH_2O)_n$. Os dois monômeros (unidade única) mais comuns em carboidratos são glicose (GI) e frutose; essas cadeias podem ser unidas para formar cadeias mais complexas, como amido ou celulose. O glicogênio é uma exceção a essa regra: é composto principalmente de cadeias que contêm moléculas de glicose e frutose. A GI é um açúcar importante para o metabolismo energético da maioria de organismos vivos, contribuindo na nutrição dos mesmos. Disponibilizado comercialmente na forma de um pó branco, cristalizado, adocicado, inodoro, apresenta fórmula $C_6H_{12}O_6$ e peso molecular $180,16 \text{ g/mol}$ (SILVA et al., 2018).

Com capacidade redutora e propriedades não tóxicas, a GI funciona como agente redutor. Entretanto, possui uma baixa eficiência adotada a redução de GO, porém ao adicionar elementos como amônia que eleva o pH da reação ou catalisador como a folha de ferro (Fe), é possível visualizar aplicabilidade. Em solução de amônia, a GI é oxidada pelo GO e forma ácido aldônico, que ainda pode ser transformado em lactona. Com isso, os produtos oxidados de glicose possui grupos de hidroxila e carboxila que podem formar ligações de hidrogênio com as funcionalidades residuais de oxigênio nas superfícies GO reduzidas para formar uma dispersão coloidal estável de glicose-rGO (ZHU, 2010).

De forma semelhante, o catalisador como a folha de Fe, oxida a GI em ácido glucônico e prótons. Esses prótons em contato com os grupos epóxi e hidroxila, acabam

formando uma ligação dupla carbono-carbono e água como subproduto. Quimicamente, a GI e o ácido glucônico, podem se ligar ao carbono do GO resultante, estabilizando o Rgo (ZHU, 2010; AKHAVAN O.; GHADERI, 2012).

2.5.9 Ácido Etanóico

O ácido etanóico (CHCOOH) ou ácido acético (AA) configura-se como uma função orgânica oxigenada de cadeia saturada e aberta. Esse ácido carboxílico é o principal constituinte do vinagre e também está presente no vinho, na cidra, no malte e até mesmo no álcool (WAGNER, 2014). Face a suas características e propriedades, essa substância tem sido tradicionalmente empregada na conservação de alimentos, assim como solvente ou ingrediente intermediário de uma variedade de produtos químicos de interesse comercial, dentre os quais destacam-se: monômeros de acetato de vinila (VAM), acetato de celulose (acetato anidro), éster de acetato e ácido tereftálico (TPA) que é a matéria-prima do polietileno tereftalato (PET) (BUDIMAN, 2016; PAL; NAYAK, 2016; SARCHAMI; BATTA; BERRUTI, 2021).

O AA é produzido por um processo de fermentação aeróbica, cuja via de síntese se baseia na oxidação do etanol presente em frutas (uva, maçã e coco) e grãos (arroz e trigo) (BARTOWSKY; HENSCHKE, 2008; SANTOS, 2019). Além disso, tem-se que processo é sediado por agentes biológicos, tais como fungos e bactérias. Dentre esses, têm-se as bactérias do ácido cético (BAA) e o fungo *Micoderma aceti* que se caracterizam por sua versatilidade no que diz respeito à conversão de uma série de fontes de carbono em biomoléculas de interesse industrial, no entanto a rota de síntese biológica do ácido etanoico representa apenas de 10% da produção mundial (BARTOWSKY; HENSCHKE, 2008; SARCHAMI; BATTA; BERRUTI, 2021; LACHINA, 2018).

O AA também pode ser obtido do bio-óleo que é produzido da pirólise da biomassa lignocelulósica (SARCHAMI; BATTA; BERRUTI, 2021). Em complemento, tem-se que carbonilação de metanol, oxidação de acetaldeído, oxidação de butano/nafta e carbonilação de acetato de metila são as principais vias sintéticas de produção do ácido acético (WAGNER, 2014).

2.6 MERCADO DA INDÚSTRIA DE CÍTRICOS

O setor de frutas tem sofrido crescentes movimentações nos últimos anos, devido ao fato de os consumidores estarem mais conscientes dos seus benefícios à saúde e ao uso em cuidados estéticos. Um produto de destaque é a laranja, pois apresenta forte atuação nos ramos alimentício e industrial e é de grande projeção nas exportações de países como Brasil e México. Além disso, também se mostra promissora para o desenvolvimento científico e biológico, a exemplo de recentes estudos sobre o uso da naringenina, flavonóide encontrado

na casca da laranja, no controle da bactéria causadora do Cancro Cítrico. Dessa forma, há uma crescente demanda por esse produto, o que influencia os níveis de produção e as relações de comércio internacionais, uma vez que países com tal tradição produtiva apresentaram um crescimento de seus índices nos últimos anos, bem como países que antes não possuíam tradição estão expandindo suas áreas produtivas e buscando especialização (ALLEGRA et al., 2019). Nesse sentido, observa-se a expressividade da atuação deste cítrico em variados setores, fornecendo notável contribuição para o desenvolvimento científico e, sobretudo, para as movimentações econômicas.

No Brasil, a laranja está presente em diversos setores comerciais, especialmente o alimentício, para produção de sucos, alimentos ou consumo in natura. Na safra 2020/2021, tal produção atingiu o número de 268,63 milhões de caixas com 40,8 kg cada. Enquanto para safra de 2020/2021, a estimativa é de 267,87 milhões, com 40,8kg cada. Com relação às exportações do produto, o Brasil responde a 79% delas, enquanto o México, segundo maior exportador, responde por 14%. Em 2020, foram comercializadas 319,5 mil toneladas de suco de laranja, totalizando US\$ 458,6 milhões para a balança comercial brasileira (FAEG, 2021).

Ademais, as atividades envolvidas na produção, industrialização e no processamento estão associadas com a geração de resíduos que são, por vezes, considerados descartáveis e despejados em locais inapropriados. Como uma alternativa à questão ambiental, tais resíduos, em especial os alimentícios e os orgânicos, eram utilizados para a indústria de ração animal e biocombustíveis. Contudo, novas oportunidades de reutilização desses subprodutos se mostram eficientes para a extração de substâncias químicas e compostos bioativos, como carotenóides, flavonóides, enzimas, açúcares e vitaminas (MOJUMDAR; DEKA, ; SINGH, 2019).

O reaproveitamento de biorresíduos consiste em uma atividade de benefícios econômicos e ecológicos, pois transformam os descartes em novas matérias primas. Cascas de frutas, sobras de alimentos, bagaços e fibras configuram-se como alguns biorresíduos com potencial para reutilização. Dentre os tais, a casca da laranja é um proeminente subproduto, que possibilita a extração de ácido lático, ácido acético e bioetanol, por meio do processo de ensilagem, permitindo também armazenar as cascas para posterior uso, por exemplo, na produção de biometano (FAEG, 2021).

Torna-se evidente, portanto, a variedade de utilizações destinadas à laranja e sua expressiva contribuição para o desenvolvimento. Apesar de tradicionalmente ser destinado ao setor de alimentos e de exportações, este fruto cítrico também pode ser utilizado em para extração de substâncias químicas e reaproveitamento de resíduos. Dessa forma, representa um notável produto a trazer benefícios econômicos, científicos e ambientais.

2.7 SUSTENTABILIDADE E USO DE FLAVONÓIDES DOS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE CÍTRICOS

O manejo e gestão correta dos resíduos agro-industriais se apresenta como uma alternativa para racionalização de processos e otimização no uso de recursos naturais que, porventura, poderiam ser descartados no meio ambiente. Em outrora esses resíduos eram considerados impróprios e limitados em termos de aplicações. Atualmente, esse cenário tem evoluído devido a ampliação dos conceitos e premissas que balizam o desenvolvimento sustentável, assim como na difusão de tecnologias de produção verdes (FAEG, 2021).

O beneficiamento deste tipo de matéria-prima possibilita o desenvolvimento de processos economicamente competitivos e ecológicos, além de atuar a favor da contenção de mazelas socioambientais geradas ou condicionadas pelos processos inerentes à agroindústria (ALENCAR et al., 2020). A biomassa do setor agrícola como, por exemplo, cascas, palha, caule, espigas, sementes, são fontes naturais de biomoléculas e substâncias bioativas importantes para um leque de aplicações, tais como: fabricação de medicamentos, desenvolvimento de bioprodutos de alto valor agregado, produção de óleos essenciais, cosméticos e até geração de energia (SUN, 2017; AVCDOGLU; DAYDOGLU; TÜRKER, 2019).

A citricultura é uma importante atividade agrícola mundial, cujas características perpassam a versatilidade e escalabilidade produtiva (CARVALHO, 2019). Essa indústria conta com uma variedade de produtos como sucos integrais e concentrados, refrigerantes, licores, vinagres, vinhos, óleos aromáticos, perfumes e outros. A laranja “pêra” configura-se como o principal expoente para a cadeia agroalimentar brasileira em decorrência, principalmente, da sua adaptação a fatores climáticos do país (CARRER, 2017).

O Brasil responde por cerca de 79% da produção de suco de laranja comercializado no mundo. Todavia, a indústria da citricultura, em especial, a de produção de suco é balizada por desafios ambientais que está vinculada a gestão ineficiente de seus resíduos e subprodutos gerados durante o processamento dos frutos. A exemplo disso, tem-se a casca da laranja que atualmente é pouco aproveitada pela indústria, sendo, por vezes, disposta de maneira inadequada na natureza (FAEG, 2021).

Os flavonoides (“flavus” ou “amarelo”) são uma das principais classes químicas presentes em frutos cítricos (MADEIRA, 2014). Esses componentes fitoquímicos conferem cor às plantas e apresentam bioatividade, como o coumestrol, a floridzina e a rotenona (HARBORNE, 1975; PANCHE; DIWAN; CHANDRA, 2016; VENKATESWARA, 2017). Além de seus papéis fisiológicos nas plantas, os flavonóides são substâncias fundamentais para a dieta humana, embora não sejam considerados nutrientes (VENKATESWARA, 2017). Esses compostos fenólicos possuem elevada capacidade antioxidante, anti-inflamatória, antitumoral e até mesmo antimicrobiana, inibindo o desenvolvimento de patologias e

desequilíbrios fisiológicos (VENKATESWARA, 2017; MALEKI; CRESPO; CABANILLAS, 2019; KOPUSTINSKIENE, 2020).

A natureza contempla milhares dessas substâncias, as quais estão distribuídas em cinco subclasses: flavanas, flavanonas, flavonóis, isoflavonas e antocianinas que não podem ser sintetizados pelo organismo, sendo obtidas de uma gama de espécies vegetais (SKARPALEZOS; DETSI,). A seguir, na Figura 16 são apresentadas algumas fontes naturais dessas biomoléculas.

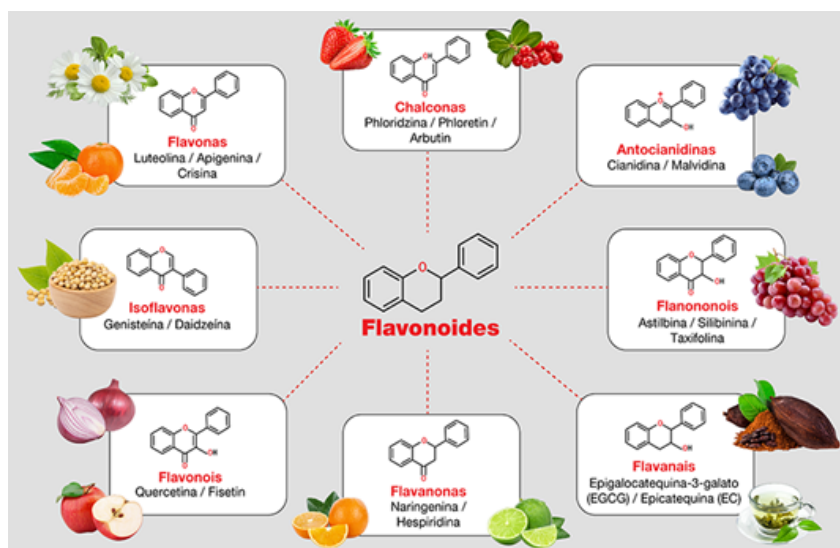


Figura 16 – Fontes naturais de flavonoides
(PHARMACEUTICA, 2021)

A função primária dos flavonóides é a proteção das plantas contra o estresse oxidativo. Atualmente, o segmento científico conta com um amplo acervo de estudos relativos ao uso e otimização das propriedades desses compostos. Dentre as aplicações típicas dos flavonóides, tem-se: o preparo de suplementos alimentares, cosméticos, produtos alimentícios, metodologias terapêuticas e desenvolvimento de produtos para promoção da saúde (GHASEMZADEH, 2010; MADEIRA, 2015). O extrato da casca da laranja, por exemplo, contém numerosos flavonóides, incluindo flavonas polimetoxiladas (PMF), flavonas C- ou O-glicosiladas, flavanonas O-glicosiladas e flavonóis (CHEN, 2017; M'HIRI, 2017).

2.7.1 Naringenina

Os flavonóides constituem um conjunto de metabólitos secundários de origem biossintética pertencentes à classe dos polifenóis, e são classificados em quatro grupos: Antocianinas, flavonas, flavonóis e isoflavonas (isoflavonóides) (BEECHER, ; FERRERA, 2016). Esses biocompostos possuem baixo peso molecular e são constituídos por apenas um centro quiral que é compatibilizado por três anéis, nos quais dois desses anéis são

aromáticos e estão ligados entre si por uma ponte de três carbonos que pode ter várias substituições por grupos hidroxil e açúcares (JOSHI, 2018).

Até o presente momento, já foram identificados e registrados mais de 7.000 tipos de flavonóides, presentes em diversas espécies que compõem a flora (CHÁVEZ-GONZÁLEZ, 2020). Essas substâncias apresentam um espectro amplo em termos de funções biológicas. É apresentado a seguir na Figura 17 a estrutura base dos flavonóides mais comuns, isto é, aqueles encontrados em alimentos, nesta ilustração as posições dos anéis fenólicos são numeradas.

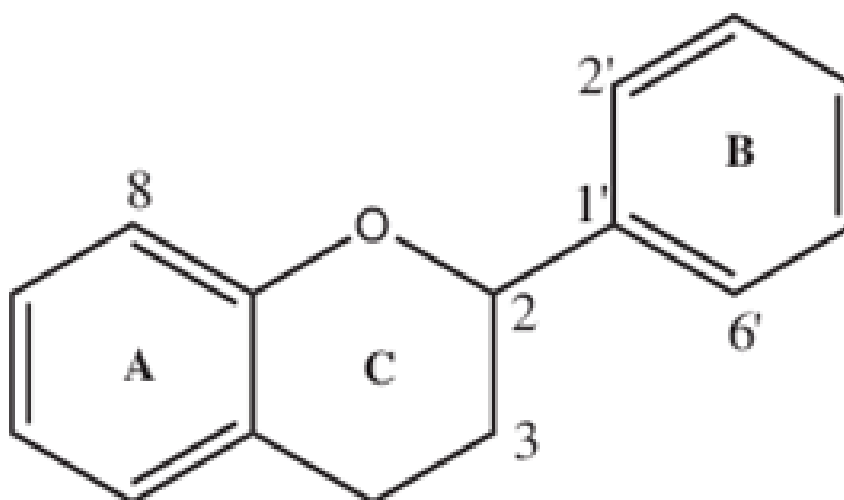


Figura 17 – Estrutura básica dos flavonóides
(FERREIRA; COLOMBO, 2011)

A naringenina é um flavonoide bioativo heterocíclico, encontrado em uma variedade de ervas, sementes, e frutas cítricas, das quais pode-se listar: toranja, limão, bergamota, feijão, tomate, nozes e outros (YANG; MU, 2013). Esse fitoconstituente também pode ser extraído de alimentos processados e não processados como, por exemplo, chás, mel, azeite, vinho tinto e extratos vegetais (SHANMUGANATHAN, 2020). A NAR apresenta duas formas: aglicona (Naringenina) ou glicosídica (Naringina) que diferem-se quimicamente pela presença do dissacarídeo neoesperidoside, o qual está ligado ao sétimo carbono do anel A. Apresenta-se na Figura 18 a estrutura básica da naringenina.

A naringenina é palco de pesquisas nas mais diversas áreas do conhecimento, das quais vale mencionar: farmacologia, medicina, biomedicina, cosmetologia, ciências naturais, engenharias e outras (NYANE, 2017; JOSHI, 2018). Essa flavona possui uma infinidade de funcionalidades para o organismo, sobretudo, no que refere-se a prevenção de patologias e desenvolvimento de técnicas terapêuticas (ZENG, 2018; CLEMENTI, 2021).

Dentre as principais aplicações da naringenina, pode-se elucidar: ação antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana, antiviral, anti-angiogênica, controle da pressão arterial, inibição do crescimento de células cancerosas e etc (ZAIDUN, 2018; HAN, 2020; MENDES,

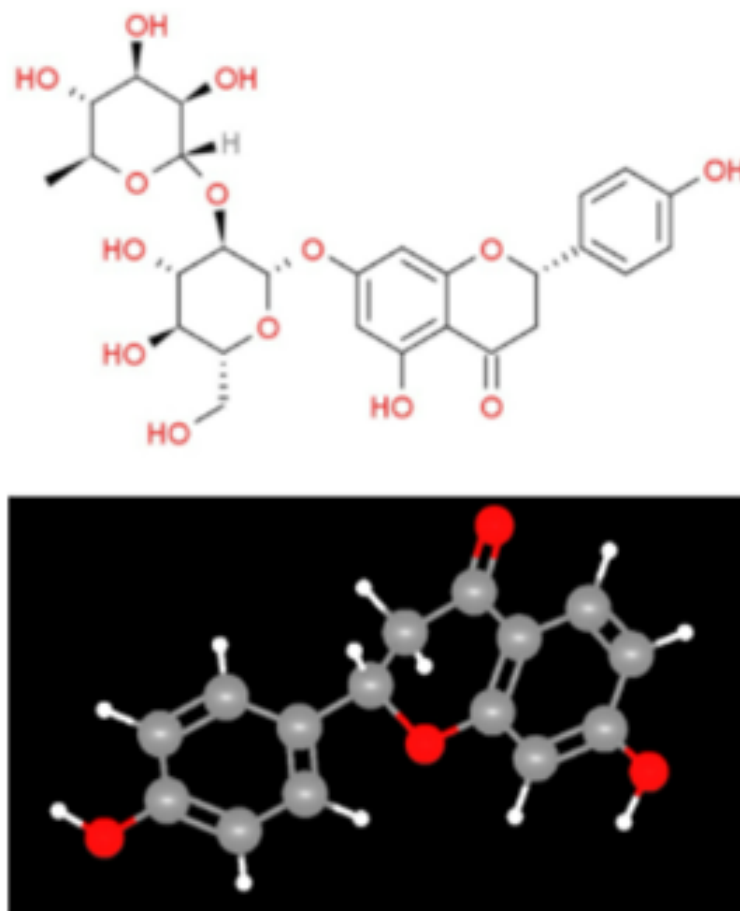


Figura 18 – Estrutura química da naringina
(WANG, 2014)

2020; SHARMA, 2021). Essa substância é empregada como instrumento no tratamento de doenças neurodegenerativas, obesidade, arteriosclerose, degeneração macular, encefalomielite autoimune, diabetes, alterações cognitivas, doenças cardiovasculares e infecções, corroborando para a integridade e proteção do organismo (YANG; MU, 2013; NYANE, 2017; ZENG, 2018; CHIN, 2020; MOGHADDAM, 2020; CERCATO, 2021).

Essa substância é encontrada em uma gama de fontes naturais, principalmente, em frutas e vegetais. Essa substância também está presente em subprodutos agroindustriais gerados durante a fase de processamento e beneficiamento de insumos alimentícios que, porventura, seriam descartados de maneira inadequada. Um exemplo de tal problemática pode ser observado na indústria de cítricos que conta com uma produção mundial de cerca de 86 milhões de toneladas, em que a laranja (*Citrus sinensis*) ocupa a posição mais proeminente em termos quantitativos (FAO, 2018).

A naringenina, assim como o ácido ascórbico, quercetina, ácido gálico, carotenóides, ácido vanílico, apocinina, apocinina e metabólitos fenólicos apresentam expressiva atividade antioxidante, essa propriedade está associada a reações redox que permitem que esse

composto fenólico atue como doadores de hidrogênio ou agentes redutores (FAGNANI; BONIATTI, ; SUN, 2019). A naringenina é uma candidata ambientalmente amigável para a consolidação de uma infinidade de processos industriais, dos quais destaca-se a redução do óxido de grafeno (HAN, 2020; CELIZ, 2019; TVRDÁ, 2020; WEN, 2021). A Figura 19 apresenta as etapas de incorporação da naringenina ao OGR.

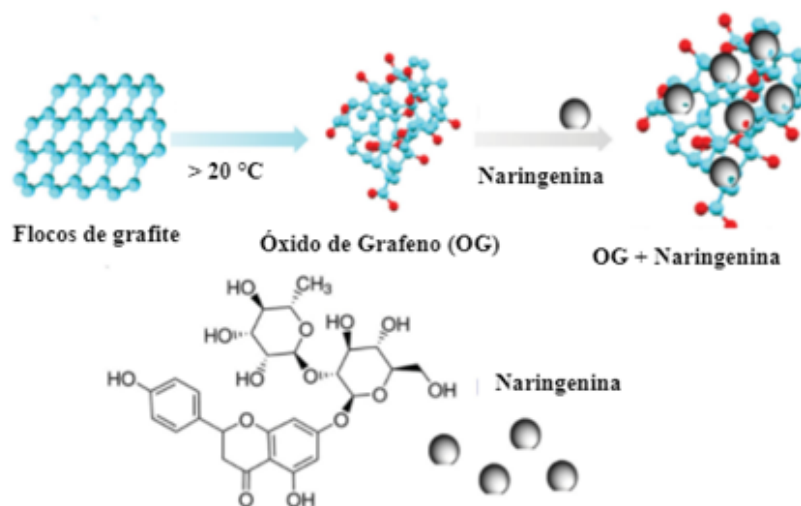


Figura 19 – Etapas de incorporação da naringenina nas folhas de OGR
(HAN, 2020)

A exemplo disso, tem-se o estudo conduzido por Han e colaboradores (2020), no qual a naringenina foi incorporada às folhas de OGR a fim de mitigar os efeitos deletérios desse material no organismo. Os autores constataram a partir de métodos espectroscópicos que o grupamento hidroxila da NAR geraram a funcionalização e, por conseguinte, redução do OG.

2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A Ciência dos Materiais dispõe de um conjunto de técnicas de caracterização que são importantes para a aquisição de dados quali-quantitativos, permitindo a identificação de particularidades morfológicas, composição química, cristalinidade, propriedades térmicas e até mesmo de heterogeneidades presentes nos materiais (CAHN, 2004). Essas técnicas são delineadas por um conjunto de equipamentos, métodos e protocolos que corroboram para a consolidação de uma série de análises e, por consequência, fomenta discussões e estudos acerca das características da amostra em estudo (GREEN, 2001). Para caracterizar o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido fez-se uso das seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio X (DRX), Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Termogravimetria

(TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial. Em seguida é apresentada uma descrição breve das técnicas de caracterização supramencionadas (TITUS, 2018).

2.8.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X, é usada na determinação, classificação e interpretação de estruturas cristalinas. Em resumo, vale mencionar que os raios X são uma forma de radiação eletromagnética dotados de altas energias e comprimentos de onda pequenos, cuja ordem de grandeza é equivalente ao tamanho dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando o feixe de raios X incide sobre os átomos do cristal, há interações elásticas e inelásticas com material em análise. A interação inelástica é conhecida como espalhamento Compton. No entanto, o fenômeno de difração de raios X é observado quando o feixe incidente interage de forma elástica com os elétrons dos átomos da amostra em análise. De maneira simplificada, a difração de raios X por cristais pode ser interpretada como “reflexões” pelos planos da rede cristalina. As ondas que refletem em planos diferentes irão interferir devido às diferenças de caminho médio (CULLITY; STOCK, 2001).

O DRX fomenta a caracterização dos materiais, uma vez que permite a identificação dos planos cristalinos presentes nas fases de uma amostra. É possível determinar ainda variações de composição, formação de fases secundárias e as frações das fases presente em uma amostra. Face ao exposto, tem-se que a lei de Bragg instituiu o arcabouço teórico e o modelo matemático necessário para a compreensão dos fenômenos de difração de raios X, delineando os aspectos importantes relativos à interação desses raios com a matéria (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008). A Figura 20 apresenta a estrutura básica de um difratômetro de raios X.

Esse modelo matemático relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Todavia, se essa lei não for satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva, e será produzido, por consequência, um feixe difratado de muito baixa intensidade. Apresenta-se a seguir a equação estabelecida pelos físicos William Lawrence Bragg e William Henry Bragg em 1913 (GRAVEREAU, 2011; NGUYEN, 2018).

$$2*d*\sin\theta = n*\lambda \quad (2.3)$$

Onde: “n” representa a fase da radiação eletromagnética; “λ” representa o comprimento de onda da radiação incidente; “d” representa o espaçamento interplanar “θ” o ângulo entre dois planos.

A difração de raios X do óxido de grafeno é caracterizada por um pico característicos próximo a 2 equivalente a 10° relativos aos planos (002) (141) (GAO, 2009). A figura 21 apresenta os difratogramas de OG e OGR, respectivamente.

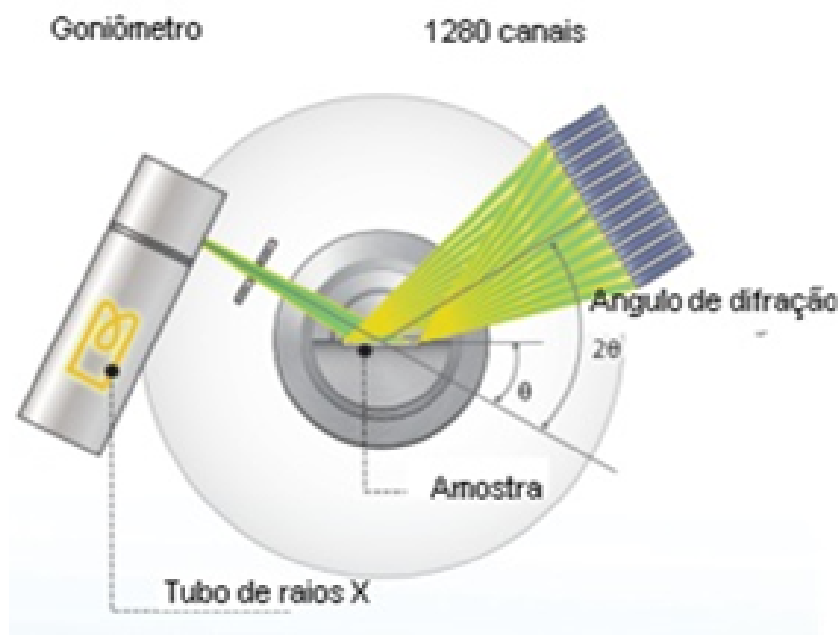


Figura 20 – Difratômetro de raios X
(MARQUES, 2021)

2.8.2 Análises Térmicas

As análises térmicas consistem em técnicas de caracterização que buscam mensurar ou averiguar mudanças em determinada propriedade física ou química de uma amostra em decorrência de seu aquecimento ou resfriamento. Essas técnicas foram introduzidas pelo químico e metalurgista francês Henri Louis Le Châtelier em 1886 (ZAINAL, 2020). No entanto, somente nos últimos 30 anos as análises térmicas tornaram-se populares devido ao desenvolvimento de ferramentas eletrônicas e dispositivos de computador (OZAWA, 2000).

De modo geral, tem-se que essas análises são conduzidas a partir da observância da perda de massa do material à medida que a temperatura pré-estabelecida é alcançada (COATS; REDFERN, 1963; BLASIO, 2019; ZAINAL, 2020). As análises térmicas possuem uma aplicação abrangente em empreendimentos de cunho técnico-científico, controle de qualidade de produtos e até mesmo em estudos forenses (CHAUHAN, 2020). As análises térmicas mais conhecidas são a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria (TGA). A TGA é uma técnica destrutiva, cujo princípio de funcionamento pauta-se na avaliação da perda de massa de uma amostra a partir do aumento da temperatura (VYAZOVKIN, 2012; BLASIO, 2019). Já a calorimetria exploratória diferencial se pauta na análise relativa à diferença de potência elétrica ou fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência. O calor de transição entre esses materiais é mensurado por meio de um calorímetro de varredura diferencial. Essa técnica permite identificar processos ou fenômenos endógenos decorrentes de transições de fases ou reações com potencial de interferir no fluxo de calor (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

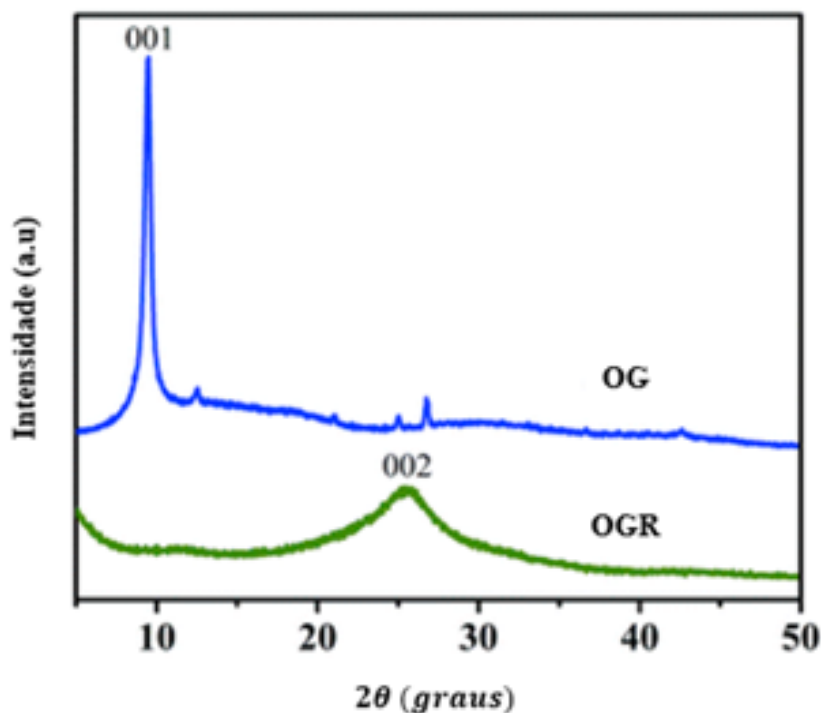


Figura 21 – DRX do OG e do OGR
(ALBITER; MERLANO; ROJAS, 2020)

A partir dessas análises, é possível obter a degradação oxidativa dos compósitos, temperatura de transição vítrea, de cristalização, de fusão, grau de cristalinidade e quantificar a perda de massa dos materiais que pode estar relacionada às transições endotérmicas e exotérmicas, assim como a processos de decomposição térmica (MENCZEL; PRIME, 2014; KHANAM; ALMAADEED, 2015). Pode-se ressaltar que a análise termogravimétrica combinada com métodos quimiométricos apresenta um potencial amplo no que diz respeito à pluralidade de aplicações (CHAUHAN, 2020). Ademais, tem-se que a TGA é uma ferramenta relevante para determinação da quantidade de revestimento disposto na superfície de nanopartículas.

Para tal, os experimentos com partículas nanométricas devem ser conduzidos em condições de contorno controladas e sob atmosfera inerte (DONGARGAONKAR; CLOGSTON, 2018). No que refere-se ao OG e OGR, tem-se que a degradação térmica dos grupos funcionais contendo oxigênio ocorre na faixa de temperatura 50 °C e 600 °C. De maneira complementar, apresenta-se na figura 22 o termograma deste estudo.

Gebreegziabher e colaboradores (2019) constataram variações na perda de massa para amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido em decorrência da diferença no grau de oxidação desses nanomateriais. A 600 °C, por exemplo, o OGR apresenta uma perda de peso significativamente menor (19%) em comparação com OG (65%) (GEBREEGZIABHER, 2019).

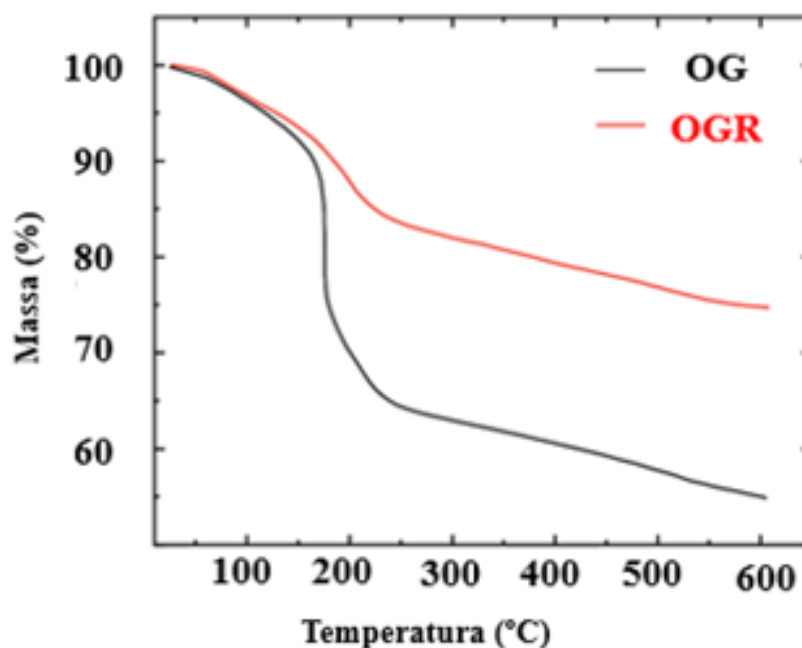


Figura 22 – Espectros TGA de OG e OGR
(TENE, 2020)

2.8.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, (FTIR) é um tipo de espectroscopia de absorção, no qual a energia absorvida se encontra na região do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}). Essa técnica é empregada para a investigação da composição química dos materiais. O papel central desse método espectroscópico se dá na identificação dos níveis de energia das moléculas presentes em uma amostra em frequências de vibração específicas. A magnitude dessas frequências estão associadas às ligações atômicas e grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância (SILVA et al., 2018).

O princípio de funcionamento do FTIR pauta-se no fenômeno de reflexão que ocorre quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um meio menos denso, isto é, do cristal ATR para a amostra. Nanomateriais como grafeno e seus derivados podem ser analisados por meio dessa técnica (SMITH, 2011). De acordo com estudos precedentes as bandas do óxido de grafeno encontram-se em 3.600-3,400 cm^{-1} relativa a presença de grupamentos hidroxílicos, 1.719 cm^{-1} associada a cetonas, 1.580 cm^{-1} oriunda de carbono aromático, 1.060 cm^{-1} que pode ser atribuída a álcoois ou fenóis e por fim 803 cm^{-1} característica de anel aromático para-substituído (RATTANA, 2012). A figura 2.23 ilustra o espectro FTIR da óxido de grafeno.

A FTIR é uma técnica de caracterização de grande relevância para estudos relativos à análise composicional dos materiais, sendo um instrumento importante para a quanti-

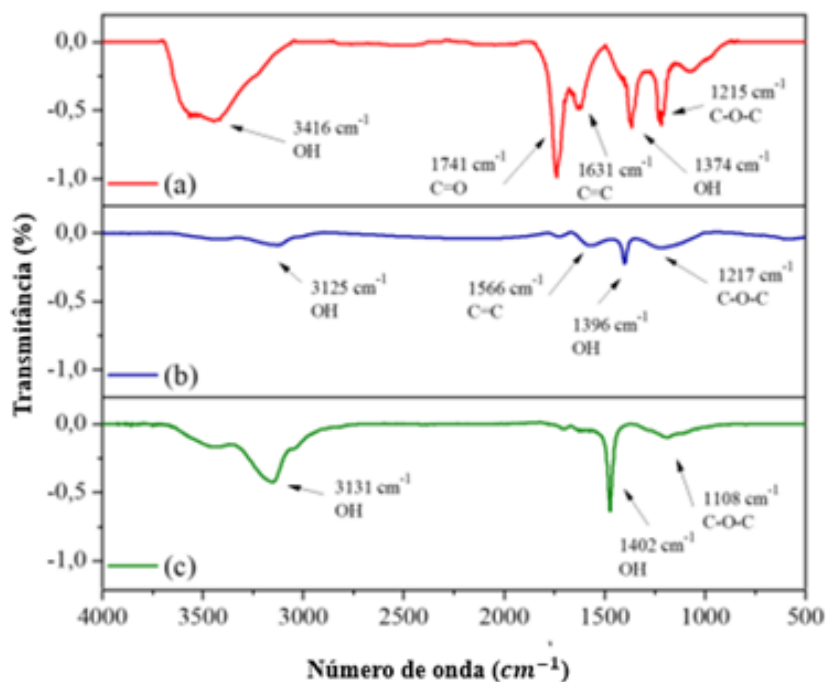


Figura 23 – Espectros FTIR do OG e OGR
(OLIVEIRA, 2019)

ficação de elementos químicos presentes em determinada amostra ou analito. Com base nas frequências de vibração desses elementos é possível verificar a presença de moléculas específicas (DUTTA, 2017). Apresenta-se na Figura 24 os modos vibracionais típicos (bandas) dos grupos funcionais que, em geral, estão presentes no plano basal do OG e do OGR.

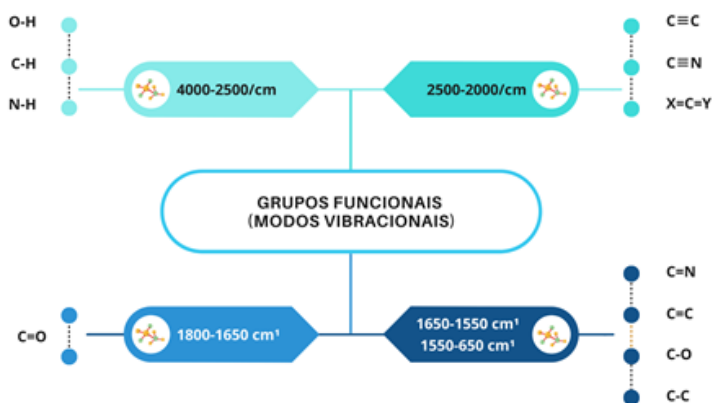


Figura 24 – Espectros FTIR do OG e OGR
(OLIVEIRA, 2019)

2.8.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva de alta resolução, aplicável tanto no meio industrial, quanto no meio acadêmico. Essa técnica fotônica se configura como um dos instrumentos mais populares para caracterização dos materiais à base de carbono. O princípio de funcionamento dessa técnica se pauta no efeito Raman, isto é, na análise do efeito de espalhamento de uma luz monocromática sobre a amostra, parte da luz espalhada apresenta uma frequência equivalente à da incidente (ROSTRON; GABER; GABER, 2016). A Figura 25 apresenta um esquema relativo ao funcionamento dessa técnica espectroscópica.

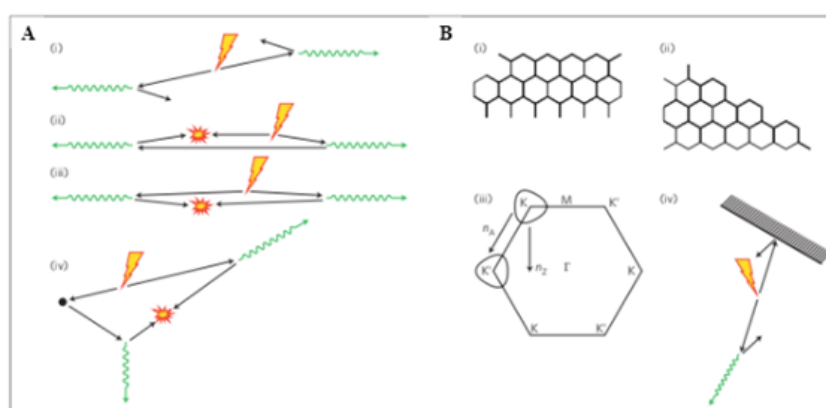


Figura 25 – Método de espectroscopia Raman (A) Trajetórias entre dois fônons durante a aplicação da espectroscopia Raman. (B) Dispersão de bordas

(FERRARI; BASKO, 2013)

Uma fração da luz é espalhada inelasticamente apresenta alterações com rápidas mudanças de frequência, esse fenômeno decorre da interação da luz com a matéria, e depende de particularidades intrínsecas do material examinado (SANTOS, 2019). A espectroscopia Raman é uma técnica rápida e eficiente, com a qual é possível medir os níveis de energia vibratória relativos às ligações químicas presentes na amostra por meio da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos atômicos (SALA, 2011). A Figura 26 apresenta três tipos de processos de espalhamento Raman que podem ocorrer quando a luz interage com uma molécula.

A espectroscopia Raman é útil para a caracterização do grafeno e seus derivados, devido a ausência de band gap, todos os comprimentos de onda da radiação incidente são ressonantes, fornecendo, assim, informações eletrônicas e microestruturais desse material (FERRARI; ROBERTSON, 2004; JORIO, 2011).

Ademais, tem-se que os alótropos de carbono possuem bandas características, as quais independem da estrutura final do material. Contudo, a forma e intensidade dessas bandas diferem-se de acordo com as particularidades da amostra que está sendo examinada, possibilitando a aquisição de dados acerca das particularidades estruturais do material.

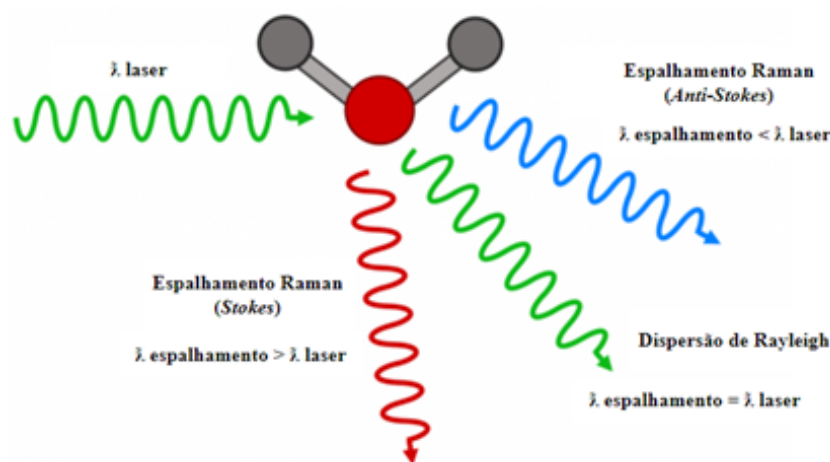


Figura 26 – Espalhamento Raman

(INSTRUMENTS, 2021)

Para o OG e OGR, observam-se, em geral, a banda D (atribuída a desordem estrutural), a banda G (proveniente do alongamento da ligação dos átomos de carbono hibridizados em *spr*) e as bandas adicionais D', 2D e D+G (associadas a defeitos na estrutura gráfica do material) (JAWORSKI, 2016). A Figura 27 apresenta espectros Raman para OG e OGR, respectivamente.

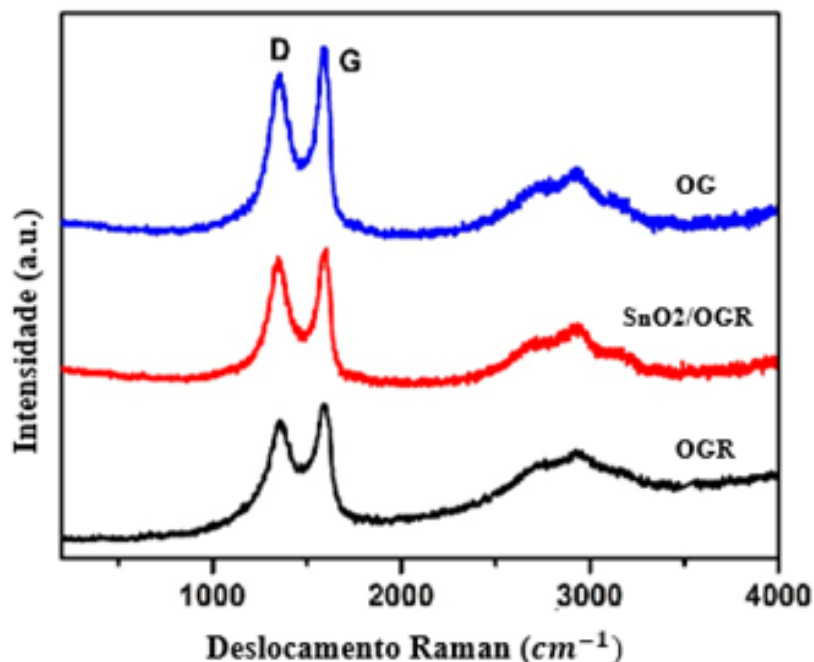


Figura 27 – Espectros Raman de OG e OGR

(YU, 2017)

Outro parâmetro que deve ser levado em conta para análise dos “outputs” da espectroscopia Raman é a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), a qual

está relacionada com o grau de desordem do material (JAWORSKI, 2016). Vale ressaltar que essas informações não são extraídas por meio de outro método de caracterização (FERRARI; ROBERTSON, 2004).

2.8.5 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura fornece informações rápidas acerca da morfologia de materiais sólidos, além da análise de suas características microestruturais. O princípio dessa técnica está associado à emissão de um feixe de elétrons acelerados por um canhão de elétrons em uma amostra (GOLDSTEIN, 2007; HAAN, 2019).

Esse feixe quando em contato com a amostra, varre a superfície desta amostra, gerando uma série de sinais, que são utilizados para formar as imagens, permitindo, desse modo, a obtenção de dados importantes para a microanálise das amostras. Sob a égide de um MEV pode-se avaliar, por exemplo, a topografia, nanoporosidade e defeitos superficiais do material (NEWBURY, 1986; CARDOTT; CURTIS, 2018). Devido a sua elevada capacidade de alta resolução, este equipamento permite o registro de imagens da superfície de fratura das amostras (UL-HAMID, 2018; SILVEIRA, 2020).

Durante o ensaio de MEV um feixe eletrônico é disparado sob a superfície da amostra a partir de uma fonte geradora. Face a isso, pode-se dizer que o modelo de microscópio eletrônico de varredura mais utilizado é formado pela compatibilização de um filamento de tungstênio (cátodo), do cilindro de Wehnelt e de um ânodo. Em etapa posterior as energias associadas a interação dos elétrons na camada superficial do material são mensuradas ou até mesmo codificadas por meio de detectores que terão como papel interpretar esses sinais, gerando, por conseguinte, imagens de alta resolução (GOLDSTEIN; YAKOWITZ, 2011).

O segmento técnico-científico conta com variações na técnica convencional de MEV que se distinguem pelas condições operacionais, configuração do sistema e pelo emprego de determinados aparatos técnicos. A exemplo disso, tem-se a microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (LV SEM), microscopia eletrônica de varredura criogênica (Cryo-SEM), microscópio eletrônico de varredura com feixe focado de íons, microscópio eletrônico de varredura ambiental (ESEM) e microscópio eletrônico de varredura a baixa voltagem (MEVBV) (JOY; JOY, 1996; HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014).

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a inspeção e aquisição de dados acerca da estrutura de nanomateriais, tais como o grafeno e seus derivados. A título de exemplo, tem-se o estudo proposto por Saleem e colaboradores (2018), no qual foi empregado o MEV para investigar características nanoestruturais intrínsecas do OG e do OGR. A figura 28 apresenta as micrografias do OG e OGR obtidas neste estudo.

Os dados obtidos indicaram que os flocos de grafite dispuseram-se em uma superfície

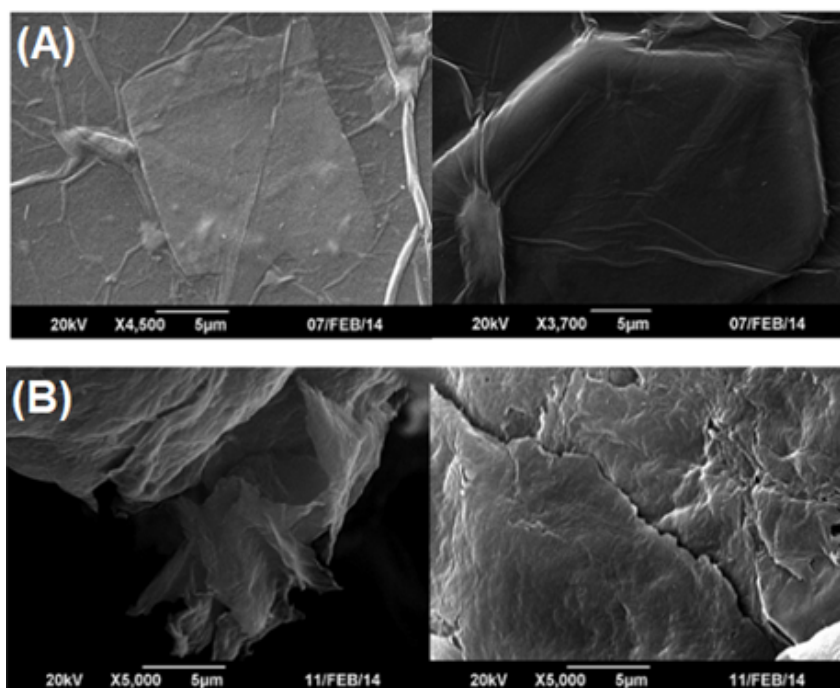


Figura 28 – (A) Micrografia de camadas de óxido de grafeno; (B) Micrografia de camadas de óxido de grafeno reduzido

(SALEEM; HANEEF; ABBASI, 2018)

plana com estrutura de camadas ordenada. Além disso, verificou-se que o óxido de grafeno apresenta estrutura de camadas amassadas, finas e agregadas de modo aleatório. Já as micrografias do óxido de grafeno reduzido indicaram uma estrutura orientada na forma de ondas de véu amassadas aleatoriamente (SALEEM; HANEEF; ABBASI, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A produção do material deste estudo se dividiu em duas partes: produção do OG, e produção do OGR.

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

A produção do óxido de grafeno foi feita baseando-se na metodologia proposta por Hummers (1958). A seguir, na Tabela 3.1, são listados os materiais utilizados na síntese do óxido de grafeno, tal como a quantidade de cada material e a etapa em que foi empregada.

Tabela 4 – Materiais usados para a produção do OG

(SILVA, 2020)			
Etapa	Material	Quantidade	Ajuste
Etapa de intercalação	grafite	10g	para 95%, usar 348,7 mL
	$NaNO_3$	7,6g	
	H_2SO_4	338ml	
Etapa de Oxidação	$KMnO_4$	49,5g	12 x 4,125 g a cada 10 min
Etapa de Esfoliação	H_2SO_4 a 5%	61,7 mL H_2SO_4 1148,3 mL de DI	
Término da Oxidação	H_2O_2 30 volumes	33 g	30 volumes - 9% H_2O_2 a 30%
Etapa de Lavagem	H_2SO_4 a 3% (98%)	30,6 mL de H_2SO_4	31,6 mL de H_2SO_4 a 95% 116,6 mL de H_2O_2 a 30% (951,8 mL DI)
	H_2O_2 a 0,5% (30%)	16,6 mL de H_2O_2 952.8 mL DI	

O óxido de grafeno foi produzido adotando as seguintes etapas em sua produção:

- Intercalação;
- Oxidação;
- Esfoliação;
- Término da oxidação;
- Lavagem;
- Filtragem;
- Homogeneização.

Durante a etapa de intercalação, 10 g de grafite, 7,6 g $NaNO_3$ e 338 mL foram adicionados, formando uma mistura. Os reagentes foram mantidos sob agitação magnética por um período de 2 h. Ao final desta etapa a mistura apresentou coloração amarronzada.

Após a intercalação, teve início a etapa de oxidação, no qual foi iniciada com a introdução de 49,5 g de $KMnO_4$ sob banho de gelo. A adição de $KMnO_4$ foi realizada em intervalos de 10 minutos durante doze vezes, totalizando um período de 2 h. Após feita as adições de $KMnO_4$, a oxidação das amostras foi mantida por 7 dias. Ao final dos 7 dias, a síntese do GO teve continuidade, dando início à etapa de esfoliação.

Na etapa de esfoliação, foram adicionados 63,7 mL de H_2SO_4 diluídos em 1146,3 mL de água DI. Essa solução foi adicionada paulatinamente por 1 h, no qual a mistura foi mantida sob agitação por 3 h. Logo após, foram adicionados 33 g de H_2O_2 , encerrando a etapa de oxidação. A lavagem da mistura foi efetuada utilizando uma solução contendo 31,6 mL de H_2SO_4 , 16,6 mL de H_2O_2 e 951,8 mL de DI, mantendo a mistura sob agitação por 12 h. O volume obtido foi centrifugado a 9300 rpm, e logo em seguida, o sobrenadante foi descartado, restando da mistura apenas a mistura viscosa.

No processo de centrifugação, foi adicionada uma solução contendo H_2O_2 e H_2SO_4 , contudo, a etapa de centrifugação precisou ser repetida quinze vezes. Ao final da etapa de lavagem, o tempo foi ampliado para facilitar a sedimentação do fluido viscoso. Logo após, sete lavagens adicionais foram efetuadas utilizando apenas água DI.

Para finalizar a produção do OG, foram realizadas as etapas de filtração e homogeneização. A filtração foi feita utilizando funil de Büchner, kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica (silk screen) de 100 mesh, visando eliminar as partículas de grafite não oxidadas. Logo após a filtração, a mistura de GO foi homogeneizada sob agitação por 2 h garantindo a uniformidade do volume final obtido.

3.2 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A seguir, na Figura 29, é apresentado um esquema com as etapas utilizadas na produção do OGR.

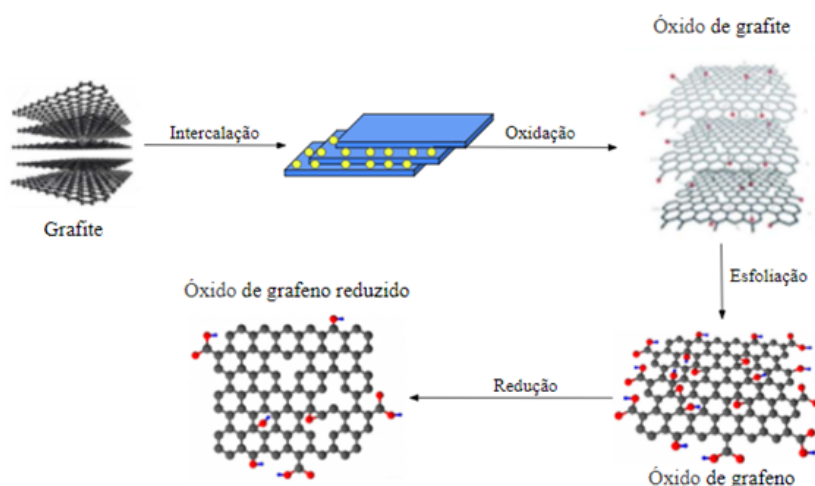


Figura 29 – Etapas de produção do óxido de grafeno reduzido

A OGR foi feita utilizando o método de esfoliação em fase líquida. As razões para seleção deste método pautaram-se no baixo custo da produção aliado ao maior rendimento do material. A etapa de esfoliação do grafite 50 mesh (Graflake Nacional de Grafite) foi realizada em meio contendo permanganato de potássio (99,3%, Vetec) e uma mistura concentrada de ácidos fosfórico (85%, Synth) e sulfúrico (98%, B Herzog). Em complemento, destaca-se que os processos de oxidação e esfoliação seguiram as prerrogativas do método de Hummers modificado por Marcano (2010).

Após a etapa de esfoliação, as amostras foram submetidas ao processo de redução termoquímica, utilizando os seguintes agentes redutores: ácido ascórbico, naringenina, ácido gálico e uma mistura de ácido ascórbico (99,7%, Merck), e naringenina (100:100) com as mesmas proporções adotadas nos experimentos com o agente redutor padrão.

Na sequência, uma mistura contendo ácido sulfúrico e ácido fosfórico (9:1 v/v) foi incorporada à mistura inicial (permanganato de potássio e grafite). A mistura foi aquecida a 45 °C, sendo mantida sob agitação por 8h, seguido de resfriamento em temperatura ambiente. Após o resfriamento, foi adicionado à mistura 30 mL de peróxido de hidrogênio, onde a mistura foi centrifugada a 2000 rpm por 1h. Após a centrifugação, todo o sobrenadante foi descartado. Após o descarte do sobrenadante, sistema passou pelo tratamento combinado de ultrassom e centrifugação.

A lavagem do sistema ocorreu até que o pH do sobrenadante atingisse valores entre dois e três. Nesta etapa do processo, espera-se alcançar a esfoliação do óxido de grafite para óxido de grafeno, no qual foi verificada pela mudança de coloração da suspensão de amarelo claro para marrom. O sólido remanescente foi disperso em água deionizada e a suspensão resultante ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$) passou novamente pelo banho ultrassônico. Uma parte dessa suspensão foi retirada, filtrada e lavada com solução de metanol, até que fosse alcançado o pH neutro. Em seguida, essa parte foi submetida à secagem ao ar por 16

horas.

A redução química do óxido de grafeno teve início com a introdução à suspensão de 8,5 mmol de ácido ascórbico. A mistura foi aquecida a 90 °C e mantida sob agitação por 1h. A suspensão resultante da agitação foi centrifugada a 2000 rpm por 15 min, onde após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado.

Em etapa posterior, o precipitado previamente disperso em solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹, passou por sonicação e centrifugação por 5 e 15 min, respectivamente. A lavagem foi realizada utilizando água deionizada e centrifugação, onde o processo foi repetido um determinado número de vezes até alcançar pH neutro. Por último, o gel foi submetido a secagem a 60 °C por 16 h e desaglomerado com o auxílio de um almofariz.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram analisadas no microscópio da fabricante FEI, modelo Quanta FEG 250, do laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (LME-IME), operando com os seguintes parâmetros: tensão do feixe de elétrons a 2 kV; magnificação das imagens produzidas de 500 a 5000x; spot size variando entre 4 a 6 µm, e distância de trabalho variando de 10 a 18mm (SHAO; KHURSHEED, 2018).

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi conduzida no Instituto Militar de Engenharia, no difratômetro X'Pert Pro da fabricante PANalytical. As análises foram realizadas na faixa de varredura de 10° a 90°, com passe de 0,05° e tempo de 150 segundos, utilizando tubo de cobalto, potência de 40 KV e corrente de 40 mA. A preparação das amostras para a análise consiste em dispersar o OG e OGR em um substrato de silício, seguido de secagem à vácuo (NASROLLAHZADEH, 2015).

3.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman das amostras de OG e OGR foi realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Os parâmetros empregados nesta técnica são: laser com comprimento de onda de 473 nm e tempo de radiação de 100 s. Torna-se importante salientar que o protocolo para realização desse ensaio seguiu as diretrizes técnicas estabelecidas pelo CBF, as quais foram fomentadas por estudos anteriores (2018)(JOHRA; LEE; JUNG, 2014; YIN, 2016; MUZYKA, 2018).

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ). O equipamento utilizado para análise é um espectrômetro Frontier FT-IR/FIR, da fabricante Perkin Elmer, com acessório ATR. Os parâmetros utilizados para a análise foram: 60 varreduras com resolução de 4cm⁻¹, seguido de varredura numa faixa espectral de 4000 a 600 cm⁻¹ (HU; YAO; WANG, 2017).

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA das amostras de OG e OGR foram efetuadas também no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ). Foi utilizado o analisador termogravimétrico da fabricante TA Instruments, modelo TGA Q-500. A análise foi realizada partindo da temperatura de base do ensaio, até 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min (FARIVAR, 2021).

3.3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC das amostras de OG e OGR foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ). Foi utilizado o calorímetro da fabricante Hitachi. A análise foi feita utilizando a faixa de temperatura de -60 até 250 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min (ARKHIPOVA, 2019).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A seguir, na Figura 30 é exibido o gráfico com os difratogramas obtidos para as amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, por meio da técnica de difração de raios X.

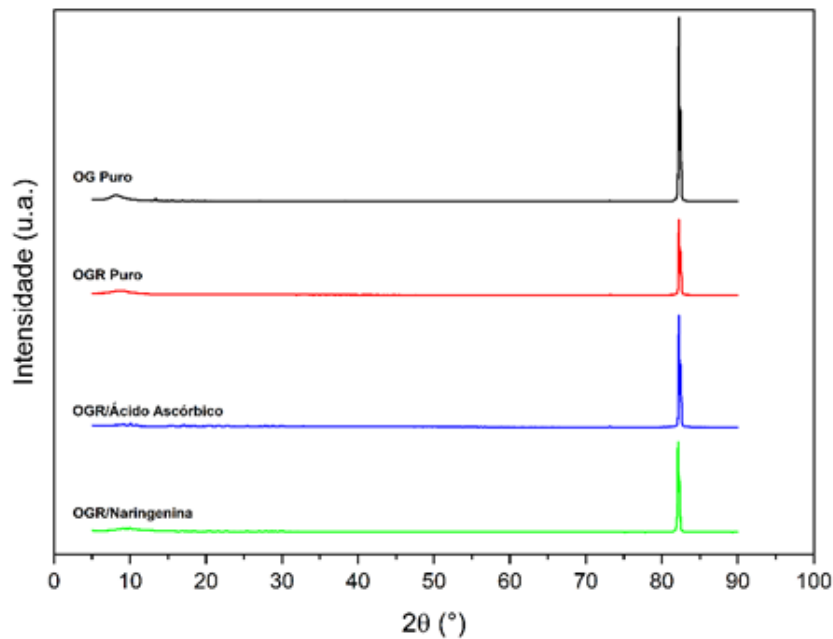


Figura 30 – Difratogramas das amostras de OG Puro, OGR Puro, OGR/Naringenina e OGR Ácido Ascórbico.

Os difratogramas de OG e OGR apresentam um pico proeminente em torno de 2 equivalente a 10° referente aos planos (002) e (141). Vale mencionar que os menores valores de 2 podem estar associados ao aumento da distância interplanar, conforme explicado pela Lei de Bragg (FARIA, 2018).

A partir dos difratogramas da Figura 30, é possível observar que as quatro amostras analisadas contam com a presença de um pico característico em aproximadamente 2 equivalente a 10° . O maior alargamento desse pico foi verificado para o OG puro, tal fato ocorre devido à expansão estrutural, isto é, o aumento da distância entre as camadas lamelares devido à intercalação do solvente durante a etapa de produção.

Também é observado que as posições dos picos característicos dos grupos OGR/Naringenina, OGR Puro e OGR/Ácido Ascórbico foram levemente deslocados em comparação com o pico da amostra OG Puro. Esse deslocamento ocorre em decorrência do grau de oxidação ou hidratação das amostras. O óxido de grafeno reduzido com naringenina apresenta um

pico em 26° , indicando a presença de grupos funcionais residuais. Vale dizer que o processo de redução do OGR restaura a estrutura do grafeno, contribuindo para a remoção de uma parcela expressiva dos grupos funcionais intercalados durante a oxidação e, por conseguinte, redução da distância interplanar e aumento do ângulo de difração (FARIA, 2018).

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os grupos funcionais presentes na naringenina, ácido ascórbico, OGR, OGR/naringenina e OGR/ácido ascórbico são exibidos nos espectros de FTIR da Figura 31.

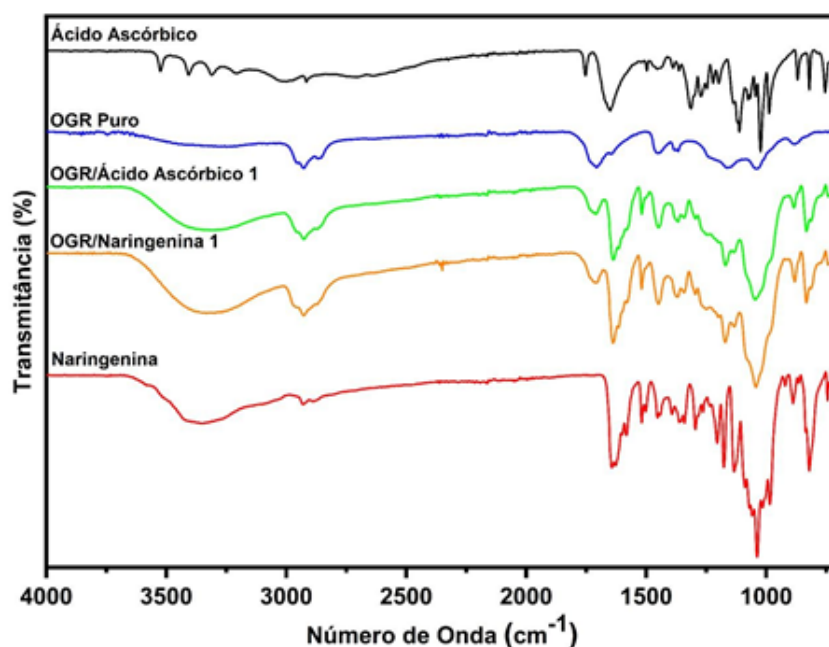


Figura 31 – Espectros FTIR das substâncias isoladas (Ácido Ascórbico e Naringenina) e das amostras OGR Puro, OGR/Ácido Ascórbico 1 (80°C e $0,8\text{ mmol}$) e OGR/Naringenina 1 (80°C e $0,8\text{ mmol}$)

No espectro de OGR, são observadas nove bandas de absorção localizadas em 2930, 2860, 1710, 1646, 1455, 1370, 1178, 1040 e 889 cm^{-1} . As bandas presentes em $2860\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibrações de alongamento de grupos C-H, indicando a presença de grupos alquila. As vibrações de alongamento de carbonila C = O e vibracional de C = C em domínios gráfiticos não oxidados estão localizadas, respectivamente, em 1710 e 1646 cm^{-1} .

As vibrações correspondente a flexão do grupamento C-H estão associadas à banda centrada em 1455 e 889 cm^{-1} . Na banda de 1370 cm^{-1} é verificado a presença das vibrações relativas à ligação C-OH. As bandas localizadas em 1178 e 1040 cm^{-1} correspondem ao C-O. No espectro da naringenina, observa-se que as bandas localizadas em baixa frequência

(703, 744, 821 e 899 cm^{-1}) estão relacionadas às vibrações da flexão do grupamento C-H. Já as vibrações do alongamento C-O estão centradas em 1040, 1135, 1178, 1207 e 1297 cm^{-1} . Tem-se que a curvatura C-H é representada em 1455 cm^{-1} . As bandas em 1515 e 1646 cm^{-1} estão relacionadas com o modo vibracional do alongamento C=C, e o alongamento da banda C-H ocorre em 2930 cm^{-1} . Além disso, é observado um maior alargamento do pico em 3350 cm^{-1} , o qual pode estar associado a presença de hidroxilas.

O padrão de distribuição dos picos característicos indica a persistência de certos grupos funcionais no óxido de grafeno reduzido, os quais podem ter relação com frações residuais dos agentes redutores empregados (Naringenina e Ácido Ascórbico) presentes na mistura após a lavagem. Para sanar esse problema, é proposto a implantação de um processo de lavagem mais meticuloso.

A pesquisa publicada por Hussien e colaboradores (2018), verificou que o OG apresenta pico proeminente entre as bandas 1092 e 1036 cm^{-1} , relativo ao alongamento assimétrico C-O. Durante o estudo, os autores constataram a presença de C=O e C=C nas bandas 1570 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , respectivamente. Para o óxido de grafeno em suspensão, foram constatados os grupos: H-C-H (2396 cm^{-1} à 2336 cm^{-1}), epóxido, C-O-C, (2936 cm^{-1} à 2876 cm^{-1}) e hidroxila, O-H, (3500 cm^{-1} à 3300 cm^{-1}). Dessa forma, os espectro de infravermelho obtidos pelos autores coincidem com os resultados deste estudo, sobretudo, nas bandas: $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, 1800 cm^{-1} e $1092\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$.

Já no trabalho de Pérez e colaboradores (2018) os autores verificaram a presença de carbonilas (1719 cm^{-1}) e grupos epóxi (1200 cm^{-1} e 960 cm^{-1}) em amostras de OG. Também foi verificado pelos autores um pico característico centrado em 1575 cm^{-1} , referente às vibrações das ligações C=C, relacionado com a configuração das estruturas hexagonais e arranjos dos átomos de carbono. O padrão dos picos abordados no estudo é similar aos resultados desta pesquisa, evidenciando, assim, que as amostras de OG produzidas contêm os grupos funcionais citados neste parágrafo. No trabalho de Manoratne et al. (2017), há um prospecto qualiquantitativo acerca da composição química do OG e do OGR puro, sintetizados mediante emprego de dois tipos diferentes de grafite: comercial e moída. A partir do FTIR, foi verificado a presença de hidroxilas nas bandas $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionadas ao processo de absorção de moléculas de água pela amostra ou provenientes de grupamentos carboxílicos. Manoratne et al. (2017) discutiu intensidade dos picos característicos são proporcionais à quantidade de compostos orgânicos que foram introduzidos durante a oxidação da grafite (LORYUENYONG, 2013).

Além disso, Manoratne et al. (2017) não constataram a presença de picos característicos da grafite e óxido de grafite nas amostras de OGR, indicando que a redução foi efetivada de maneira adequada, pois possibilitou a remoção parcial ou total dos grupos funcionais portadores de oxigênio. Conforme supramencionado, verifica-se picos característicos nas bandas $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, os quais estão relacionados às vibrações do grupo O-H.

Tem-se, portanto, que os espectros FTIR desta pesquisa estão em concordância com os resultados de Alam e colegas (2017).

A existência de O-H na área de alta frequência deve-se a introdução de moléculas de água ou em decorrência da formação de álcoois (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017; MANORATNE, 2017). A absorção de água pelas amostras de OGR foram pouco expressivas em comparação com a do OG, uma vez que o óxido de grafeno reduzido apresenta um caráter apolar (hidrofobicidade). Em complemento, tem-se que a redução do OG em OGR a partir da remoção de grupos funcionais oxigenados, traz consigo melhorias na condutividade do material. Em razão dessa redução, o OGR pode ser utilizado na confecção de dispositivos de armazenamento de energia (MANORATNE, 2017).

Alam e colegas (2017), verificaram a presença de picos característicos na banda 1735 cm^{-1} (C=O) tanto nas amostras de OG como para o óxido de grafeno reduzido. No entanto, a intensidade desse pico foi superior para o OG, confirmando a eficiência do processo de redução adotado. A partir dos dados da literatura, verifica-se uma coerência com os espectros de infravermelho apresentados na Figura 31. A distribuição dos picos característicos dos grupos OGR/Ácido Ascórbico 1 e OGR/Naringenina são similares aos dos estudos anteriores. Apesar disso, observa-se uma variação na intensidade desses picos que pode ser explicada pela diferença na composição química das amostras, as quais estão associadas a pureza do material de partida, oxidação e esfoliação da grafite e redução do OG. A seguir, na Figura 32 é apresentado os espectros de infravermelho do óxido de grafeno reduzido com ácido gálico, naringenina e ácido ascórbico, respectivamente.

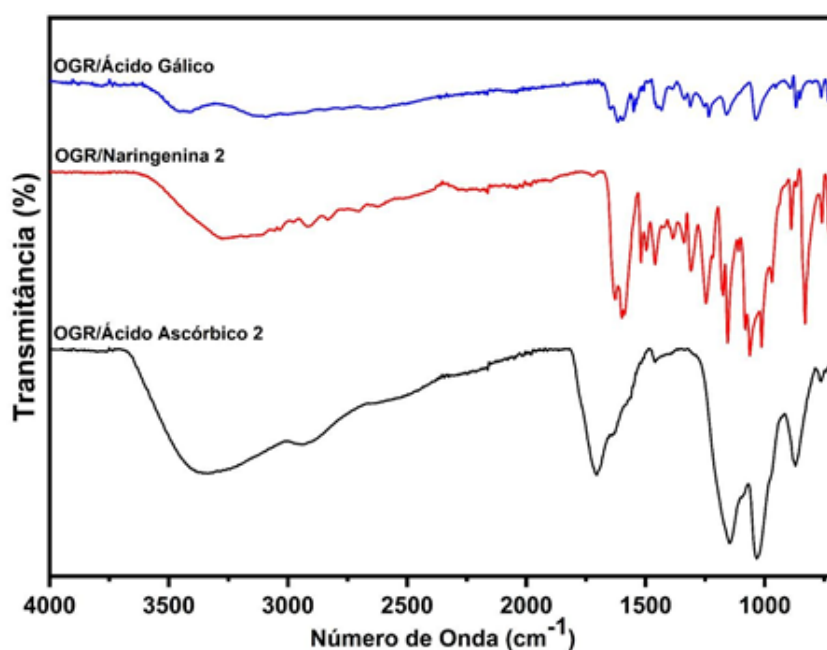


Figura 32 – Espectros FTIR das amostras OGR/Ácido Gálico, OGR/Naringenina 2 e OGR/Ácido Ascórbico 2

Conforme explicado anteriormente, o processo de redução desse segundo grupo de amostras foi conduzido em forno mufla em temperatura constante de 110 °C por 48 h, e a quantidade dos agentes redutores foi de 1 mmol. A partir dos picos característicos, observa-se que o ácido ascórbico e a naringenina foram mais efetivos no processo de redução do OG do que o ácido gálico.

Para os espectros FTIR do OGR/Ácido Ascórbico 2 e OGR/Naringenina 2, é possível observar que a remoção dos grupos funcionais contendo oxigênio ocorreu de forma mais assertiva em comparação com a amostra de OGR/Ácido Gálico. Além disso, tem-se que a naringenina apresentou maior eficiência e potencial de redução que o ácido gálico, sendo, portanto, uma forte candidata para a consolidação de uma nova rota de síntese de OGR.

Neste tópico, foi analisado a formação de grupos funcionais através da técnica de FTIR. A partir dos espectros obtidos, foi possível observar que a redução do óxido de grafeno com naringenina e ácido ascórbico apresentaram maior potencial de redução do que o OGR puro e o OGR/Ácido Gálico. O aumento da composição de naringenina e ácido ascórbico no processo de redução, provocou o aumento da intensidade das bandas das amostras OGR/Naringenina 2 e OGR/Ácido Ascórbico 2.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A seguir, na Figura 33 são exibidas as micrografias das amostras de OG, com diferentes níveis de magnificação.

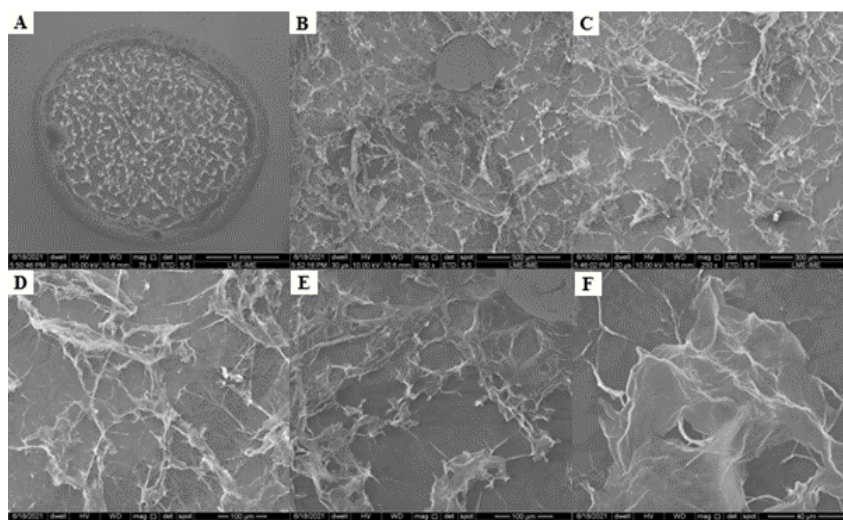


Figura 33 – Micrografias superficiais do OG: (a) aumento de 75x; (b) aumento de 150x; (c) aumento de 200x; (d) aumento de 500x; (e) aumento de 600x; (f) aumento de 2.000x.

Em primeiro instante, é observado que o OG exhibe folhas sobrepostas e esfoliadas

com bordas onduladas, tal morfologia se assemelha aos resultados obtidos por Silva e colaboradores (2018). As folhas de OG estão dispostas de maneira desordenada, além de apresentar em determinadas regiões empilhamentos e aglomerações. Essas particularidades nanoestruturais estão associadas à presença de átomos de oxigênio provenientes dos grupos funcionais que estabelecem-se na camada superficial das folhas de OG, ocasionando o aumento da hidroflicidade do material (RAWAT, 2020).

O aspecto desorganizado das folhas de OG decorre do caráter amorfo do material e do processo de oxidação da grafite e esfoliação do óxido de grafite (SALEEM; HANEEF; ABBASI, 2018). Dowaidar et al. (2017) relatam que a etapa de conversão da grafite pura em óxido de grafeno (por meio de oxidação e/ou esfoliação) afeta a cristalinidade do material, contribuindo para o arranjo desordenado dos flocos de OG. Este fenômeno pode ser corroborado com os resultados de difração de raios X.

Nas micrografias da Figura 33 (d), 33(e) e 33(f) são observadas áreas densamente aglomeradas. Essas aglomerações são geradas por detritos oxidativos presentes entre as folhas de OG, os quais são responsáveis pela consolidação de ligações de hidrogênio e união das folhas adjacentes (ALIYEV et al.,). Ademais, o OG apresenta um aspecto escamoso, coincidindo, assim, com o resultado do artigo de Gurunathan et al. (2015), onde os autores verificaram que a microestrutura do OG é caracterizada pela sobreposição de camadas empilhadas. Em analogia às constatações de Jaafar et al. (2018), observa-se a presença de enrugamentos e dobramentos das folhas de OG próximo às regiões de borda.

A partir da literatura acerca deste tema, é sugerido que essas características morfológicas são ocasionadas pela esfoliação da grafite, uma vez que esse processo contribui para a deformação e, por vezes, quebra do material. Essas áreas enrugadas estão atreladas à flexibilidade do material. Graças a essa propriedade, o OG pode apresentar dobramentos locais em camadas duplas ou múltiplas (PERROZZI; PREZIOSO; OTTAVIANO, 2014).

A seguir, na Figura 34 são apresentadas as micrografias do OG puro com maiores magnificações, de forma a melhor visualização de sua microestrutura.

O tamanho médio dos flocos de OG variam de nanômetros a alguns milímetros. Tal observação também foi verificada por Perrozzi, Prezioso e Ottaviano (2014), no qual essas dimensões são influenciadas pelo tipo de material precursor, além dos fatores tempo e método de oxidação. A redução dimensional dos flocos OG pode ser conduzida a partir de técnicas de sonificação, as quais possibilitam a fragmentação e desagregação das folhas do material (PERROZZI; PREZIOSO; OTTAVIANO, 2014). Nas micrografias das Figuras 34(d), 34(e) e 34(f) são exibidas imagens nítidas de folhas de OG, no qual estas folhas apresentam formato irregular e distribuição heterogênea ao longo do substrato. O OG apresenta descontinuidades estruturais, defeitos de superfície e apresenta um elevado grau de agregação (AL-GAASHANI et al., 2019).

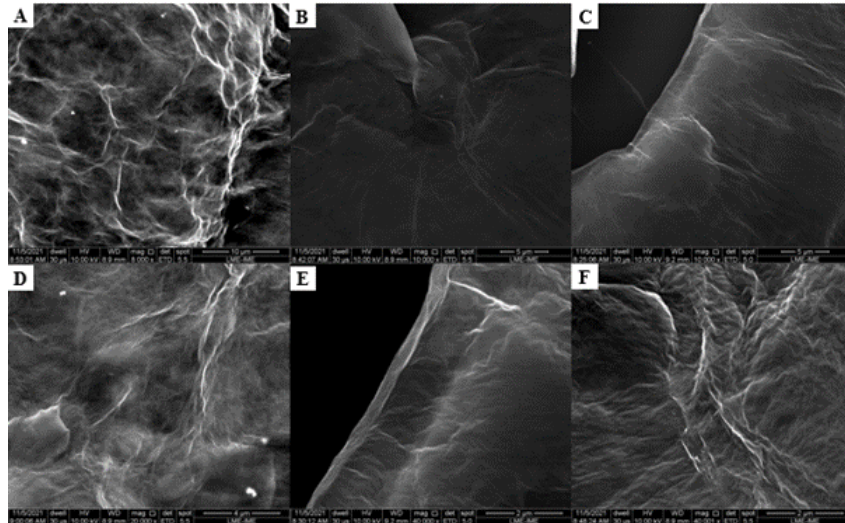


Figura 34 – Micrografias superficiais do OG: (a) aumento de 8.000x; (b) aumento de 10.000x; (c) aumento de 10.000x; (d) aumento de 20.000x; (e) aumento de 40.000x; (f) aumento de 40.000x

A Figura 35 apresenta as micrografias da amostra OGR puro, esta que passou somente pelo processo de redução térmica.

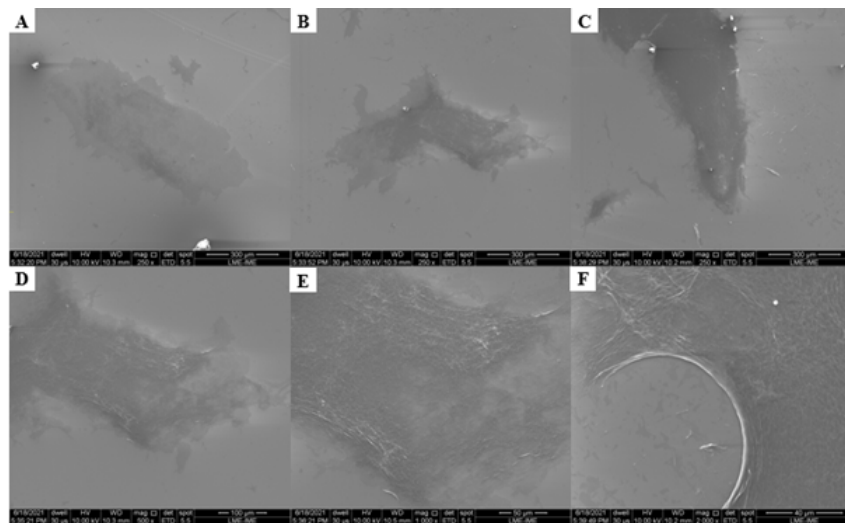


Figura 35 – Micrografias superficiais do OGR puro: (a) aumento de 250x; (b) aumento de 250x; (c) aumento de 250x; (d) aumento de 500x; (e) aumento de 1.000x; (f) aumento de 2.000x.

A partir das imagens da figura acima, verifica-se que o OGR possui uma configuração microestrutural baseada na sobreposição de poucas camadas. De acordo com as micrografias obtidas de diferentes regiões do OGR puro, exibidas nas Figuras 35(a) e 35(b), é destacado que o material possui aspecto parcialmente translúcido, indicando, que o número de camadas empilhadas é inferior ao número de camadas das amostras de OG. Essa característica também foi relatada no estudo de Tkachev e colaboradores (2012), no

qual foi encontrado fenômeno semelhante: amostras de OGR exibindo menor número de camadas do que o OG. Todavia, mesmo após a redução do óxido de grafeno, a amostra ainda conta com áreas dotadas de empilhamentos e aglomerações, conforme observado nas Figuras 35(c) e 35(e), que exibem regiões com detalhes mais escuros e mais detalhados, indicando maior número de camadas em algumas zonas.

Face às micrografias do OG, percebe-se que o grau de agregação do OGR é menor. Essa particularidade está relacionada com a separação das folhas do material que, por sua vez, pode ter relação com a redução ou devido o uso do ultrassom em etapa posterior à síntese (SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014). Ademais, constata-se a partir da Figura 4.6(d) que o OGR apresenta bordas bem definidas.

Abaixo, na Figura 36, são exibidas as imagens superficiais das amostras de OGR reduzidas com ácido ascórbico (OGR/Ácido Ascórbico).

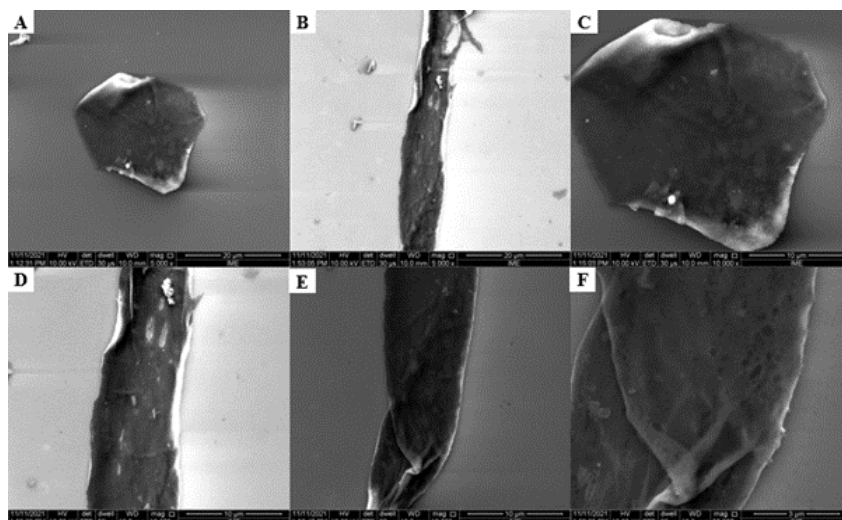


Figura 36 – Micrografias superficiais do OGR/Ácido Ascórbico 1: (a) aumento de 5.000x; (b) aumento de 5.000x em outra região; (c) aumento de 10.000x; (d) aumento de 10.000x em outra região; (e) aumento de 10.000x em terceira região; (f) aumento de 30.000x

É observado nas micrografias da Figura 4.7, diversas regiões maior transparência, conforme verificado nas Figuras 4.8(a) e 4.8(c), no qual é possível inferir que essa amostra apresenta vestígios de grafeno/OGR monocamada. Tal observação converge com os resultados de Husnah et al. (2017). Este grupo de amostras foi submetido a um processo de redução termoquímica mediante emprego de ácido ascórbico (0,8 mmol) como agente redutor, utilizando temperatura de 80 °C por 48 h. Diferentemente do OGR puro, o óxido de grafeno reduzido com AA possui morfologia semelhante a um véu, cujos contornos são bem definidos e espiralados (SILVA et al., 2018). Apesar deste grupo apresentar poucas regiões enrugadas em comparação com o OG puro, as superfícies apresentam esfoliações e zonas porosas. Por fim, torna-se importante ressaltar que a morfologia do grupo OGR/Ácido

Ascórbico 1 é consistente com os dados relatados na literatura, dos quais destacam-se os estudos de Miyaji et al. (2014) e Fathy et al. (2016).

A Figura 37 apresenta as micrografias do óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico (1 mmol) a 110 °C por 48 h.

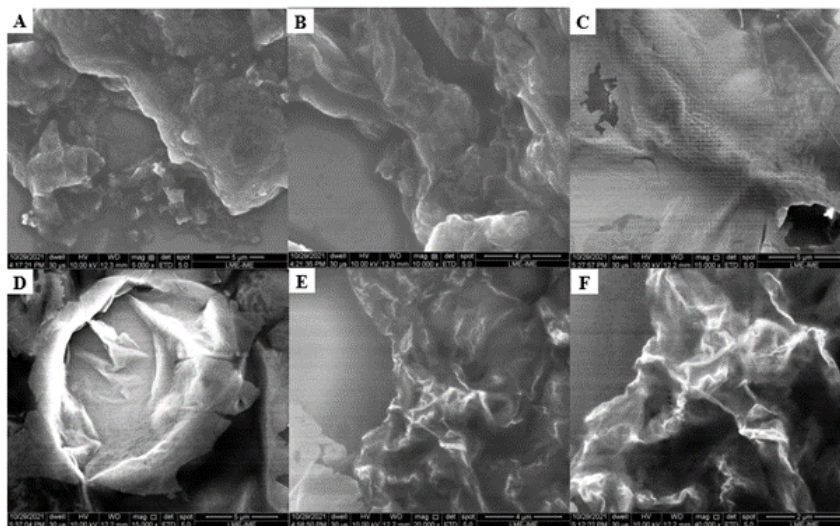


Figura 37 – Micrografias superficiais do OGR/Ácido Ascórbico 2: (a) aumento de 5.000x; (b) aumento de 10.000x; (c) aumento de 15.000x; (d) aumento de 15.000x; (e) aumento de 20.000; (f) aumento de 40.000x

De modo análogo ao apresentado na Figura 37, o OGR/Ácido Ascórbico 2 apresenta estrutura orientada na forma de véu amassadas aleatoriamente. No entanto, observa-se que o grau de agregação das folhas do material é maior do que as do OGR/Ácido Ascórbico 1. Essas características podem ter ligação com a severidade do processo de redução, uma vez que a concentração do agente antioxidante foi cerca de 25% superior àquela empregada no primeiro grupo. O aumento da temperatura no processo também pode ter contribuído para as modificações morfológicas dessa amostra. As regiões mais escuras que assemelham-se a nebulosas, indicam a presença de aglomerações e empilhamentos das nanofolhas de OGR. Estes empilhamentos são comumente encontrados em amostras de OG e OGR, e são provenientes das interações entre os grupos funcionais portadores de oxigênio (HE, 2018).

Em magnificações mais altas (Figura 37(d), 37(e) e 37(f)) verifica-se a sobreposição das folhas de OGR. Em decorrência do aspecto opaco do material, infere-se que as áreas analisadas não contam com a presença de grafeno/OGR de monocamada. A natureza enrugada e amassada das folhas de OGR é mais proeminente que a do grupo precedente. Resultados condizentes com os de Perrozzi, Prezioso e Ottaviano (2014), no qual as rugas do OGR decorrem da sua flexibilidade conformacional. Borges e Nossol (2021) relatam que esses enrugamentos são causados por defeitos e grupos funcionais presentes na estrutura bidimensional do material, implicando no aumento expressivo de sua área de superfície.

A Figura 38 apresenta as micrografias do grupo OGR/Naringenina 1.

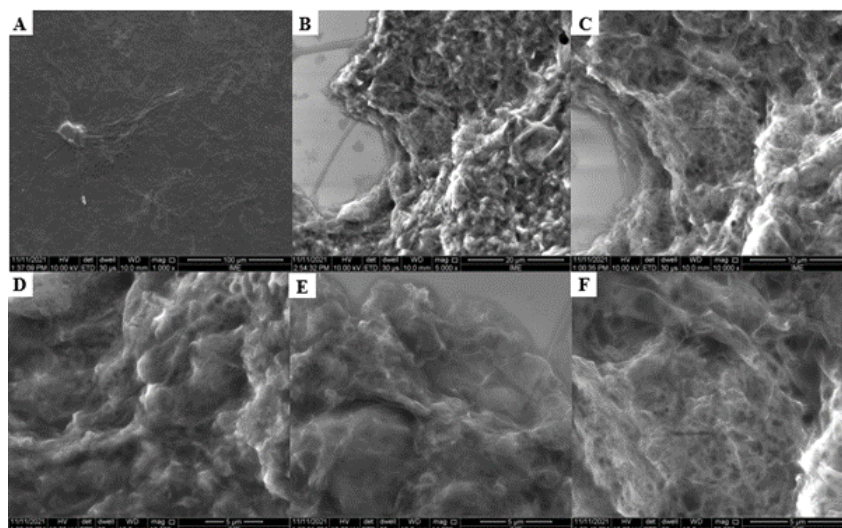


Figura 38 – Micrografias superficiais do OGR/Naringenina 1: (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 5.000x; (c) aumento de 10.000x; (d) aumento de 12.000x; (e) aumento de 15.000x; (f) aumento de 20.000x

A partir das micrografias da Figura 38, é observado que esse grupo conta com áreas com elevado grau de agregação, dotadas de aglomerações das nanofolhas de OGR. Todavia, a morfologia em forma de véu se manteve, tal qual as amostras de OGR/Ácido Ascórbico. Tal indício reforça a efetividade do processo de redução empregado. De maneira análoga ao constatado para os grupos OGR/Ácido Ascórbico (1) e (2), tem-se que o óxido de grafeno reduzido com naringenina apresenta um perfil amassado, enrugamentos e provido de dobras em sua superfície. As imagens da amostra de óxido de grafeno reduzido com naringenina (1 mmol) a temperatura de 110 °C são exibidas na Figura 39 (grupo OGR/Naringenina 2).

Nota-se que a agregação das camadas de OGR é significativamente inferior àquela observada no grupo OGR/Naringenina 1, indicando que o aumento na concentração do agente redutor contribuiu para a remoção dos grupos funcionais oxigenados e minimização das zonas aglomeradas. A amostra do grupo OGR/Naringenina 2 exhibe similaridades nanoestruturais com os demais grupos de OGR consideradas neste estudo. A exemplo disso, destaca-se a forma de véu e a presença de rugas e dobramentos na superfície do material obtido.

De forma a resumir os resultados desse tópico, as imagens de MEV permitiram compreender a microestrutura das amostras de OG e OGR produzidas neste trabalho. Foi possível observar que a redução do OG com diferentes agentes (ácido ascórbico e naringenina) em diferentes concentrações fez com que a morfologia do OGR mudasse para um material com diversas camadas aglomeradas e amassadas, assemelhando-se a um véu.

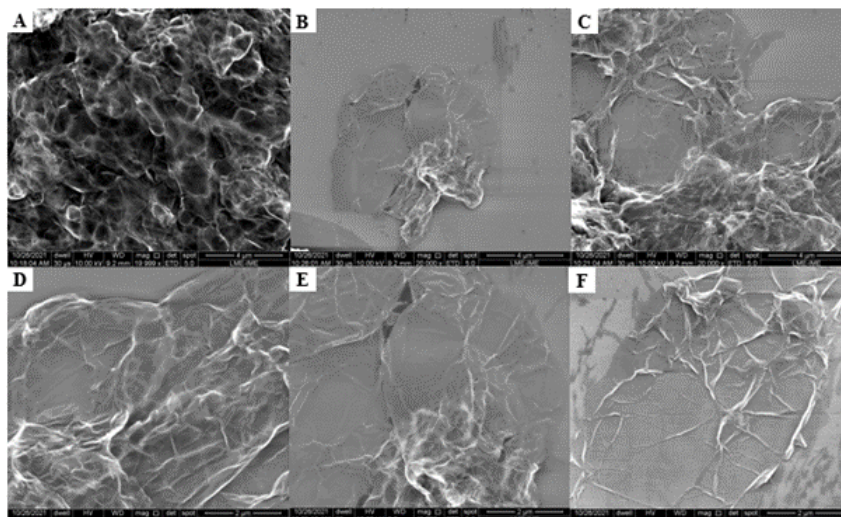


Figura 39 – Micrografias superficiais do OGR/Naringenina 2: (a) aumento de 20.000x; (b) aumento de 20.000x em outra região; (c) aumento de 20.000x em terceira região; (d) aumento de 40.000x; (e) aumento de 40.000x em segunda região; (f) aumento de 40.000x em terceira região

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As amostras de OGR do grupo 1 (OGR puro 1, OGR/Ácido Ascórbico 1 e OGR/Naringenina 1) foram caracterizadas a partir de seus espectros Raman, e seus resultados são ilustrados na Figura 40.

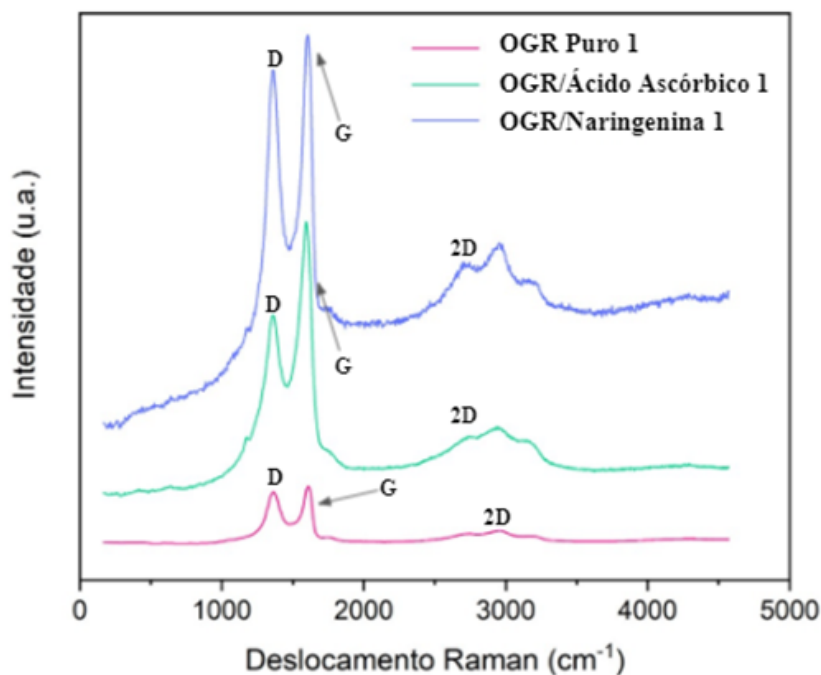


Figura 40 – Gráfico de espectroscopia Raman das amostras de OGR/Puro 1, OGR/Ácido Ascórbico 1 e OGR/Naringenina 1

A partir dos resultados da Figura 40, é verificado a presença de três picos principais: banda D em torno de 1350 cm^{-1} , banda G em torno de 1580 cm^{-1} e banda 2D em torno de 2690 cm^{-1} . A banda G está associada ao fônon E_{2g} dos átomos de carbono sp^2 . Já a banda D corresponde aos fônons do ponto k da simetria A_{1g} . Pode-se dizer que a banda D é um indício de desordem do material, a qual pode estar relacionada a defeitos como espaços vazios (lacunas), heterogeneidades entre os limites dos grãos e espécies amorfas de carbono. A banda 2D é um indicador do número de camadas do grafeno. O perfil alargado do pico 2D das amostras de OGR, principalmente, dos grupos que passaram pelo processo de redução termoquímica (OGR/Naringenina 1 e OGR/Ácido Ascórbico 1), evidencia que esses materiais apresentam poucas camadas com defeitos (JOHRA; LEE; JUNG, 2014). De posse dessas informações, tem-se que os espectros obtidos nesta pesquisa vão de encontro com resultados do estudo de Johra, Lee e Jung (2014), no qual foi observado um padrão semelhante dos espectros Raman evidenciados nesta pesquisa.

As ligações duplas carbono-carbono e conjugadas levam a picos de alta intensidade no espectro Raman. De outro modo, nota-se uma interdependência entre a intensidade das bandas e o fenômeno de espalhamento Raman de primeira ordem (PERUMBILAVIL, 2015). Além do mais, pode-se dizer que há uma maior proeminência dos picos nas amostras de óxido de grafeno reduzido com naringenina e ácido ascórbico. De acordo com o trabalho de Noor et al. (2018) a variação na regularidade, disposição e extensão das bandas dos espectros decorrem de mudanças estruturais do material de partida.

Em torno de 2900 cm^{-1} , verifica-se a presença de um pico de segunda ordem (banda “S3”), o qual está relacionado com a combinação dos picos das bandas D e G. A relação entre as intensidades das bandas S3 e 2D é proporcional a redução dos defeitos e menor conteúdo de oxigênio no grafeno, sendo um indicativo da efetividade do processo de redução (JOHRA; LEE; JUNG, 2014; PERUMBILAVIL, 2015).

De modo similar às constatações de Perumbilavi e colaboradores (2015), tem-se que o deslocamento e ampliação da banda G, decorrem de processos de oxidação da grafite e redução dos domínios de hibridização sp^2 pela criação de defeitos, lacunas e distorções. Com base nos espectros da Figura 40, pode-se dizer que o aumento da razão I_D/I_G de 0,7 (Grafite) para 1,03 (OG) ocorre devida à inserção dos grupos funcionais oxigenados no plano basal do material. Todavia, tem-se que durante a redução, a intensidade da banda D diminui, ou seja, I_D/I_G torna-se 0,93 (OGR), indicando que grande parte dos grupos funcionais contendo oxigênio foram removidos (PERUMBILAVIL, 2015).

De acordo com a literatura, a razão I_D/I_G do OGR é superior a da grafite. Isso ocorre pela diminuição dos domínios sp^2 após o processo de redução do OG (PERUMBILAVIL, 2015). King e colaboradores (2016) relataram que o pico D está presente em grafenos ditos defeituosos, sendo um indicativo acerca da qualidade e morfologia do material. Quando há a sobreposição dos modos vibracionais G e D, nota-se a presença de um pico G aparente,

o “Gapp”, o qual inviabiliza a avaliação da posição ou intensidade do modo vibracional D (KING, 2016).

De acordo com o estudo de Childres e colaboradores (2013), os picos G e 2D estão relacionados à mudança de energia do fônon de Stokes decorrente da excitação dessas partículas quando submetidas ao laser. Logo, o pico G decorre do modo vibracional do plano primário. Já o pico 2D refere-se ao modo vibracional de segunda ordem em um plano diferente. De acordo com King e colaboradores (2016), a transição de segunda ordem 2D, observada em torno de 3.200 cm^{-1} diverge de outros modos vibracionais e pode ser verificado mesmo em materiais sem defeitos como, por exemplo, no caso do grafeno puro.

A seguir, na Figura 41 é exibido o gráfico com espectros de Raman das amostras de OGR do grupo 2 (OGR Puro 2, OGR/Ácido Ascórbico 2 e OGR/Naringenina 2).

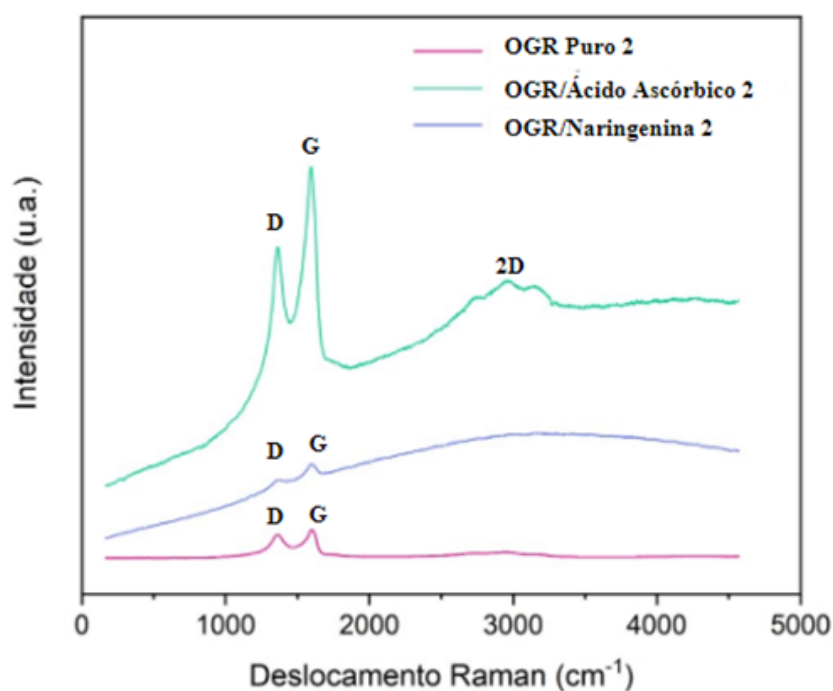


Figura 41 – Gráfico de espectroscopia RAMAN das amostras de OGR/Puro 2, OGR/Ácido Ascórbico 2 e OGR/Naringenina 2

De modo similar ao grupo 1, verifica-se a presença dos picos D e G nas amostras de OGR. No entanto, verifica-se que apenas a amostra OGR/Ácido Ascórbico 2 apresenta o pico 2D, que indica a presença de espalhamentos de segunda ordem em outros planos, os quais podem estar associados à presença de defeitos na estrutura gráfrica do material (JAWORSKI, 2016).

As intensidades das bandas D e G das amostras OGR/Naringenina 2 e OGR Puro 2 são significativamente inferiores à do OGR/Ácido Ascórbico. Conforme dito anteriormente, a razão (I_D/I_G) está atrelada a desordem estrutural do material. Desse modo, o óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico apresenta um maior grau de desordem em seu plano,

o qual pode estar associado a presença de uma quantidade maior de grupos funcionais contendo oxigênio (JAWORSKI, 2016).

A partir das análises de RAMAN realizadas neste estudo, foi observado que as amostras do grupo 1 apresentaram as três bandas características para o óxido de grafeno reduzido: banda D, banda G e banda 2D, indicando uma melhor efetividade do processo de redução. Com relação ao grupo 2, somente a amostra OGR/Ácido ascórbico apresentou a banda 2D conforme às amostras do grupo 1. As amostras do grupo 2 pura e reduzida com naringenina não apresentaram a banda 2D, além de exibirem uma redução significativa na intensidade das bandas D e G, indicando uma piora na redução do OG para estes grupos.

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

Na Figura 42 é apresentado as curvas de TG/DTG das amostras de OGR dos grupos de amostras 1 e 2.

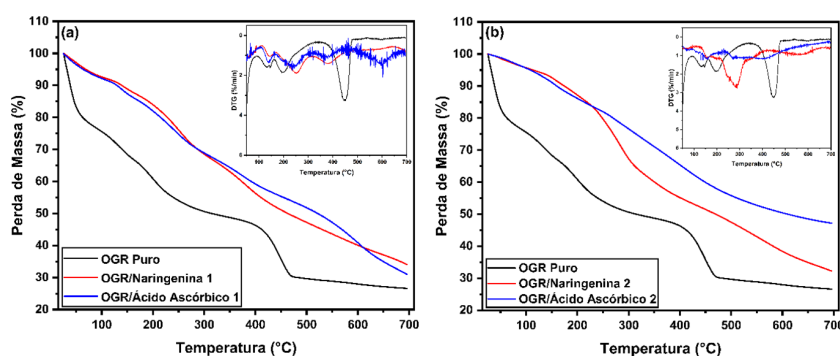


Figura 42 – Gráfico de TG/DTG das amostras de OGR analisadas neste estudo: (a) Grupo 1; (b) Grupo 2

Iniciando pela análise do grupo 1 (Figura 42 (a)), é possível observar de antemão que a redução do OGR com naringenina e ácido ascórbico, promoveu um aumento na estabilidade térmica do material, dado que a degradação das amostras OGR/Naringenina 1 e OGR/Ácido Ascórbico 1 foi menos acentuada ao longo de toda a análise. Conforme o gráfico de DTG, o OGR Puro apresentou 3 picos de degradação significatente: o primeiro em 130 °C, o segundo pico em 198 °C, e o terceiro pico, de maior degradação do material, em 446 °C. Ao término do ensaio, em 700 °C, a amostra de OGR Puro apresentou 26,63% de resíduo total.

Já as amostras de OGR/Naringenina 1 e OGR/Ácido Ascórbico 1 apresentaram resíduos de 34,09% e 31,03% respectivamente. O maior teor de resíduos gerados ao término do processo, aliado à picos de degradação mais brandos durante toda a análise, indicam o aumento da estabilidade térmica do óxido de grafeno reduzido com naringenina e ácido ascórbico.

Verifica-se até 100 °C que a perda de massa decorre da evaporação de moléculas de água fisicamente adsorvidas (CHITHAIAH, 2020). Também é observado que nas faixas entre 200-250 °C e 250-600 °C a perda de massa decorre da pirólise de grupos funcionais menos estáveis, como, por exemplo, o CO e CO_2 (SHARMA, 2017; TENE, 2020). Com base no estudo de Huang et al. (2015), tem-se que a partir de 500 °C a perda de massa do OGR dá-se, principalmente, pela decomposição térmica de impurezas residuais.

Com relação às amostras do grupo 2 (Figura 42(b)), nota-se um comportamento diferente das amostras OGR/Naringenina 2 e OGR/Ácido Ascórbico 2. Vale ressaltar que foi repetido a amostra OGR Puro na Figura 42(b) para facilitar a comparação da degradação térmica das amostras do grupo 2. A amostra OGR/Naringenina 2 apresentou quantidade de resíduos de 32,34% à 700 °C, esta quantidade de resíduo indica que a degradação dessa amostra foi ligeiramente maior que a de OGR/Naringenina 1. Já a amostra OGR/Ácido Ascórbico 2 apresentou 47,21% de resíduos à 700 °C, revelando uma redução considerável na degradação deste material. Esse aumento na estabilidade térmica de todos os grupos em relação ao OGR Puro, se dá ao processo de grafitação, isto é, devido ao restabelecimento do plano basal do grafeno e remoção dos grupos funcionais que contribuem para o aumento da magnitude das forças de Van der Waals existentes entre as camadas de grafeno. Ademais, tem-se que os resultados de termogravimetria desta pesquisa coincidem com as constatações de Vu et al. (2015). Por fim, destaca-se que os resultados de TGA são consistentes com relatórios anteriores sugeridos na literatura (CHITHAIAH, 2020). Os gráficos de TGA sugerem que a perda de massa de GO ocorreu em três estágios. No primeiro estágio, cerca de 20% da perda de massa total ocorreu a uma temperatura inferior a 100°C, principalmente devido à perda de moléculas de H_2O no OGR. No segundo estágio, cerca de 30% da perda de massa ocorreu em temperaturas próximas a 200C, devido à decomposição térmica de grupos funcionais instáveis contendo oxigênio. Isso se deve à pirólise de grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxila, carbonila e ácido carboxílico para produzir CO , CO_2 e H_2O . Finalmente, no terceiro estágio ocorre uma perda de massa de cerca de 40% da perda total ocorreu em cerca de 600 C, devido à combustão do esqueleto de carbono.

A seguir, na Figura 43 são apresentadas as curvas de DSC das amostras de óxido de grafeno reduzido dos grupos 1 e 2.

As análises de DSC e TGA foram realizadas para testar a estabilidade térmica das amostras de OGR. O gráfico de DSC da Figura 43(a) indica que as amostras começaram a perder massa em temperaturas próximos a 100C, devido à evaporação da água adsorvida e pirólise de grupos contendo oxigênio, como -OH, COOH, entre outros, resultado que pode ser comprovado pelos gráficos de TGA da Figura 43. A perda de massa se torna mais acentuada rápida na medida em que a temperatura aumenta, como em temperaturas superiores a 100 °C (YIN, 2011). Com relação ao grupo 1, esse pico exotérmico referente à perda de

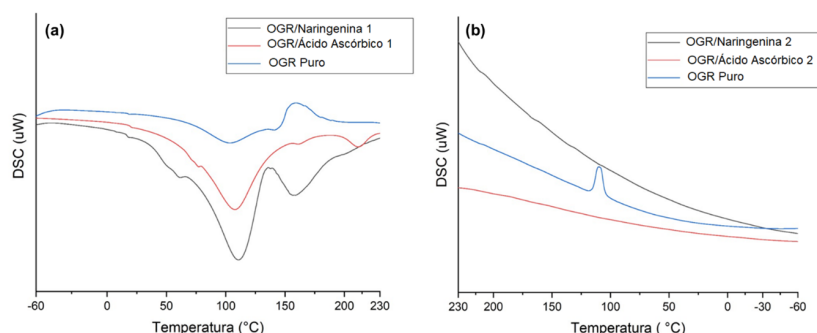


Figura 43 – Gráficos de DSC das amostras analisadas neste estudo: (a) Grupo 1; (b) Grupo 2.

massa pela eliminação de água é mais acentuada nas amostras de OGR/Naringenina e OGR/Ácido Ascórbico, onde o pico da amostra OGR Puro ocorre de forma mais branda.

Com relação ao grupo 2 (Figura 43(b)), a amostra de OGR puro foi a única que apresentou um pico exotérmico ao longo do ensaio, na mesma temperatura próxima de 100 $^{\circ}\text{C}$ em que o pico foi localizado nas amostras do grupo 1. Como as amostras OGR/Naringenina 2 e OGR/Ácido Ascórbico 2 não apresentaram, isso representa que a degradação dessas duas amostras foi menor nesse estágio de temperatura, o que é corroborado pelos resultados de TGA.

Em síntese, foi realizada análises de DSC e TGA nas amostras deste estudo afim de verificar a estabilidade térmica das amostras. Foi visto que a redução do óxido de grafeno com naringenina e ácido ascórbico promoveu um aumento considerável na estabilidade térmica do OGR, o que é ressaltado pelas taxas de degradação mais brandas, apresentadas nos gráficos de DTG e pela maior quantidade de resíduos gerados ao fim do ensaio.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, foi realizado a redução do óxido de grafeno utilizando a naringenina como agente redutor, de forma a se obter um processo ambientalmente amigável. As amostras de óxido de grafeno reduzidas dessa forma, foram comparadas com amostras reduzidas termicamente, sem a presença de agentes redutores (OGR Puro) e comparadas também com amostras reduzidas com ácido ascórbico (OGR/Ácido Ascórbico). A partir dos resultados obtidos ao longo dessa dissertação, é possível concluir que:

1. A partir das análises de difração de raios X, foi possível observar a formação de um pico próximo a 10° para todas as amostras, além de picos em 26 e 83° respectivamente. Estes picos estão relacionados com a presença de grupos funcionais do óxido de grafeno.
2. Os espectros de FTIR das amostras reduzidas com diferentes precursores exibiram a incorporação de grupos funcionais da naringenina e do ácido ascórbico ao seus espectros. Para comparação também foi realizada a redução do OG com ácido gálico, contudo o OGR resultante não apresentou o mesmo potencial de redução que as amostras reduzidas com naringenina e ácido ascórbico. Nas amostras do grupo 2 (OGR/Naringenina 2 e OGR/Ácido Ascórbico 2) a remoção dos grupos oxigenados ocorreu de forma mais efetiva, apresentando um alto potencial de redução para o óxido de grafeno.
3. A partir das imagens de MEV, foi possível observar a morfologia das amostras analisadas, onde a redução por meio da utilização de naringenina e ácido ascórbico como agentes redutores provocou uma alteração na microestrutura do material. O OGR puro apresentou poucas camadas empilhadas, já o OGR/Ácido Ascórbico 1 exibiu a presença de folhas de grafeno monocamadas, diferentemente do OGR/Ácido Ascórbico 2, que devido a mudança na quantidade de ácido ascórbico durante a redução, fez com que a morfologia do OGR obtido mudasse para uma microestrutura com bastante aglomerados de nanofolhas de grafeno. A amostra de OGR/Naringenina 1 apresentou morfologia semelhante ao da amostra OGR/Ácido Ascórbico 2, contando com diversos aglomerados de folhas empilhadas; já OGR/Naringenina 2 exibiu uma redução na quantidade de aglomerados, contudo compartilhando semelhanças morfológicas com todas as outras amostras.
4. Os resultados da análise de espectroscopia Raman evidenciaram a presença das bandas D em torno de 1350 cm^{-1} , G em 1580 cm^{-1} e 2D em 2690 cm^{-1} nas amostras de OGR do grupo 1, o que vai de encontro com os resultados obtidos na literatura

utilizada neste trabalho. As intensidades dos picos referentes às bandas D e G foram altas, devido às ligações C=C presentes nesses materiais. Com relação às amostras do grupo 2, somente a amostra OGR/Ácido Ascórbico 2 exibiu a presença dessas 3 bandas, enquanto que as amostras OGR Puro 2 e OGR/Naringenina 2 só exibiram a formação das bandas D e G, além da baixa intensidade dessas duas bandas.

5. As análises térmicas (TGA e DSC) foram realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica das amostras produzidas. A partir dos resultados discutidos ao longo deste trabalho, foi possível observar que a redução com naringenina e ácido ascórbico provocou uma redução considerável na degradação das amostras de OGR, quando comparadas com o OGR puro. Os picos de degradação observados nos gráficos de DTG indicaram taxas de degradação mais brandas para as amostras reduzidas com as substâncias naturais. Por fim, os resultados de DSC visualizaram um evento exotérmico próximo à 100 °C, devido a eliminação de água presente na amostra.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. F.; ZAKARIA R.AND ZEIN, S. H. S. Green tea polyphenol–reduced graphene oxide: derivatisation, reduction efficiency, reduction mechanism and cytotoxicity. *Rsc Advances*, v. 4, n. 65, p. 34510–34518, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4RA04292A>>.

ABERGEL, D.; APALKOV, V.; BERASHEVICH, J.; ZIEGLER, K.; CHAKRABORTY, T. Properties of graphene: a theoretical perspective. In: *Advances In Physics*, [S.I. ago: [s.n.], 2010. v. 59, n. 4, p. 261–482,. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>>.

ABOMOHRRA, A. E.-F. Biomass for bioenergy: recent trends and future challenges. *Intechopen*, 2019.

ADETAYO A.; RUNSEWE, D. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: a review. *Open Journal Of Composite Materials*, v. 9, n. 2, p. 207–229, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>>.

AGARWAL V.; ZETTERLUND, P. B. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. *Materials Design*, v. 66, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.047>>.

AGARWAL V.; ZETTERLUND, P. B. electrons in a dodecagonal graphene quasicrystal. *Science*, v. 361, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.aar8412>>.

AGARWAL V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide – a comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, v. 405, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>>.

AHMADI, Z.; YAKUPOGLU, B.; AZAM, N.; ELAFANDI, F.; MAHJOURI-SAMANI, M. Application of lasers in the synthesis and processing of two-dimensional quantum materials. *Journal Of Laser Applications*, s. l], v. 31, p. 0312021–0312021,, 2019. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.2351/1.5100762>>.

AKHAVAN, O. Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. *Carbon*, v. 81, p. 158–166,, 2015. Disponível em: <DOI:>.

AKHAVAN O.; GHADERI, E. A. S. F. Y. T. A. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 27, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C2JM31396K>>.

AKINWANDE, D.; BRENNAN, C.; BUNCH, J. A review on mechanics and mechanical properties of 2d materials—graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, L, n.], p. 42–77,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eml.2017.01.008>>.

AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, J.; MANSOUR, S.; ATIEH, M. Xps and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, ago, L, n.], p. 14439–14448,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>>.

- ALAM, S.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of graphene oxide (go) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rgo)*. *Graphene*, s. l.], v. 6, n. 1, p. 1–18,, 2017. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>>
- ALBITER, E.; MERLANO, A.; ROJAS, E. Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of zno–graphene nanocomposites: a review. *Journal Of Composites Science*, L, n.], p. 1–40,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/jcs5010004>>
- ALENCAR, S.; V., B.; S., J.; NASCIMENTO, T. Resíduos agroindustriais: uma alternativa promissora e sustentável na produção de enzimas por microrganismos. In: *CONGRESSO INTERNACIONAL DA AGROINDÚSTRIA*. [S.l.: s.n.], 2020. p. 1 ., S.L.]. Ciência, Tecnologia e Inovação: do campo à mesa. [S.L.]: Instituto Internacional Despertando Vocações,.
- ALIYEV, E.; FILIZ, V.; KHAN, M.; LEE, Y.; ABETZ, C.; ABETZ, V. Structural characterization of graphene oxide: surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nanomaterials*, L, n.], p. 1–15,. 18 ago. 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano9081180>>
- ALLEGRA, V.; ZARBÀ, C.; VIA, L.; G., Z.; S, A. Why the new orange juicesconsumption model favor global trade and growth in orange production. *British Food Journal*, L, n.], p. 1954–1968,, 2019.
- ARKHIPOVA, E. A. Thermophysical study of graphene nanoflakes by differential scanning calorimetry. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, Springer Science and Business Media LLC, L, n.], p. 2641–2648,, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-09040-8>>
- ARUMUGAM, N.; KIM, J. Quantum dots attached to graphene oxide for sensitive detection of ascorbic acid in aqueous solutions. *Materials Science And Engineering*, L, n.], p. 720–725,, 2018. DOI:. Disponível em: <<Http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.017>>
- AVCDOGLU, A.; DAYDOGLU, M.; TÜRKER, U. Assessment of the energy potential of agricultural biomass residues in turkey. *Renewable Energy*, ago, L, n.], p. 610–619,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.053>>
- AYADI, T.; DEBBICHI, L.; BADAWI, M.; SAID, M.; KIM, H.; ROCCA, D.; LEBÈGUE, S. An ab initio study of the ferroelectric in2se3/graphene heterostructure. *physica e: Low-dimensional systems and nanostructures*. *S.L*, v. 114, p. 113582,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2019.113582>>
- BADHANI, B.; SHARMA, N.; KAKKAR, R. [s. l.], *Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications*. Royal Society Of Chemistry, 2015. 27540–27557, p. Disponível em: <DOI:>.
- BARTOWSKY, E.; HENSCHKE, P. Acetic acid bacteria spoilage of bottled red wine—a review. *International Journal Of Food Microbiology*, s. l.], v. 125, p. 60–70,, 2008. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.10.016>>.
- BEECHER, G. Overview of dietary flavonoids: nomenclature, occurrence and intake. *The Journal Of Nutrition*, L, n.], p. 3248–3254,. 1 out. 2003. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/jn/133.10.3248s>>

- BERRY, V. [s. l], *Impermeability of graphene and its applications*. Carbon. 2013. 1–10, p. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>>.
- BLAKE, P.; BRIMICOMBE, P.; NAIR, R. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, L, n.], p. 1704–1708,, 2008. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl080649i>>.
- BLASIO, C. *Thermogravimetric Analysis (TGA). Fundamentals Of Biofuels Engineering And Technology*. S.L, 2019. 91–102, p. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7>.
- BONG, J.; LIM, P.; SEO, K. Dynamic graphene filters for selective gas-water-oil separation. *Scientific Reports*, p. 1–6,, 2015. Disponível em: <DOI:>.
- BORCK, ; SCHRÖDER, E. Methylbenzenes on graphene. *Surface Science*, s. l], v. 664, p. 162–167,, 2017.
- BOTAS, C. *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide*. Carbon, [S.L: [s.n.], 2012. 275–282, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.045>>.
- BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, P. *Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods*. Carbon, [S.L: [s.n.], 2013. 156–164, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>>.
- BUDIMAN, A. [s. l], *Review of Acetic Acid Synthesis from Various Feedstocks Through Different Catalytic Processes. Catalysis Surveys From Asia*. 2016. 173–193, p. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9>>.
- CAHN, R. *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. 2.. ed. S.L: Elsevier, 2004.
- CAMARGOS, J. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal Of Engineering And Exact Sciences*, L, n.], p. 1118–1130,, 2017. 28 set. 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>>.
- CARDOTT, B.; CURTIS, M. Identification and nanoporosity of macerals in coal by scanning electron microscopy. L, 2018.
- CARRER, M. Factors influencing the adoption of farm management information systems (fmis) by brazilian citrus farmers. *Computers And Electronics In Agriculture*, L, n.], p. 11–19,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2017.04.004>>.
- CARVALHO, S. Advances in citrus propagation in brazil. *Revista Brasileira de Fruticultura*, L, n.], p. 1–36,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0100-29452019422>>.
- CASTRO, N.; H., A. The electronic properties of graphene. *Reviews Of Modern Physics*, s. l], v. 81, p. 109–162,, 2009. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- CEA, T.; WALET, N.; GUINEA, F. Electronic band structure and pinning of fermi energy to van hove singularities in twisted bilayer graphene: A self-consistent approach. *Physical Review B*, s. l], v. 100, p. 2051131–20511312,, 2019. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.205113>>.

- CELIZ, G. Synthesis, structural elucidation and antiradical activity of a copper (ii) naringenin complex. *Biometals*, Springer Science and Business Media LLC, L, n.], p. 595–610,, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10534-019-00187-3>>
- CERCATO, L. Effect of flavonoids in preclinical models of experimental obesity. *Pharmaceutical Nutrition*, L, n.], p. 100260,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phanu.2021.100260>>
- CHAPARRO. Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre Óxido de grafeno. 2014.
- CHATTERJEE, S. *Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites*. Carbon, [S.L.: [s.n.], 2012. 5380–5386, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.021>>
- CHAUHAN, R. Thermogravimetric analysis and chemometric based methods for soil examination: Application to soil forensics. *Forensic Chemistry*, s. l], v. 17, p. 1–42,, 2020. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100191>>
- CHEN, J. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. *Chemical Science*, L, n.], p. 1874–1881,, 2016. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c5sc03828f>>
- CHEN, X. Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities. *Food Chemistry*, L, n.], p. 15–21,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.016>>
- CHILDRES, I. *RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS*. [S.l.]: S.L.]: Nova Science Publishers, 2013. 19 1–20 p.
- CHIN, L. Molecular mechanisms of action of naringenin in chronic airway diseases. *European Journal Of Pharmacology*, L, n.], p. 173139,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2020.173139>>
- CHITHAIAH, P. Simple synthesis of nanosheets of rgo and nitrogenated rgo. *Journal Of Nanotechnology*, s. l], v. 11, p. 68–75,, 2020. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.7>>
- CHÁVEZ-GONZÁLEZ, M. Conventional and emerging extraction processes of flavonoids. *Processes*, L, n.], p. 1–29,, 2020. 7 abr. 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/pr8040434>>
- CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. materials science-poland. *S.L*, v. 32, n. 3, p. 307–314,, 2014. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2478/s13536-013-0200-y>>
- CLEMENTI, N. Naringenin is a powerful inhibitor of sars-cov-2 infection in vitro. *Pharmaceutical Research*, L, n.], p. 1–4,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phrs.2020.105255>>
- COATS, A.; REDFERN, J. a. A review. the analyst. *S.L*, v. 88, n. 1053, p. 906–924,, 1963. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/an9638800906>>

- COMINETTI, C.; BORTOLI, M.; ABDALLA, D.; COZZOLINO, S. Considerations about oxidative stress, selenium and nutrigenetics. *Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr. = J. Brazilian Soc. Food Nutr., São Paulo, SP*, v. 36, n. 3, p. 131–153,, 2011.
- CORDEIRO, G. *Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: Abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol*. [S.l.]: Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. 123 p.
- CROCKER, R.; CHIVERALLS, K. *Subverting Consumerism: reuse in an accelerated world*. S.I: Routledge, 2020. 256 p.
- CUI, G. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chemical Engineering Journal*, L, n.], p. 104–121,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.034>>.
- CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3a. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- DARTORA, C.; JIMENEZ, M.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de dirac sem massa em (1+2)-d e o grafeno. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, s. l], v. 37, n. 3, p. 3301–3314,, 2015. Disponível em: <DOI:>.
- DENARI, G.; CAVALHEIRO, T. G. *Princípios e Aplicações de Análise Térmica*. São Carlos: Iqsc, 2012. 48 p.
- DEOKAR, G. *Towards high quality CVD graphene growth and transfer*. Carbon, [S.L: [s.n.], 2015. 82–92, p. Disponível em: <DOI:>.
- DHARA, K.; DEBIPROSAD, R. [s. l], v. 586,, *Review on nanomaterials-enabled electrochemical sensors for ascorbic acid detection. Analytical Biochemistry*. 2019. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113415>>.
- DOMINGUES, S. *Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013. 118 p.
- DONGARGAONKAR, A.; CLOGSTON, J. *Quantitation of Surface Coating on Nanoparticles Using Thermogravimetric Analysis*. [S.l.]: Humana Press, 2018. 57–63 p.
- DREYER, D. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev*, L, n.], p. 228–240,, 2010. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/b917103g>>.
- DUQUE-ACEVEDO, M. Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. *Global Ecology And Conservation*, s. l], v. 22, p. 1–23,, 2020. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>>.
- DUTTA, A. Fourier transform infrared spectroscopy. In: *THOMAS, Sabu. (Aut.). Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 73–93.
- ESPÍNDOLA, K. *Chemical and Pharmacological Aspects of Caffeic Acid and Its Activity in Hepatocarcinoma*. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fonc.2019.00541>>.
- FAEG. Brasil se destaca como maior produtor mundial de laranja e exportador de suco da fruta. 2021. Disponível em: <<https://sistemafaeg.com.br/faeg/noticias/citrus/brasil-se-destaca-como-maior-produtor-mundial-de-laranja-e-exportador-de-suco-da-fruta>>.

- FAGNANI, R.; BONIATTI, P. Formulação de iogurte concentrado enriquecido com farinha de semente de uva: atividade antioxidante e cinética de fermentação. *ensaio e ciência c biológicas agrárias e da saúde. S.L.*, v. 24, n. 2, p. 189–193, 26 ago. 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.17921/1415-6938.2020v24n2p189-193>>
- FAN, Q. Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene. *Journal Of The American Chemical Society*, s. l], v. 141, p. 17713–17720, 2019.
- FAN, Z. *An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder*. Carbon, [S.L: [s.n.], 2010. 1686–1689, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.063>>
- FARIA, G. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *matéria (rio de janeiro. S.L.*, v. 22, n. 1, p. 1–9, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0254>>
- FARIVAR, F. Thermogravimetric analysis (tga) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. *MDPI AG.*, v. 41, n. 7, p. 1–12, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/c7020041>>
- FEIZI, S. Reduced graphene oxide/polymethyl methacrylate (rgo/pmma) nanocomposite for real time gamma radiation detection. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, L, n.], p. 72–77, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2019.06.001>>
- FENG, H. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, L, n.], p. 1–7, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2555>>
- FENG, J. Synthetic routes of the reduced graphene oxide. *Chemical Papers*, s. l], v. 74, p. 3767–3783, 2020. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01196-0>>
- FERRARI, A.; BASKO, D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, L, n.], p. 235–246, 2013. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>>
- FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, L, n.], p. 2477–2512, 2004. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>>
- FERREIRA, C.; COLOMBO, R. Validação de método e determinação espectrométrica dos flavonóides das folhas e do vinhoto da cana-de-açúcar e comparação com método clae-uv. *química nova. S.L.*, v. 34, n. 9, p. 1651–1655, 2011. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000900028>>
- FERRERA, T. Substâncias fenólicas, flavonoides e capacidade antioxidante em erva-mate sob diferentes coberturas do solo e sombreamentos. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, L, n.], p. 588–596, 2016. DOI:. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1983-084x/15_197>

- FONSECA, A. *Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono*. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2011. 28 p.
- FOSTEN, G. *The Challenges of Increasing Consumerism in Africa in the Era of Globalization: a systematic analysis employing consumerism theory*. *Africa And Globalization*. S.L, 2020. 149–170, p. DOI:. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-55351-7_8>
- FRANK, I. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal Of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, L, n.], p. 2558,, 2007. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.2789446>>
- FUNDECITRUS. *Sumário Executivo: estimativa da safra de laranja 2021/2022 do cinturão citrícola de São Paulo e triângulo/sudoeste mineiro*. [S.l.]: S.L.]: Fundecitrus, 2021.
- GANGULY, A. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ x-ray-based spectroscopies. *The Journal Of Physical Chemistry*, L, n.], p. 17009–17019,. 10 ago. 2011. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp203741y>>
- GAO, W. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, v. 1, n. 5, p. 403–408,, 2009. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nchem.281>>
- GAO, W. *Graphene Oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications*. Switzeland: Springer, 2015. 154 p.
- GAUCHER, C. Glutathione: antioxidant properties dedicated to nanotechnologies. *Antioxidants*, v. 7, n. 5, p. 62,, 2018. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/antiox7050062>>
- GEBREEGZIABHER, G. One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. *Materials Today Chemistry*, L, n.], p. 233–239,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.003>>
- GEIM, A. Graphene: status and prospects. *Science*, L, n.], p. 1530–1534,, 2009. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1158877>>
- GEIM, A.; NOVOSELOV, K. The rise of graphene. *Nature Materials*, L, n.], p. 183–191,, 2007. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>>
- GHASEMZADEH, A. Antioxidant activities, total phenolics and flavonoids content in two varieties of malaysia young ginger (*zingiber officinale roscoe*). *Molecules*, L, n.], p. 4324–4333,, 2010. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/molecules15064324>>
- GOLDSTEIN, J.; YAKOWITZ, H. *Practical Scanning Electron Microscopy: electron and ion microprobe analysis*. [S.l.]: Springer, 2011. 604 p.
- GOLDSTEIN, J. I. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3.. ed. S.I: Springer, 2007. 690 p.
- GRAVEREAU, P. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. 3.. ed. Bordeaux: Hal, 2011. 209 p.
- GREEN, R. *Nondestructive Characterization of Materials X*. S.L: Elsevier, 2001. 436 p.

GÜLÇİN, *Antioxidant activity of caffeic acid (3,4-dihydroxycinnamic acid)*. 2006. 213–220, p. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.09.011>>.

HAAN, K. d. Resolution enhancement in scanning electron microscopy using deep learning. *Scientific Reports*, L, n.], p. 1–7,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-48444-2>>.

HAN, L. Structurally improved reduced graphene oxide nanocluster structured assembly with naringin for the effective photothermal therapy of colon tumour patients and nursing care management. *Molecular Physics*, L, n.], p. 1–8,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2020.1736674>>.

HARBORNE, J. *The Flavonoids*. [S.l.]: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1975. 581 p.

HE, C. Electrochemically active phosphotungstic acid assisted prevention of graphene restacking for high-capacitance supercapacitors. *Energy Environmental Materials*, L, n.], p. 88–95,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/eem2.12007>>.

HERNÁNDEZ-CHÁVEZ, G.; GOSSET, A.

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo*. In: *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (Rio Grande do Sul). Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: [s.n.], 2014. 7 93–106 p.

HIRATA, M. *Thin-film particles of graphite oxide 1*. Carbon, [S.L: [s.n.], 2004. 2929–2937, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.07.003>>.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, L, n.], p. 868–871,, 2010. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2885>>.

HOJNIK, J.; RUZZIER, M.; MANOLOVA, T. Sustainable development: predictors of green consumerism in slovenia. corporate social responsibility and environmental management. *S.L*, v. 27, n. 4, p. 1695–1708,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/csr.1917>>.

HU, M.; YAO, Z.; WANG, X. Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis. *Aims Materials Science*, L, n.], p. 755–788,, 2017. American Institute of Mathematical Sciences (AIMS). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3934/matersci.2017.3.755>>.

HUMMERS, W.; OFFEMAN, R. Preparation of graphitic oxide. *Journal Of The American Chemical Society*, L, n.], p. 1339–1339,, 1958. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>>.

INSTRUMENTS, E. Whats raman spectroscopy? 2021.

IQBAL, K. Biological significance of ascorbic acid (vitamin c) in human health – a review. *Pakistan Journal Of Nutrition*, s. l], v. 3, n. 1, p. 5–13,, 2004.

J. BENEVIDES, C.; SOUZA, M.; SOUZA, R.; LOPES, M. [s. l], *Fatores antinutricionais em alimentos: revisão*. *Segurança Alimentar e Nutricional*. 2011. 67–79, p. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.20396/san.v18i2.8634679>>.

- JAWORSKI, S. Graphene oxide-based nanocomposites decorated with silver nanoparticles as an antibacterial agent. *Nanoscale Research Letters*, s. l], v. 13, n. 116, p. 1–17,, 2016. 23 abr. 2018. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2533-2>>.
- JOHRA, F. T.; LEE, J.-W.; JUNG, W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, L, n.], p. 2883–2887,, 2014. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>>.
- JORIO, A. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Oxford: Wiley, 2011. 368 p.
- JOSHI, R. Pharmacokinetic, pharmacodynamic and formulations aspects of naringenin: an upyear. *Life Sciences*, L, n.], p. 43–56,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2018.10.066>>.
- JOY, D.; JOY, C. Low voltage scanning electron microscopy. *Micron*, L, n.], p. 247–263,, 1996. DOI:. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0968-4328\(96\)00023-6](http://dx.doi.org/10.1016/0968-4328(96)00023-6)>.
- KADAR, N. *Caffeic Acid on Metabolic Syndrome: A Review*. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/molecules26185490>>.
- KARIM, N. Scalable production of graphene-based wearable e-textiles. *Acs Nano*, L, n.], p. 12266–12275,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b05921>>.
- KHAN, M. Synthesis and evaluation of reduced graphene oxide for supercapacitor application. In: *Materials Today: Proceedings*, [S.L. [s.n.], 2020. v. 30, p. 153–156,. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.403>>.
- KHANAM, P.; ALMAADEED, M. Processing and characterization of polyethylene-based composites. advanced manufacturing: Polymer composites science. *S.L*, v. 1, n. 2, p. 63–79,, 2015. Disponível em: <DOI:>.
- KING, A. A. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. *Scientific Reports*, S.l], v. 6, p. 1–6,, 2016. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep19491>>.
- KING, J. A. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal Of Applied Polymer Science*, L, n.], p. 4217–4223,, 2012. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.38645>>.
- KIREEV, D. Graphene transistors for interfacing with cells: towards a deeper understanding of liquid gating and sensitivity. *Scientific Reports*, L, n.], p. 1–12,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-06906-5>>.
- KOLAHALAM, L. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. In: *Materials Today: Proceedings*, [s. l. [s.n.], 2019. v. 18, n. 6, p. 2182–2190,. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>>.
- KOPUSTINSKIENE, D. M. Flavonoids as anticancer agents. *Nutrients*, L, n.], p. 1–25,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nu12020457>>.
- KOTOV, V. N. Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives. *Reviews Of Modern Physics*, s. l], v. 84, p. 1067–1125,, 2012. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.84.1067>>.

- LACHINA, S. Oxidative fermentations and exopolysaccharides production by acetic acid bacteria: a mini review. *Biotechnology Letters*, s. l], v. 40, p. 1289–1302,, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10529-018-2591-7>. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10529-018-2591-7>.
- LEKSHMI, G. Multifunctional oil-produced reduced graphene oxide – silver oxide composites with photocatalytic, antioxidant, and antibacterial activities. *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 608, p. 294–305,, 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.048>.
- LEMINE, A. S. Graphene a promising electrode material for supercapacitors-a review. *International Journal Of Energy Research*, v. 42, n. 14, p. 4284–4300,, 2018. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/er.4170>.
- LI, X. Graphene in photocatalysis: A review. *Small Journal*, p. 1–57,, 2016.
- LIU, H. *Modulated Crystallization and Reduced VOC Deficit of Mixed Lead–Tin*. 2021.
- LOH, K. P. The chemistry of graphene. *Journal Of Materials Chemistry*, L, n.], p. 2277–2289,, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b920539j>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/b920539j>.
- LORYUENYONG, V. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances In Materials Science And Engineering*, L, n.], p. 1–5,, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/923403>.
- LU, K.-Q. Hybridization of graphene oxide with commercial graphene for constructing 3d metal-free aerogel with enhanced photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, L, n.], p. 16–22,, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.032>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.032>.
- LU, W.; SOUKIASSIAN, P.; BOECKL, J. Fundamentals and functionalities. *Mrs Bulletin*, s. l], v. 37, n. 12, p. 1119–1124,, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.279>.
- MA, R. Multidimensional graphene structures and beyond: Unique properties, syntheses and applications. In: *Progress In Materials Science*. ago: S.I, 2020. p. 02–119,. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100665>.
- MADEIRA, J. Efficient tannase production using brazilian citrus residues and potential application for orange juice valorization. *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, L, n.], p. 91–97,, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2015.07.001>.
- MADEIRA, J. V. Rich bioactive phenolic extract production by microbial biotransformation of brazilian citrus residues. *Chemical Engineering Research And Design*, L, n.], p. 1802–1810,, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.014>.
- MALEKI, S.; CRESPO, J.; CABANILLAS, B. Anti-inflammatory effects of flavonoids. *Food Chemistry*, L, n.], p. 1–11,, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125124>.
- MANORATNE, C. Xrd-hta, uv visible, ftir and sem interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite. *Material Science Research India*, L, n.], p. 19–30,, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/msri/140104>.

- MARASCHIN, T. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. In: *f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: [s.n.], 2016. v. 99.
- MARCANO, D. Correction to improved synthesis of graphene oxide. *Acs Nano*, L, n.], p. 2078–2078,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.8b00128>>
- MARQUES, W. S. *Utilização do difratômetro de raios X portátil-DRXp em geociências*. Fortaleza: Cprm (Serviço Geológico Brasileiro, 2021).
- MCALLISTER, M. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *chemistry of materials. S.L*, v. 19, n. 18, p. 4396–4404,, 2007. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm0630800>>
- MEHL, H. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. *química nova. S.I*, v. 37, n. 10, p. 1639–1645,, 2014.
- MELO, P. Composição fenólica e atividade antioxidante de resíduos agroindustriais. *ciência rural. S.L*, v. 41, n. 6, p. 1088–1093,, 2011. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782011000600027>>
- MENCZEL, J.; PRIME, R. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Wiley, 2014. 705 p.
- MENDES, L. The anti-zika virus and anti-tumoral activity of the citrus flavanone lipophilic naringenin-based compounds. *Chemico-Biological Interactions*, L, n.], p. 109218,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cbi.2020.109218>>
- MERCK. *Reduced graphene oxide*. 2021. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900197?lang=pt\global\let\T1\textregistered\protect\unhbox\voidb@x{\def{\MessageBreakfor\symbol'\textregistered'}\edefT1{TS1}\xdef\T1/lmr/m/it/12{\T1/lmr/m/n/12}\begingroup\escapechar\m@ne\let\MT@subst@\T1/lmr/m/it/12\def{\@@par}}\T1\textregistered\textregisteredion=BR>>.
- M'HIRI, N. Antioxidants of maltease orange peel: comparative investigation of the efficiency of four extraction methods. *Journal Of Applied Pharmaceutical Science*, L, n.], p. 126–135,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.7324/japs.2017.71119>>
- MINELGAITÈ, A.; LIOBIKIENÈ, G. *Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours. Science of the Total Environment*. 2019. 86–93, p.
- MIRZAEI, S. *Caffeic acid and its derivatives as potential modulators of oncogenic molecular pathways: New hope in the fight against cancer*. 2021.
- MOGHADDAM, R. Naringenin and naringin in cardiovascular disease prevention: a preclinical review. *European Journal Of Pharmacology*, L, n.], p. 173535,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2020.173535>>
- MOH, Y.; MANAF, L. [s. l], *Overview of household solid waste recycling policy status and challenges in Malaysia. Resources, Conservation And Recycling*. 2014. 50–61, p. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.11.004>>.

MOJUMDAR, A.; DEKA, J. Recycling agro-industrial waste to produce amylase and characterizing amylase-gold nanoparticle composite. *International Journal Of Recycling Of Organic Waste In Agriculture*, L, n.], p. 263–269,, 14 set. 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40093-019-00298-4>.>

MUZYKA, R. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using raman spectroscopy. *Materials*, L, n.], p. 1–15,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma11071050>.>

NANOGRAFI-BLOGRAFI. Graphene oxide — what is it? 2019. Acesso em: 23 nov. 2021. Disponível em: <<https://medium.com/@nanografi/graphene-oxide-what-is-it-42db371713b4>.>

NASROLLAHZADEH, M. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. *Rsc Advances*, [S.L, v. 5, n. 14, p. 10782–10789,, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c4ra12552e>.>

NAUMIS, G. Premio nobel 2010: el descubrimiento del grafeno. el gluon: Las grandes preguntas de la física. *S.I*, n. 14, p. 2–4,, 2010.

NEWBURY, D. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. [S.l.]: Springer Science + Business Media, Lcc, 1986. 454 p.

NGUYEN, T. Iridescent cellulose nanocrystal films: the link between structural colour and bragg's law. *European Journal Of Physics*, L, n.], p. 1–10,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6404/aab598>.>

NIU, X.; SANG, H.; WANG, J. Naringenin attenuates experimental autoimmune encephalomyelitis by protecting the intact of blood-brain barrier and controlling inflammatory cell migration. *The Journal Of Nutritional Biochemistry*, L, n.], p. 108560,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnutbio.2020.108560>.>

NOVOSELOV, K. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, L, n.], p. 666–669,, 2004. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>.>

NOVOSELOV, K.; NETO, C.; H, A. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta*, L, n.], p. 1–6,, 2012. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/2012/t146/014006>.>

NYANE, N. Metformin-like antidiabetic, cardio-protective and non-glycemic effects of naringenin: molecular and pharmacological insights. *European Journal Of Pharmacology*, L, n.], p. 103–111,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2017.03.042>.>

OBI, F.; UGWUISHIWU, B.; NWAKAIRE, J. Agricultural waste concept, generation, utilization and management. *Nigerian Journal Of Technology (Nijotech)*, [s. l, v. 35, p. 957–964,, 2016.

OLIVEIRA, A. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. química nova. *S.L*, v. 32, n. 3, p. 689–702,, 2009. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300013>.>

- OLIVEIRA, A. E. F. Synthesis, studies and structural characterization of thermal and hydrazine reduction of graphene oxide by raman spectroscopy and infrared spectroscopy. *Revista Virtual de Química*, L, n.], p. 866–877,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20190060>>.
- OLIVEIRA, M. Circular economy in the agro-industry: Integrated environmental assessment of dairy products. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, s. l], v. 148, p. 1–16,, 2021. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111314>>.
- OZAWA, T. Thermal analysis — review and prospect. *Thermochimica Acta*, Elsevier BV, L, n.], p. 35–42,, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6031\(00\)00435-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6031(00)00435-4)>.
- PAL, P.; NAYAK, J. Acetic acid production and purification: Critical review towards process intensification. *Separation Purification Reviews*, s. l], v. 46, p. 44–61,, 2016. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1185017>>.
- PANCHE, A.; DIWAN, A.; CHANDRA, S. Flavonoids: an overview. *Journal Of Nutritional Science*, L, n.], p. 1–15,, 2016. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/jns.2016.41>>.
- PANIZZUT, N. Exploring relationship between environmentalism and consumerism in a market economy society: a structured systematic literature review. *Cleaner Engineering And Technology*, L, n.], p. 100047,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2021.100047>>.
- PAPAGEORGIOU, D.; KINLOCH, I.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress In Materials Science*, L, n.], p. 75–127,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>>.
- PARK, S.; RUOFF, R. Synthesis and characterization of chemically modified graphenes. *Current Opinion In Colloid Interface Science*, L, n.], p. 322–328,, 2015. Disponível em: <DOI:>.
- PATELIYA, B.; BURADE, V.; GOSWAMI, S. Combining naringenin and metformin with doxorubicin enhances anticancer activity against triple-negative breast cancer in vitro and in vivo. *European Journal Of Pharmacology*, L, n.], p. 173725,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2020.173725>>.
- PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2.. ed. S.L: Springer, 2008. 744 p.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, ago, s. l], v. 50, n. 9, p. 3210–3228,, 2012. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>>.
- PENG, Q. Defect engineering of 2d monatomic-layer materials. *Modern Physics Letters B*, S.l], v. 27, n. 23, p. 13300171–133001739,, 2013. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S0217984913300172>>.
- PERALTA-VIDEA, J. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. *Journal Of Hazardous Materials*, s. l], v. 186, n. 1, p. 1–15,, 2011. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.020>>.

PERROZZI, F.; PREZIOSO, S.; OTTAVIANO, L. Graphene oxide: from fundamentals to applications. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, L, n.], p. 1–21,, 2014. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/013002>>.

PERUMBILAVIL, S. White light z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*, L, n.], p. 1–5,, 2015. 3 ago. 2015. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4928124>>.

PHAM, T. One-step reduction of graphene oxide with l-glutathione. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 384, n. 1-3, p. 543–548,, 2011. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.019>>.

PHARMACEUTICA, A. Flavonoides e seus efeitos benéficos sobre a imunidade. *Acesso em*, 2021.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. General overview of graphene: production, properties and application in polymer composites. *Materials Science And Engineering*, L, n.], p. 9–28,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>>.

PIÑA-GUZMÁN, A.; NIETO-MONTEROS, D.; M., R.; F. Utilización de residuos agrícolas y agroindustriales en el cultivo y producción del hongo comestible seta (*pleurotus spp.*). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, L, n.], p. 141–151,, 2016. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.20937/rica.2016.32.05.10>>.

PONOMARENKO, V. Two-dimensional materials: properties and synthesis. *Journal Of Communications Technology And Electronics*, L, n.], p. 1062–1104,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/s1064226920090090>>.

PROLONGO, S. Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *European Polymer Journal*, L, n.], p. 206–214,, 2014. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.022>>.

PYUN, K.; KO, S. Graphene as a material for energy generation and control: Recent progress in the control of graphene thermal conductivity by graphene defect engineering. *Materials Today Energy*, s. l], v. 12, p. 431–442,, 2019. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.008>>.

RAO, C. Graphene, the new nanocarbon. *Journal Of Materials Chemistry*, s. l], v. 19, p. 2457–2469,, 2009. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B815239J>>.

RATTANA. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*, v. 32, p. 759–764,, 2012. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009>>.

RAWAT, P. Structural, functional and magnetic ordering modifications in graphene oxide and graphite by 100 mev gold ion irradiation. *Vacuum*, L, n.], p. 1–11,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109700>>.

RIAZ, U. Prospective roles and mechanisms of caffeic acid in counter plant stress: A mini review. *Pakistan Journal Of Agricultural Research*, 2019.

RICCIARDI, P. Valorization of agro-industry residues in the building and environmental sector: a review. *Waste Management Research*, L, n.], p. 487–513,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/0734242x20904426>>

RODRIGUES, D. M. Antioxidant capacity automatic assay based on inline photogenerated radical species from l-glutathione-capped cdte quantum dots. *Talanta*, Elsevier BV, v. 141, p. 220–229,, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.013>>

ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. S. Review. *International Journal of Engineering and Technical Research*, v. 6, n. 1, p. 50–64,, 2016.

SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2.. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2011. 280 p.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry And Physics*, L, n.], p. 1–7,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020>>

SANTOS, A. Aplicação da espectroscopia raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. química nova. *S.L*, v. 42, n. 5, p. 489–496,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>>

SANTOS, M. Efeito do cozimento sobre alguns fatores antinutricionais em folhas de brócoli, couve-flor e couve. *Ciência e Agrotecnologia*, s. l], v. 30, n. 2, p. 294–301,, 2006.

SARCHAMI, T.; BATTI, N.; BERRUTI. Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review. *Biofuels. Bioproducts. Biorefining*, s. l], v. 15, n. 6, p. 1912–1937,, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bbb.2273>>

SCAFFARO, R.; MAIO, A.; LOPRESTI, F. Effect of graphene and fabrication technique on the release kinetics of carvacrol from polylactic acid. *Composites Science And Technology*, s. l], v. 169, p. 60–69,, 2019. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.003>>

SCHIAVO, E. Doped graphene and ag(1 1 1) hybrid material as fuel cell electrode: new insights on interfacial features and oxygen adsorption from dispersion-corrected density functional theory. *Computational Materials Science*, L, n.], p. 109141,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109141>>

SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, L, n.], p. 487–496,, 2010. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.89>>

SERNA-ESCOLANO, V. Preharvest treatment with oxalic acid improves postharvest storage of lemon fruit by stimulation of the antioxidant system and phenolic content. *Antioxidants*, s. l], v. 10, n. 963, p. 1–12,, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/antiox10060963>>

SHAH, R. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: a review. *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, L, n.], p. 173–183,, 2015. Disponível em: <DOI:>

- SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal Of Renewable Energy And Environmental Engineering*, s. l], v. 2, n. 1, p. 58–63,, 2014.
- SHAMAILA, S.; SAJJAD, A.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, L, n.], p. 458–477,, 2016. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.109>>
- SHANMUGANATHAN, R. Fabrication of naringenin functionalized-ag/ogr nanocomposites for potential bactericidal effects. *Journal Of Materials Research And Technology*, L, n.], p. 7013–7019,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.118>>
- SHAO, X.; KHURSHEED, A. A review paper on “graphene field emission for electron microscopy”. *Applied Sciences*, [S.L, v. 8, n. 868, p. 1–15,, 2018. MDPI AG. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/app8060868>>
- SHARMA, A. Van der waals forces and electron-electron interactions in two strained graphene layers. *Physical Review B*, L, n.], p. 1–8,, 2014. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.89.235425>>
- SHARMA, N. Synthesis and characterization of graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rgo) for gas sensing application. *Macromolecular Symposia*, s. l], v. 376, p. 1–5,, 2017. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/masy.201700006>>
- SHARMA, P. Naringenin reduces cd-induced toxicity in vigna radiata (mungbean. *Plant Stress*, L, n.], p. 100005,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.stress.2021.100005>>
- SHIROUITAGAKI, Y. In vitro and in vivo antioxidant properties of chlorogenic acid and caffeic acid.
- SILVA, R.; FILHO, F.; R., J.; FREITAS, J. Glicose, uma biomolécula fascinante: História, propriedades, produção e aplicação. *Rev Virt Quim*, v. 10, p. 875–91,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180064>>.
- SILVA, W. Desenvolvimento de tintas à base de cof e2o4/rgo como potencial absorvedor de micro-ondas. *Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro*, p. 129, 2020.
- SILVEIRA, P. Estudo da sinterização de cerâmicas balísticas à base de alumina com pré-tratamento térmico dos aditivos nb2o5 e lif. *Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro*, p. 102, 2020.
- SINGH, P. Recent advances in bacteriorhodopsin-based energy harvesters and sensing devices. *Nano Energy*, v. 79, p. 105482,, 2021. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105482>>.
- SINGH, R. Pullulan production from agro-industrial waste and its applications in food industry: a review. *Carbohydrate Polymers*, ago, L, n.], p. 46–57,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.050>>
- SKARPALEZOS, D.; DETSI, A. Deep eutectic solvents as extraction media for valuable flavonoids from natural sources. *Applied Sciences*, L, n.], p. 1–23,. 4 out. 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/app9194169>>

- SMIRNOFF, N. Ascorbic acid metabolism and functions: A comparison of plants and mammals. *Free Radical Biology And Medicine*, s. l], v. 122, p. 116–129,, 2018. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.03.033>>.
- SMITH, A. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, L, n.], p. 31–47,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>>
- SMITH, B. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2.. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, [S.L: [s.n.], 2010. 2127–2150, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>>
- SOVA, M. Antioxidant and antimicrobial activities of cinnamic acid derivatives. *Mini-Reviews In Medicinal Chemistry*, 2012.
- SREEPRASAD, T.; BERRY, V. How do the electrical properties of graphene change with its functionalization? *Small Journal*, p. 341–350,, 2012.
- STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. berichte der deutschen chemischen gesellschaft. *S.L*, v. 31, n. 2, p. 1481–1487,, 1898. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cber.18980310237>>
- STOLLER, M. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, s. l], v. 8, n. 10, p. 3498–3502,, 2008. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl802558y>>.
- SUN, P. Limits on gas impermeability of graphene. *Nature*, s. l], v. 579, p. 229–244,, 2020. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2070-x>>.
- SUN, X. Characterization of 60 types of chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. *Gcb Bioenergy*, L, n.], p. 1423–1435,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/gcbb.12435>>
- SUN, Y. Flavonoids, phenolic acids, carotenoids and antioxidant activity of fresh eating citrus fruits, using the coupled in vitro digestion and human intestinal hepg2 cells model. *Food Chemistry*, L, n.], p. 321–327,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.019>>
- TAJNER-CZOPEK, A. Study of antioxidant activity of some medicinal plants having high content of caffeic acid derivatives. *Antioxidants*, 2020.
- TANAKA, K.; IJIMA, S. *Carbon Nanotubes and Graphene*. 2.. ed. [S.l.]: Elsevier, 2014. 458 p.
- TAS, M.; ALTIN, Y.; BEDELGOLU, A. Reduction of graphene oxide thin films using a stepwise thermal annealing assisted by l-ascorbic acid. *Diamond And Related Materials*, L, n.], p. 242–247,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2019.01.009>>
- TENE, T. Toward large-scale production of oxidized graphene. *Nanomaterials*, L, n.], p. 1–11,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano10020279>>

TIAN, J. Novel preparation of hydrophilic graphene/graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrode. *Applied Surface Science*, L, n.], p. 143696,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143696>>

TITUS, D. *Nanoparticle characterization techniques*. S.I: Elsevier, 2018. 303–319 p.

TOLBERT, S.; SCHINDEL, A. Altering the ideology of consumerism: caring for land and people through school science. In: *Sociocultural Perspectives On Youth Ethical Consumerism*, [S.L. [s.n.], 2017. p. 115–129,. DOI:. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-65608-3_8>

TVRDÁ, E. *Quercetin and Naringenin Provide Functional and Antioxidant Protection to Stored Boar Semen*. 2020. 1–16, p. MDPI AG. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ani10101930>>

TYAGI, A. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications. *International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials*, s. l], v. 78, p. 107–122,, 2019. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.006>>.

UL-HAMID, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Switzeland: Springer, 2018. 421 p.

VENKATESWARA, R. Flavonoid: A review on naringenin. *Journal Of Pharmacognosy And Phytochemistry*, p. 2778–2783,, 2017.

VERMA, S.; SINGH, A.; MISHRA, A. Gallic acid: Molecular rival of cancer. *Environmental Toxicology And Pharmacology*, s. l], v. 35, n. 3, p. 473–485,, 2013. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.etap.2013.02.011>>.

VILLATORO, F. R. *Materiales bidimensionales: fosforeno, arseneno y antimoneno*. 2015. Acesso em: 24 nov. 2021. Disponível em: <<https://francis.naukas.com/2015/01/15/materiales-bidimensionales-fosforeno-arseneno-y-antimoneno/>>

VILLATORO, F. R. *Síntesis epitaxial de una nueva fase del fosforeno azul*. 2018. Acesso em: 24 nov. 2021. Disponível em: <<https://francis.naukas.com/2018/11/14/sintesis-epitaxial-de-una-nueva-fase-del-fosforeno-azul/>>

VYAZOVKIN, S. *Thermogravimetric Analysis. Characterization Of Materials*. S.L, 2012. 1–12, p. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/0471266965.com029.pub2>>

WAGNER, F. S. [s. l], *Acetic Acid*. 2014. 1–21, p.

WANG, W. The inhibition of rankl-induced osteoclastogenesis through the suppression of p38 signaling pathway by naringenin and attenuation of titanium-particle-induced osteolysis. *International Journal Of Molecular Sciences*, v. 15, n. 12, p. 21913–21934,, 2014. MDPI AG. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijms151221913>>

WANG, X. High efficient anti-cancer drug delivery systems using tea polyphenols reduced and functionalized graphene oxide. *Journal of Biomaterials applications*, v. 31, n. 8, p. 1108–1122,, 2017. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177%2F0885328216689364>>.

WANG, Z. Comparative studies on single-layer reduced graphene oxide films obtained by electrochemical reduction and hydrazine vapor reduction. *Nanoscale Research Letters*, L, n.], p. 161,, 2012. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/1556-276x-7-161>>

WEI, Z.; BARLOW, D. E.; SHEEHAN, P. E. The assembly of single-layer graphene oxide and graphene using molecular templates. *Nano Letters*, L, n.], p. 3141–3145,. 29 ago. 2008. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl801301a>>.

WEN, Q.-H. *Inhibition of Biofilm Formation of Foodborne Staphylococcus aureus by the Citrus Flavonoid Naringenin*. 2021. 2614, p. MDPI AG. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/foods10112614>>.

WONG, X.; QUESADA-GONZÁLEZ, D.; S., M. Integrating gold nanoclusters, folic acid and reduced graphene oxide for nanosensing of glutathione based on “turn-off” fluorescence. *Scientific Reports*, v. 11, 2375, 2021. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-81677-8>>.

XIE, Z. Effect of au2cl6 doping on stability and work function of graphene. *Physica B: Condensed Matter*, L, n.], p. 1–4,. Abr. 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.008>>.

XIN, X. [s. l],, *3D graphene/AgBr/Ag cascade aerogel for efficient photocatalytic disinfection*. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. 343–350, p.

XU, Y. Liquid-phase exfoliation of graphene: an overview on exfoliation media, techniques, and challenges. *Nanomaterials*, L, n.], p. 1–32,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano8110942>>.

YAN, J.; ZHAO, Z.; PAN, L. Growth and characterization of graphene by chemical reduction of graphene oxide in solution. *physica status solidi (a. S.L, v. 208, n. 10, p. 2335–2338, . 10 ago. 2011. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201084172>>.*

YANG, C. C.; MAI, Y.-W. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials. *Materials Science And Engineering R, s. l], v. 79, p. 1–40,, 2014. DOI:. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001>>.*

YANG, S. Preparation of graphene by exfoliating graphite in aqueous fulvic acid solution and its application in corrosion protection of aluminum. *Journal Of Colloid And Interface Science*, L, n.], p. 263–272,, 2019. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.068>>.

YANG, Y.; MU, S. Antioxidant activities and radical scavenging activities of flavonoids studied by the electrochemical methods and esr technique based on the novel paramagnetic properties of poly(aniline-co-5-aminosalicylic acid. *Electrochimica Acta*, L, n.], p. 663–670,, 2013. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.165>>.

YASMIN, A.; DANIEL, I. M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer*, L, n.], p. 8211–8219,, 2004. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.054>>.

YE, R.; TOUR, J. M. Graphene at fifteen. *Acs Nano*, v. 13, n. 10, 2019.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal Of Materials Chemistry A*, L, n.], p. 11700–11715,, 2015. Disponível em: <DOI:>.

- YIN, F. Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced raman scattering. *Journal Of Solid State Chemistry*, L, n.], p. 57–63,, 2016. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.015>>
- YIN, K. Thermodynamic and kinetic analysis of lowtemperature thermal reduction of graphene oxide. *Nano-Micro Letters*, p. 51–55,, 2011.
- YU, W. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *rsc advances. S.L*, v. 10, n. 26, p. 15328–15345,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/d0ra01068e>>
- YU, X. Investigation on synthesis, stability, and thermal conductivity properties of water-based sno2/reduced graphene oxide nanofluids. *Materials*, L, n.], p. 1–13,, 2017. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma11010038>>
- Z Aidun, N. Combating oxidative stress disorders with citrus flavonoid: naringenin. *Life Sciences*, L, n.], p. 111–122,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2018.07.017>>
- ZAINAL, N. F. A. *Thermal analysis: basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners*. [S.l.]: Chemistry Teacher International, 2020. 1–17, p.
- ZARBIN, A.; OLIVEIRA, M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?. *química nova. S.L*, v. 36, n. 10, p. 1533–1539,, 2013. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013001000009>>
- ZENG, W. Naringenin as a potential immunomodulator in therapeutics. *Pharmacological Research*, L, n.], p. 122–126,, 2018. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phrs.2018.08.002>>
- ZHANG, R.; PANG, H. Application of graphene-metal/conductive polymer based composites in supercapacitors. *Journal Of Energy Storage*, L, n.], p. 102037,, 2021. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2020.102037>>
- ZHOU, S.; BONGIORNO, A. Origin of the chemical and kinetic stability of graphene oxide. *Scientific Reports, S.I]*, v. 3, n. 2484, p. 1–7,, 2013.
- ZHU, P. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. *Physica B: Condensed Matter*, L, n.], p. 498–502,, 2011. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.022>>
- ZHU, Y. Correction: graphene and graphene oxide. *Advanced Materials*, L, n.], p. 5226–5226,, 2010. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201090156>>
- ÇdPLAK, Z. Green preparation of ternary reduced graphene oxide-au polyaniline nanocomposite for supercapacitor application. *Journal Of Energy Storage*, L, n.], p. 101846,, 2020. DOI:. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2020.101846>>