

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

**LUANA CRISTYNE DA CRUZ DEMOSTHENES**

**ATIVOS DA BIOMASSA AMAZÔNICA COMO SISTEMAS DE REDUÇÃO DO  
ÓXIDO DE GRAFENO**

**RIO DE JANEIRO  
2024**

LUANA CRISTYNE DA CRUZ DEMOSTHENES

ATIVOS DA BIOMASSA AMAZÔNICA COMO SISTEMAS DE REDUÇÃO  
DO ÓXIDO DE GRAFENO

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

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro, Ph.D.  
Klenicy Kazumy De Lima Yamaguchi,  
D.Sc.

Rio de Janeiro

2024

©2024

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).

Demosthenes, Luana Cristyne da Cruz.

ATIVOS DA BIOMASSA AMAZÔNICA COMO SISTEMAS DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO / Luana Cristyne da Cruz Demosthenes. – Rio de Janeiro, 2024.

148 f.

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro e Klenicy Kazumy De Lima Yamaguchi.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia dos Materiais, 2024.

1. Redução verde. 2. Redução de óxido de grafeno. 3. Polifenóis. 4. Frutas Amazônicas. 5. Resíduos da biomassa. i. Monteiro, Sergio Neves (orient.) ii. Yamaguchi, Klenicy Kazumy De Lima (orient.) iii. Título

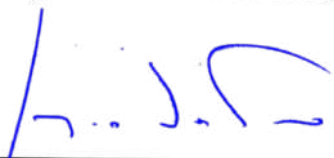
**LUANA CRISTYNE DA CRUZ DEMOSTHENES**

**ATIVOS DA BIOMASSA AMAZÔNICA COMO  
SISTEMAS DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO**

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

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro e Klenicy Kazumy De Lima Yamaguchi.

Aprovado em Rio de Janeiro, 7 de Fevereiro de 2024, pela seguinte banca examinadora:




---

**Sergio Neves Monteiro - Ph.D. do IME - Presidente**



---

**Klenicy Kazumy De Lima Yamaguchi - D.Sc. do UFAM**



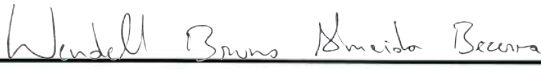
---

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



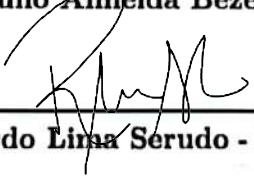
---

**Ricardo Pondé Weber - D.Sc. do IME**



---

**Wendell Bruno Almeida Bezerra - D.Sc. da UFCA**



---

**Ricardo Lima Serudo - D.Sc. da UEA**

**Rio de Janeiro**

**2024**

*Dedico esse trabalho a toda minha família e amigos que de alguma forma fizeram o possível para que concluísse esse trabalho e, sempre, estiveram ao meu lado me incentivando e apoiando.*

## AGRADECIMENTOS

Considero esta página uma das mais importantes desta tese, pois sem a ajuda e colaboração dessas pessoas e as respectivas instituições nada além desta página seria possível. Início agradecendo primeiramente a Deus. A Deus por renovar a fé em mim todos os dias e me fazer continuar mesmo quando havia apenas um feixe de luz no fim do túnel. E sei que se estou aqui hoje, é porque Ele me sustentou. A Ele toda honra e toda glória.

Aos meus orientadores, professor Sergio Neves Monteiro e professora Kleynice Yamaguchi, por toda a orientação e ajuda durante o processo. Certamente a sabedoria dos senhores me ajudou nos momentos cruciais da pesquisa.

Agradeço à minha mãe Lúcia, sei que palavras jamais vão expressar todo o carinho e agradecimento que tenho à senhora. És um exemplo pra mim todos os dias! Jamais terei alguém que se dedique, me incentive, e tenha a paciência e o amor que tiveste durante toda minha vida. Obrigada por me ensinar a persistir nos meus objetivos e, se, eu consegui chegar onde estou é porque tive uma mãe que vai à luta! Apenas para lhe avisar que: nós conseguimos concluir mais essa etapa!

Ao meu irmão, que é um dos meus maiores exemplos e motivações dessa vida. A quem me ensinou que “não poderia tocar o sino” em nenhum dos meus sonhos. Além de irmão, és um amigo que sempre esteve presente e me incentivou ajudando na obtenção dos meus objetivos.

Costumamos citar em trabalhos acadêmicos aqueles amigos que fazemos nos laboratórios, mas acredito que o suporte, a ajuda, vem de todos aqueles que ajudam ao tentar ouvir, ao tentar entender, ao encorajar, ao acreditar, ao confiar e ao encorajar a seguir com a pesquisa. Obrigada meus amigos por me ajudarem tanto! Sabemos que citar uma lista de amigos neste momento é falhar por esquecer o nome de alguém que ajudou nesta caminhada de cinco anos, mas destaco que vocês me ajudaram ao ouvir minhas ideias - mesmo que alguns nem entendessem de engenharia - apenas ouvir e me encorajar a seguir foi primordial. Apenas um agradecimento especial ao Ricardo Princhak por cada ajuda nas instalações de softwares e gráficos, os softwares não iriam funcionar sem sua ajuda.

Ao Instituto Militar de Engenharia por possibilitar a realização deste trabalho.

Aos órgãos de fomento à pesquisa por proporcionar recursos valiosos e por acreditarem, de modo direto e indireto, na realização de trabalhos como este. A pesquisa é um catalisador para o avanço da sociedade. Esta pesquisa teve contribuição de agências de fomento de norte a sul, portanto, meu mais sincero agradecimento por cada recurso e incentivo.

A todos os professores e funcionários do Programas de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, que contribuíram para minha formação.

Não que seja algum mérito adicional, mas a escola pública venceu! Ter sido, a vida toda, aluna de escola pública me ensinou que é possível vencer as adversidades e que com determinação a gente pode chegar onde sonha. A caminhada é longa, mas os passos já estão sendo dados.

Por fim e não menos importante, destaco este parágrafo para aquele que desde a infância fez nascer em mim o amor pela docência e pela ciência: Lionel Demosthenes (*in memoriam*). Esse título é pelo senhor que sempre amou dar aulas e me ensinou a ter o brilho nos olhos ao lecionar, nenhum exemplo será maior do que aquele que temos em casa.

*“Deus é maior, maior é Deus  
e quem está com Ele  
nunca está só”*



## RESUMO

Dentre os materiais que têm sido mais estudados nesta última década, destacam-se o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO). Durante o processo de produção destes materiais é preciso adicionar agentes redutores que são tóxicos como a hidrazina, o borohidreto de sódio, o dimetil hidrazina que são altamente agressivos ao meio ambiente. Em vista dessa problemática, a presente pesquisa tem o interesse de mitigá-la utilizando agentes redutores de rotas verdes de produção. Esses agentes redutores são materiais encontrados na natureza que apresentam propriedades antioxidantes. A presente pesquisa produziu estes extratos naturais redutores a partir de resíduos da biomassa amazônica para a etapa de produção do rGO. Os resíduos da biomassa utilizados foram semente de açaí (*Euterpe oleracea*), casca de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e casca de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*). A característica que eles têm em comum é que possuem a substância dos compostos fenólicos. É uma das substâncias que permite fazer a redução do GO. Para extrair essa substância, os resíduos da biomassa foram misturados com solventes hidroalcoólicos nas proporções de 60:40; 70:30 e 90:10. Os tempos de extração no ultrassom foram de 20, 30 e 40 min. Após o processo de evaporação, os extratos foram submetidos à avaliação de atividades antioxidantes, sendo elas análise dos Fenóis Totais (FT) pelo reagente Folin-Ciocalteu e determinação da atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical com o composto químico [2,2-difenil-1-picrilhidrazil] (DPPH) e pelo composto químico [2,2'-azino-bis(3-etil-benzolona-6-sulfonato)] (ABTS+<sup>-</sup>). Foi verificado que a amostra que apresentou maior atividade antioxidante no teor de FT foi a amostra de açaí, enquanto que para o DPPH foi a amostra produzida com extrato de tucumã e de ABTS foi a amostra de cupuaçu. A matéria-prima também foi caracterizada e analisada nesta pesquisa, mas o principal foram os resultados obtidos para as amostras de GO e rGO. A diferença obtida nas análises permite verificar que todos os extratos naturais conseguiram realizar a redução do GO. Os espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), apresentaram as bandas reduzidas que é decorrente da remoção dos grupos oxigenados que ficam nas extremidades das folhas. Essa mesma característica foi verificada no espectro no Ultravioleta-Visível (Uv-visível), onde a banda característica das ligações C=O foi removida. A morfologia das amostras apresentou folhas bem abertas com dobras apenas nas bordas, que pode ser oriunda do processo de centrifugação. A análise termogravimétrica das amostras de rGO apresentou uma resistência térmica maior quando comparadas ao GO, isso também está correlacionado com as ligações fracas que são retiradas no processo de redução. A espectroscopia Raman apresentou as bandas D e G nas quais são bandas das ligações de carbono sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup> respectivamente, bem como as bandas que caracterizam os defeitos e a desordem do GO e rGO. De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que as amostras produzidas com extratos naturais de resíduos da biomassa amazônica foram efetivas para a redução do GO. Todas as amostras com proporções de solvente e tempo de extração realizaram a redução do GO. Entretanto, a amostra que apresentou o melhor resultado dentre elas foi a amostra produzida com extrato natural de tucumã com o tempo de 30 min na concentração de 70:30 de solvente hidroalcoólico.

**Palavras-chave:** Redução verde. Redução de óxido de grafeno. Polifenóis. Frutas Amazônicas. Resíduos da biomassa.

## ABSTRACT

Among the materials that have been mostly studied over the last decade is graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO). During the production process of these materials it is necessary to add reducing agents that are toxic such as hydrazine, sodium borohydride, and dimethyl hydrazine, which are highly aggressive to the environment. In view of this problem, the present research is interested in mitigating such concerns using reducing agents for green production routes. These reducing agents are materials found in nature that have antioxidant properties. The present research produced these natural reducing extracts from Amazonian biomass residues to obtain rGO. The biomass residues used were açai seed (*Euterpe oleracea*), cupuaçu bark (*Theobroma grandiflorum*) and tucumã peel (*Astrocaryum aculeatum*). All of these share the same phenolic compounds in their composition phenolic compounds, a substance that allows GO to be reduced. To extract this substance, biomass residues were mixed with hydroalcoholic solvents in proportions of 60:40; 70:30 and 90:10. These extractions were performed with ultrasound extraction times were 20, 30 and 40 min. After the evaporation process, the extracts were subjected to evaluation of antioxidant activities, including analysis of Total Phenols (TF) using the Folin-Ciocalteu reagent and determination of antioxidant activity using the radical scavenging method with the chemical compound [2,2 -diphenyl-1-picrylhydrazyl] (DPPH) and the chemical compound [2,2'-azino-bis(3-ethyl-benzoline-6-sulfonated)] (ABTS+-). It was found that the sample that showed the highest antioxidant activity in FT was the açai sample, for DPPH it was the sample produced with tucumã extract. For ABTS it was the cupuaçu sample. The raw material was also characterized and analyzed in this research, but the main objective was the results obtained for the GO and rGO samples. The difference obtained in the analyzes allows us to verify that all natural extracts were able to obtain rGO. The FTIR spectrum showed reduced bands resulting from the removal of oxygenated groups at the ends of the GO sheets. This same characteristic was verified in the ultraviolet (UV) visible spectrum, where the characteristic band of the C=O bonds was removed. The morphology of the samples showed the leaves were wide open and the folds were only at the edges, which could be caused by the centrifugation process. The thermogravimetric analysis of the rGO samples showed greater resistance when compared to GO, this is also correlated with the weak bonds that are removed in the reduction process. Raman spectroscopy showed the D and G bands, which are sp<sup>3</sup> and sp<sup>2</sup> carbon bond bands respectively, as well as the bands that characterize the defects and disorder of GO and rGO. According to the results obtained, it can be stated that the samples produced with natural extracts from Amazonian biomass residues were effective in producing GO and rGO. All samples with solvent ratios and extraction time performed the GO reduction. However, the sample that presented the best result among them was the sample produced with natural tucumã extract with the time of 30 min in a concentration of 70:30 hydroalcoholic solvent.

**Keywords:** Green reduction. Reduction graphene oxide. Polyphenols. Amazon fruits. Biomass residue.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de fases do carbono (Adaptado de Bundy et al.(1)). . . . .	23
Figura 2 – Alótropos do Carbono (Adaptado de Sales(2)). . . . .	24
Figura 3 – Formação dos alótropos do carbono (a) grafeno em uma estrutura bidimensional de átomos de carbono, (b) formação do fulereno, (c) nanotubos de carbono e (d) grafite (Adaptado de Geim e Novoselov(3))	26
Figura 4 – Ligações do grafeno (a) $\pi$ e $\sigma$ e (b) a disposição dos orbitais $s$ e $p$ . (Adaptado de Grafeno(4)) . . . . .	26
Figura 5 – Representação do gap existente em um semiconductor e no grafeno, os elétrons precisam ter energia suficiente pra vencer o gap. No grafeno a diferença é infinitesimal e por isso os e por isso os elétrons se movem muito mais fácil e rápido (adaptado de Segundo e Vilar(5)) . . . . .	27
Figura 6 – Estrutura química do (a) grafeno, (b) GO e (c) rGO (adaptado de Cepeda et al.(6)) . . . . .	28
Figura 7 – Cronologia dos métodos de síntese de GO e rGO (Adaptado de Silva et al.(7)) . . . . .	29
Figura 8 – Resultados da busca "green reduction and graphene" na plataforma do Web of Science em 2021. . . . .	32
Figura 9 – Divergência na metodologia da literatura que podem ser possíveis problemáticas no tocante ao uso de "redutores verdes". . . . .	37
Figura 10 – Hidroxila, muito comum nos polifenóis. . . . .	40
Figura 11 – Fatores que podem influenciar o acúmulo de metabólitos secundários em planta. (Adaptado de Yahia e Carrillo-Lopez; Vuolo, Lima e Junior; Gobbo-Neto e Lopes(8, 9, 10)) . . . . .	41
Figura 12 – Representação da distribuição de estados no Brasil onde possuem a Euterpe Oleracea e os destaques do cacho com os frutos e a quantidade produzida em cada estado (11). . . . .	43
Figura 13 – Quantidade produzida no Brasil de Açaí nos últimos anos. (11). . . . .	44
Figura 14 – Valor da produção por mil toneladas de Açaí em reais. (11). . . . .	44
Figura 15 – Representação da distribuição de estados no Brasil onde possuem a Theobroma Grandiflorum e os destaques da planta com os frutos e detalhe do fruto. (11). . . . .	46
Figura 16 – Catequina uma das substâncias encontradas na polpa de cupuaçu. . . . .	47
Figura 17 – Representação da distribuição de estados no Brasil onde possuem a Astrocaryum aculeatum e Astrocaryum vulgare e os destaques da planta com os frutos e detalhe do fruto. . . . .	48

Figura 18 – Curva representando a diferença das curvas de TGA e primeira derivada (DTG), neste caso a literatura estudou um compósito epóxi incorporado com GO de tecido de rami 30 vol%. Adaptado de Pereira et al.(12). . . . .	50
Figura 19 – Curva de TGA das amostras de GO, limão (LRGO) e água deionizada (DRGO). Adaptado de Hou et al.(13). . . . .	51
Figura 20 – Difratomogramas comparativos entre grafite, GO e rGO obtidos na literatura (a) (14) e (b) (15) . . . . .	52
Figura 21 – Espectro de FTIR das amostras produzidas por Ousaleh et al.(16). . . . .	54
Figura 22 – Imagens de MEV dos diferentes tipos de rGO produzido por Kurt, Durmus e Sevgi(17) (a) semente de cominho preto, (b) abrunheiro, (c) cravo, (d) uva escura, (e) rosa mosqueta e (f) extratos de amoreira. . . . .	56
Figura 23 – Imagens de MET das amostras produzidas por Tiwari et al., 2019 um comparativo entre o (a) GO e o (b) rGO com polivinilpirrolidona. . . . .	57
Figura 24 – Espectro de Raman para os materiais analisados por Cobos et al.(15) . . . . .	59
Figura 25 – Fluxograma da metodologia a ser realizada nesta pesquisa. . . . .	60
Figura 26 – Resíduos da biomassa utilizados nesta pesquisa (a) casca de cupuaçu, (b) semente de açaí e (c) casca de tucumã. . . . .	62
Figura 27 – Dados álcool etílico utilizado para a produção dos extratos naturais. . . . .	63
Figura 28 – Fluxograma da produção de GO e as sequências de adição dos reagentes em cada etapa. . . . .	64
Figura 29 – GO produzido para esta pesquisa. . . . .	66
Figura 30 – Etapas de produção dos Extratos Naturais Redutores (ENR), (a) proporção em massa de cada biomassa, (b) mistura etanólica e resíduo da biomassa, (c) banho ultrassônico, (d) tintura extraída e filtrada e (e) extrato natural reduzido e rico em polifenóis . . . . .	68
Figura 31 – Processo de redução do GO (a) mistura do amostra de controle (ácido ascórbico - AA) com GO, (b) GO antes de colocar na centrifuga com a coloração marrom e (c) após o processo de centrífuga com o rGO sedimentado e com a coloração preta. . . . .	69
Figura 32 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG 250, da FEI. . . . .	72
Figura 33 – Fluxograma dos resultados e discussões apresentados nos próximos tópicos. . . . .	74
Figura 34 – Espectros obtidos para os resíduos da biomassa amazônica. . . . .	75
Figura 35 – Difratomograma obtido para as matérias primas dos resíduos da biomassa amazônica. . . . .	77
Figura 36 – Espectroscopia Raman aplicada nos resíduos da biomassa amazônica com ênfase nas bandas D e G. . . . .	78
Figura 37 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG 250, da FEI. . . . .	79

Figura 38 – Resultados obtidos na análise termogravimétrica para os resíduos da biomassa amazônica sendo eles (a) AA - amostra da semente de açaí, (b) amostra da casca de cupuaçu e (c) amostra da casca de tucumã. . . . .	82
Figura 39 – Morfologia do resíduo da biomassa de açaí (a) amostra in natura, (b) amostra analisada pelo MO com magnificação de 40x e (c) imagem obtida no MEV com magnificação de 500x. . . . .	83
Figura 40 – Morfologia do resíduo da biomassa de cupuaçu (a) amostra in natura, (b) amostra analisada pelo MO com magnificação de 40x e (c) imagem obtida no MEV com magnificação de 500x. . . . .	84
Figura 41 – Morfologia do resíduo da biomassa de tucumã (a) amostra in natura, (b) amostra analisada pelo MO com magnificação de 40x e (c) imagem obtida no MEV com magnificação de 500x. . . . .	85
Figura 42 – Determinação de fenólicos totais pelo método de FolinCiocalteau. . . . .	89
Figura 43 – Resultados obtidos para a análise de FT. . . . .	89
Figura 44 – Análise da atividade antioxidante para as soluções de DPPH e ABTS. . . . .	90
Figura 45 – Resultados obtidos para as análises do sequestro dos radicais ABTS e DPPH nos extratos naturais. . . . .	91
Figura 46 – Amostras após o processo de centrifugação apresentando mudança de coloração e sedimentando ao fundo do tubo falcon (a) amostra controle produzida com Ácido Ascórbico e (b) amostra produzida com extrato natural de cupuaçu. . . . .	94
Figura 47 – Espectro de FTIR para o GO que será usado nessa pesquisa. . . . .	95
Figura 48 – Resultados obtidos com a técnica de FTIR para os rGOs produzidos com as frutas da região Amazônica. . . . .	96
Figura 49 – Espectros de UV-vis obtidos para as amostras de GO e rGO produzidos com extratos naturais de frutas da região Amazônia. . . . .	99
Figura 50 – Difratoograma obtido para amostra de GO. . . . .	101
Figura 51 – Difratoogramas obtidos para os RGOs. . . . .	101
Figura 52 – Difratoogramas para os rGOs que foram produzidos com as frutas da região amazônica. . . . .	104
Figura 53 – Análise termogravimétrica das amostras de GO utilizado nessa pesquisa. . . . .	105
Figura 54 – Resultados obtidos de TG para os rGOs produzidos com as frutas da região Amazônica. . . . .	106
Figura 55 – Espectro de Raman do GO realizado para esta pesquisa. . . . .	107
Figura 56 – Espectros de Raman para os rGOs produzidos com as frutas da região amazônica com as respectivas razões entre as bandas D e G. . . . .	108
Figura 57 – Micrografias obtidas no MEV para as amostras de GO (a) Concentração de 0,50 mg/mL e (b) Concentração de 0,25 mg/mL, ambas destacando as regiões que foram sobrepostas e os flocos reduzidos. . . . .	110

Figura 58 – Micrografias obtidas no MEV para as amostras de GO com concentração de 0,50 mg/mL. . . . .	110
Figura 59 – Folha de GO quase isenta de amassada e com característica muito fina.	111
Figura 60 – Imagens obtidas no MEV para as amostras produzidas com 20 min de extração (a) AA-10.000x, (b) AA-50.000x, (c) AC-10.000x, (d) AC-50.000x, (e) AT-10.000x, (f) AT-50.000x. . . . .	112
Figura 61 – Imagens obtidas no MEV para as amostras produzidas com 30 min de extração (a) AA-10.000x, (b) AA-50.000x, (c) AC-10.000x, (d) AC-50.000x, (e) AT-10.000x, (f) AT-50.000x. . . . .	113
Figura 62 – Imagens obtidas no MEV para as amostras produzidas com 40 min de extração (a) AA-10.000x, (b) AA-50.000x, (c) AC-10.000x, (d) AC-50.000x, (e) AT-10.000x, (f) AT-50.000x. . . . .	114
Figura 63 – Imagens obtidas no MEV para a amostra controle AAA com as magnificações de (a) AAA-10.000x e (b) AAA-50.000x. . . . .	115
Figura 64 – Imagens de MET obtidas para as amostras de rGO produzidas com as frutas da região amazônica. . . . .	116
Figura 65 – Imagens de MET obtidas para a amostra controle produzida com ácido ascórbico. . . . .	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos métodos de síntese de óxido de grafite. . . . .	30
Tabela 2 – Tipos de redutores utilizado e os parâmetros utilizados para cada redução e as respectivas referências. . . . .	33
Tabela 3 – Tabela – Matrizes, Temperatura, Tempo e Referência. . . . .	37
Tabela 4 – Tabela 4 – Classe de compostos fenólicos em plantas. . . . .	40
Tabela 5 – Tabela 5 – Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite, grafeno, GO e rGO (Adaptado de Haack(18)). . . . .	58
Tabela 6 – Fatores e níveis avaliados durante o planejamento fatorial. . . . .	67
Tabela 7 – Banda dos espectros FTIR observados para os resíduos da biomassa amazônica. . . . .	76
Tabela 8 – Região da banda de vibração do espectro Raman com os respectivos constituintes da biomassa e a que está atribuído. . . . .	79
Tabela 9 – Porcentagem da perda de massa na análise térmica dos resíduos da biomassa em quatro estágios. . . . .	82
Tabela 10 – Dados das amostras como identificação por número, fruta que representa, condição de tempo e proporção de solvente. . . . .	86
Tabela 11 – Resultados obtidos para os rendimentos dos extratos naturais. . . . .	87
Tabela 12 – Resultados consolidados das atividades antioxidantes dos extratos naturais redutores. . . . .	93
Tabela 13 – Descrição das amostras e seus tempos de reação . . . . .	95
Tabela 14 – Estudos de FTIR de rGO usando diferentes agentes redutores. . . . .	98
Tabela 15 – Avaliação do espaçamento entre camadas de GO e rGO usando vários redutores. . . . .	102
Tabela 16 – Resultados obtidos para as amostras produzidas nessa pesquisa GO e rGOs. . . . .	103
Tabela 17 – Comparativo dos valores obtidos para a razão $I_D/I_G$ na literatura e os obtidos nesta pesquisa. . . . .	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ABTS</i> <sup>•+</sup>	2, 2'-azinobis (3-etilfenil-tiazolina-6-sulfonato)
Abs	Absorbância
BIOPHAR	Laboratório de Atividades Biológicas e Farmacêuticas
CMABio	Centro Multiusuário para Análises de Fenômenos Biomédicos
CAECI	Cooperativa Agrícola Coari-Itapeua
CVD	Deposição Química em Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition)
DI	Deionizada
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazila
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
DTG	Termogravimetria Derivada
EAG	Equivalente a Ácido Gálico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ENR	Extrato Natural Redutor
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno (Graphene Oxide)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<i>IC</i> <sub>50</sub>	Concentração do extrato necessária para inibir a concentração inicial em 50%
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha



LabNANO	Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia
LAPEC	Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustíveis
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MO	Microscópio Óptico
P.A.	Padrão Analítico
P.M.	Peso Molar
PN	Produtos Naturais
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
RGO	Óxido de grafeno reduzido (reduced Graphene Oxide)
SAED	Difração de Área Seleccionada (Selected Area Electron Diffraction)
SUFRAMA	Superintendência da Zona Franca de Manaus
TEAC	Capacidade Antioxidante Total Equivalente ao TROLOX
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
UAE	Extração assistida por ultrassom (Ultrasound assisted extraction)
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV	Ultravioleta
UV - Vis	Ultravioleta-Visível

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
1.1	OBJETIVO	21
1.1.1	OBJETIVO GERAL	21
1.1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>23</b>
2.1	GRAFITE	23
2.2	GRAFENO E SEUS DERIVADOS	25
2.2.1	ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO)	27
2.2.1.1	REDUÇÃO VERDE	31
2.2.1.1.1	TEMPO E TEMPERATURA	37
2.2.1.1.2	QUANTIDADE DE MATERIAL E GRANULOMETRIA	38
2.3	POLIFENÓIS	40
2.3.1	AÇAI	42
2.3.2	CUPUAÇU	45
2.3.3	TUCUMÃ	47
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO GO E DO RGO	49
2.4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	49
2.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	51
2.4.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA FOURIER	53
2.4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	54
2.4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	56
2.4.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN	57
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>60</b>
3.1	MATERIAIS	61
3.1.1	GO E RGO	61
3.1.2	MATÉRIA PRIMA DA BIOMASSA	61
3.1.3	MATERIAL USADO PARA PRODUÇÃO DO EXTRATO NATURAL	62
3.2	MÉTODOS	63
3.2.1	PRODUÇÃO DO GO	63
3.2.2	PRODUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS NATURAIS	66
3.2.3	REDUÇÃO DO GO	68
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DA BIOMASSA	69
3.2.4.1	MICROSCOPIA ÓPTICO (MO)	69

3.2.4.2	FTIR . . . . .	69
3.2.4.3	RAMAN . . . . .	69
3.2.5	CARACTERIZAÇÕES DOS EXTRATOS NATURAIS REDUTORES . . . . .	70
3.2.5.1	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELA CAPTURA DO RADICAL LIVRE ABTS+ . . . . .	70
3.2.5.2	DETERMINAÇÃO DOS FENÓLICOS TOTAIS PELO MÉTODO FOLIN-CICOCATEU . . . . .	70
3.2.5.3	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO MÉTODO DE SEQUESTRO DO RADICAL (DPPH) . . . . .	71
3.2.6	CARACTERIZAÇÕES DO GO E RGO . . . . .	71
3.2.6.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	71
3.2.6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) . . . . .	72
3.2.6.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	72
3.2.6.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	73
3.2.6.5	FTIR . . . . .	73
3.2.6.6	TGA . . . . .	73
3.2.6.7	ESPECTROSCOPIA NO INTERVALO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) . . .	73
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>74</b>
4.1	ENSAIOS APLICADOS AO GRUPO I: MATÉRIAS PRIMAS . . . . .	75
4.1.1	FTIR . . . . .	75
4.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	76
4.1.3	RAMAN . . . . .	77
4.1.4	TGA . . . . .	81
4.1.5	MORFOLOGIA DO RESÍDUO DA BIOMASSA . . . . .	83
4.2	ENSAIOS APLICADOS AO GRUPO II: EXTRATOS NATURAIS REDUTORES	85
4.2.1	RENDIMENTO DOS EXTRATOS . . . . .	86
4.2.2	ANÁLISE DAS ATIVIDADES ANTIOXIDANTES DOS EXTRATOS . . . . .	88
4.2.2.1	TEOR DE FENÓIS TOTAIS . . . . .	88
4.2.2.2	CAPACIDADE ANTIOXIDANTE . . . . .	90
4.3	ENSAIOS APLICADOS AO GRUPO III: GO E RGO . . . . .	94
4.3.1	FTIR . . . . .	95
4.3.2	ESPECTROSCOPIA NO INTERVALO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	99
4.3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	100
4.3.4	TGA . . . . .	104
4.3.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	106
4.3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	109
4.3.7	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (MET) . . . . .	115
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>118</b>

REFERÊNCIAS . . . . .	121
ANEXO A – AMOSTRAS PRODUZIDAS PARA OS EXTRATOS NATURAIS. . . . .	143
ANEXO B – RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE FENÓ- LICOS TOTAIS. . . . .	144
ANEXO C – . . . . .	147
ANEXO D – DIFRATOGRAMA OBTIDO PARA TODAS AS AMOS- TRAS PRODUZIDAS . . . . .	148

# 1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um material único e altamente promissor. Este material é caracterizado como uma simples estrutura bidimensional, formada por uma camada de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , com ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , apresentando estrutura cristalina hexagonal, similar à de uma colmeia (19). Até dez folhas de carbono, o material é considerado, para fins práticos, grafeno (3). Essas camadas de carbono são provenientes da estrutura original da grafite, que foi subsequentemente esfoliado (20). Por causa dessa estrutura única, algumas das propriedades relevantes deste material são: características elétricas notáveis, como alta mobilidade de elétrons ( $200000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) e efeito Hall quântico em temperatura ambiente, sendo um bom condutor elétrico; alta transmitância óptica (97,7%); elevado módulo de Young (1 TPa) e alta resistência à tração (130 GPa); alta condutividade térmica ( $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ); flexibilidade; estabilidade química e física e biocompatibilidade (20, 21, 22).

Tais propriedades e características do grafeno estão relacionadas diretamente com as formas de produção em que pode ser obtido o grafeno (23). Desde a sua descoberta, pelo método da esfoliação mecânica, a comunidade científica tem buscado meios de aprimorar e diversificar os métodos de produção. Um dos maiores desafios é produzir o material de forma viável em larga escala, simples, reprodutivo e principalmente que apresente um baixo custo e as mesmas qualidades. Dentre os métodos mais aplicáveis e escalonáveis de produção de óxido de grafeno (GO) é por meio da esfoliação química. A esfoliação química é um método muito promissor, porém a problemática desse método é a adição de agentes químicos tais como borohidreto de sódio, hidrazina e dimetil hidrazina que são altamente tóxicos e agressivos ao meio ambiente (3, 24, 25, 7).

Em vista disso, no início da última década pesquisadores têm apresentado uma alternativa ecológica de redução do GO, no qual não utilizam agentes tóxicos para reduzir o GO. A literatura apresenta a substituição de agentes redutores como hidrazina, hidrato de boro e sódio, sulfeto de hidrogênio e outros por agentes redutores naturais (7, 26, 27). A substituição desses agentes tóxicos ocorre porque é prejudicial ao meio ambiente, visto que durante o processo de redução do GO o líquido é descartado na natureza (28, 29). Os agentes redutores são, geralmente, produtos que apresentem a capacidade antioxidante para que a redução seja efetiva. A ação de redução acontece quando os grupos funcionais contendo oxigênio (ligações hidroxilas, epóxis, carbonilas e carboxilas) no GO fornecem ampla estabilidade às folhas para permitir incorporação aprimorada e distribuição uniforme dentro do nanocompósito (30, 31, 32). Apesar das vantagens, os grupos funcionais contendo oxigênio necessita ser removido a fim de restabelecer em parte as propriedades intrínsecas de grafeno, especialmente condutividade elétrica (33, 34).

Dentre as pesquisas realizadas com a metodologia alternativa de produção de GO,

tem-se os trabalhos promissores realizados com o uso de extratos ricos em polifenóis, como suco de limão, chás verdes, extrato de eucalipto, manjeriço entre outros (35, 36, 37, 38, 39). Os polifenóis também conhecidos como uma classificação dos compostos fenólicos, constituem uma das famílias mais importantes de compostos orgânicos do reino vegetal (8, 40, 27). Devido a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos é que optou-se em escolher três frutas da região Amazônica ricas em polifenóis pra atuar como agentes redutores do GO (41, 42).

A região Amazônica apresenta uma infinidade de produtos ricos em polifenóis, dentre eles destaca-se o açaí, cupuaçu e tucumã que são matérias primas mundialmente conhecidas (43, 44). As três espécies apresentam grande potencial econômico, são difundidas e utilizadas no mundo todo (42, 44, 45, 46, 47, 48). Além disso, as três espécies também apresentam alto valor nutritivo e suas substâncias são cobiçadas para aplicações em diversos produtos e medicamentos (49). Com base nessas propriedades e características riquíssimas de cada uma dessas fruta da região Amazônica é que a presente pesquisa visa a aplicação e teste de qual das três frutas apresentará o melhor comportamento de redução do GO.

## 1.1 Objetivo

### 1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo realizar a produção de uma “rota verde” e ecologicamente correta da redução do GO por meio de extratos das frutas da região Amazônica, tais como açaí, cupuaçu e tucumã, ricas em compostos fenólicos.

### 1.1.2 Objetivo Específico

Com o intuito de atingir o objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar morfológicamente, termicamente e qualitativamente as matérias-primas dos resíduos da biomassa;
- Produzir o método de extração assistido por ultrassom e verificar qual das frutas oriundas da região Amazônica rica em polifenóis apresenta o maior rendimento nos extratos;
- Otimizar as condições experimentais para extração baseada na espécie-tipo:
  - *Euterpe oleracea* - Açaí;
  - *Theobroma grandiflorum* - Cupuaçu;
  - *Astrocaryum aculeatum* – Tucumã

- Caracterizar morfológicamente, termicamente e qualitativamente o GO;
- Realizar caracterizações morfológicas, térmicas e qualitativas do rGO com os extratos naturais rico em polifenóis das frutas Amazônicas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este tópico é dedicado a apresentar as informações mais relevantes sobre cada um dos itens abordados na presente tese. Os tópicos abordarão, de forma individual, os assuntos sobre a grafite, o GO, o rGO, as formas de redução para obter o rGO e a forma que será abordada nessa pesquisa que é a “redução verde” com os extratos naturais ricos em polifenóis que apresentam, a princípio, a propriedade de reduzir o GO.

### 2.1 GRAFITE

A base principal dessa pesquisa é obtida a partir da Grafite, que é um sólido com estrutura lamelar, oriundo de uma das formas alotrópicas do carbono (50, 51, 52, 53). As formas alotrópicas de uma espécie atômica, são substâncias formadas pelo mesmo tipo de átomo, isto é, o átomo de carbono permite formar diversas estruturas dependendo da quantidade de átomos, do rearranjo da substância e da estrutura cristalina no qual ele pertence. Portanto, o carbono dependendo das condições de pressão e temperatura podem apresentar mudança de fases de cristalização. A grafite é estável em temperatura e pressão relativamente baixas, quando comparada com o diamante. Sendo assim, a estrutura cristalina da grafite é menos densa que a do diamante (2, 54, 53, 51). Em forma de ilustração dessa variação entre o diamante e a grafite, em um sistema composto apenas por carbono, tem-se o diagrama de fases do carbono na Figura 1.

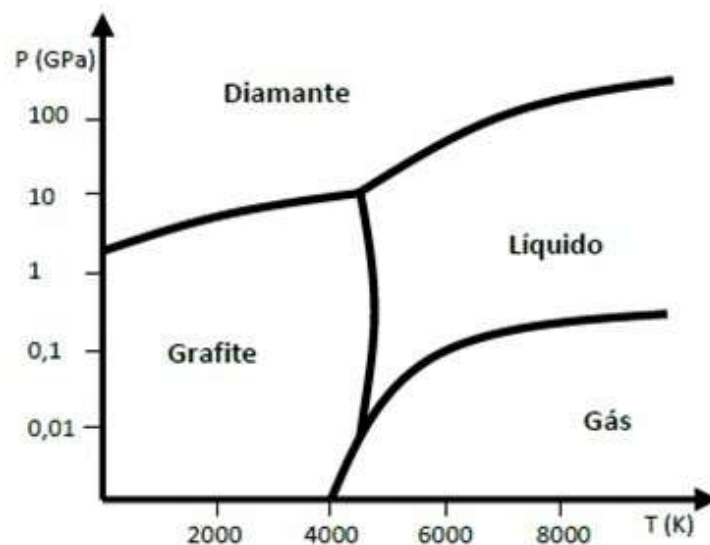


Figura 1 – Diagrama de fases do carbono (Adaptado de Bundy et al.(1)).

O carbono é um dos casos mais utilizados para explicar a alotropia de um material pois ele permite formar o carbono amorfo, diamante, grafite, fulerenos, nanotubos de



carbono e o grafeno (55). A cada uma das alotropias do carbono é possível apresentar propriedades e características bem distintas uma das outras. As formas alotrópicas do carbono estão apresentadas na Figura 2.

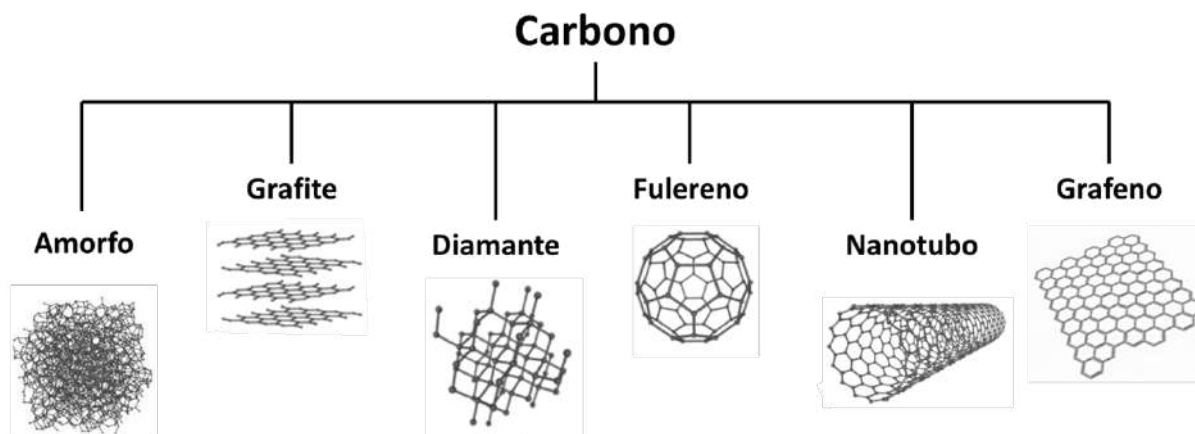


Figura 2 – Alótropos do Carbono (Adaptado de Sales(2)).

A possibilidade de formar diversas ligações ocorre porque o carbono apresenta a configuração eletrônica de  $1s^2 2s^2 2p^2$ , com os orbitais de valência  $2s$  e  $2p$  podem misturar-se de modo a formar três orbitais híbridos:  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Em especial, a grafite apresenta a característica que cada átomo de carbono realiza uma hibridização  $sp^2$  com ligação a outros três átomos, formando folhas bidimensionais com a aparência de uma colmeia (56, 57, 58). Se isolarmos apenas uma folha de grafite, temos a folha de grafeno, que possui a mesma organização cristalina lamelar. O que confere a grafite a estrutura tridimensional é devido o empilhamento entre as folhas de grafeno que ocorre por meio dos elétrons nos orbitais  $p$  puros de cada átomo de carbono e por meio das atrações de van der Waals.

Devido a estrutura da grafite ser em camadas e haver interações entre elas, é permitido que as camadas se deslizem umas sobre as outras, atribuindo assim a propriedade de lubrificante sólido. A grafite também é um bom condutor elétrico e térmico nas direções do plano (devido à banda  $\pi$  deslocalizada e as ligações  $\sigma$ , respectivamente) e um condutor elétrico e térmico pobre na direção de empilhamento (devido às forças de van der Waals existentes entre as camadas) (58). Dentre as estruturas cristalinas da grafite, a mais comum é forma hexagonal e suas camadas encontram-se empilhadas sequenciadas na forma ABAB (59).

Em quesito econômico, a grafite natural é largamente distribuída na natureza, em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (60, 51). As concentrações de origem metamórfica são as que apresentam melhores condições de aproveitamento econômico. Portanto, ocorrências da grafite natural são relatadas em vários países, mas os depósitos de importância econômica se encontram na China, Índia, Brasil, Canadá, Turquia e Coréia do Norte (51). Quanto ao quesito de produção e comércio de matéria prima, os dados

foram obtidos principalmente pelos resumos anuais de commodities minerais do United States Geological Survey (USGS) de 2021 e, de acordo com a USGS, a produção mundial da grafite natural de 2020 foi estimada em 3,2 milhões de toneladas.

O relatório da USGS informou que os Estados Unidos importaram aproximadamente 41.000 toneladas, dos quais eram cerca de 71% em flocos e de alta pureza, 28% amorfo e 1% de grafite em caroço e lascas. Sobreleva-se que devido as restrições postas em prática a pandemia COVID-19 as importações nos EUA diminuíssem em 18%, o que por sua vez causou uma redução de 21% no consumo aparente nos Estados Unidos. E dentre as importações de grafite realizada pelos EUA, a China foi o país que liderou no fornecimento da matéria prima com 33%. Além disso, mesmo em meio a pandemia a China foi o maior produtor mundial de grafite, produzindo cerca de 62% da produção mundial total. Aproximadamente 40% da produção na China era de grafite amorfa e cerca de 60% era de flocos. As empresas dos EUA consumiram 35.000 toneladas avaliadas em cerca de \$ 21 milhões. Dentre os principais usos da grafite natural foram para aplicações em baterias, lonas de freio, lubrificantes, metais em pó, aplicações refratárias e siderurgia.

A expansão do consumo de grafite natural é notório e isso faz com que amplie a produção da matéria prima para atender o mercado de siderúrgica, indústria aeroespacial, energia nuclear, produtos eletrônicos, fundição, lubrificantes e pilhas (61). E analisando a questão econômica do Brasil e lembrando que o país apresenta a terceira maior reserva de grafite no mundo, nota-se que se o país investir nas pesquisas para aplicações de engenharia em grafite o país pode vender um produto com aplicações sofisticadas ao invés de vender grafite, matéria-prima bruta.

## 2.2 GRAFENO E SEUS DERIVADOS

O grafeno é um nanomaterial bidimensional que foi descoberto em 2004 na Universidade de Manchester pelos pesquisadores Geim e Novoselov e posteriormente os conferiu o prêmio Nobel de Física em 2010 (62). O termo grafeno foi adotado em 1962, a partir da junção de grafite com o sufixo eno, devido a dupla ligação existente (5). Até a sua descoberta, o grafeno era considerado um material teórico porque acreditava-se que sua estrutura não era estável e que seria apenas uma forma de explicar como ocorria as outras formações alotrópicas oriundas do carbono, bem como está ilustrada na Figura 3. Ainda de acordo com a Figura 3, é possível perceber que o grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em um arranjo hexagonal formando um anel aromático com átomos hibridizados na forma  $sp^2$ , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital  $p$  e tornando o grafeno um material utilizável em várias aplicações.

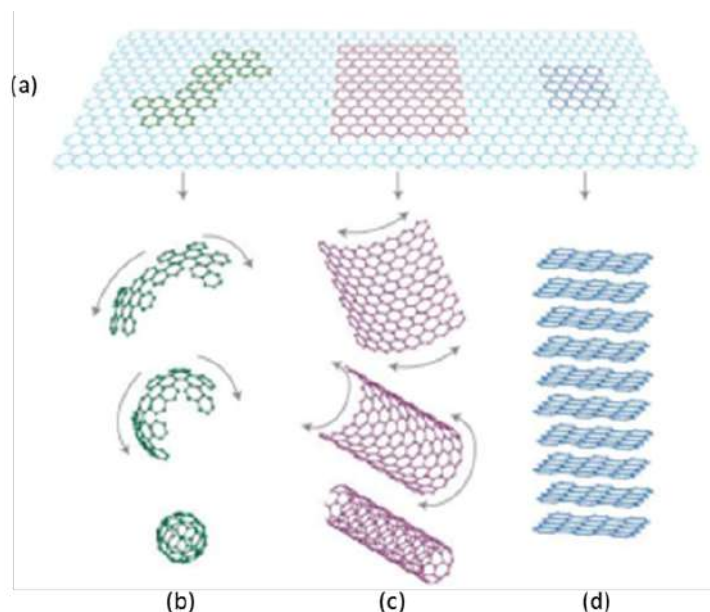


Figura 3 – Formação dos alótropos do carbono (a) grafeno em uma estrutura bidimensional de átomos de carbono, (b) formação do fulereno, (c) nanotubos de carbono e (d) grafite (Adaptado de Geim e Novoselov(3)).

Essa estrutura hexagonal do grafeno é composta por duas sub-redes equivalentes de átomos de carbono, unidos entre si por ligações  $\sigma$ . Cada átomo de carbono que compõe a rede possui uma ligação orbital  $\pi$ , que contribui para a rede deslocalizada de elétrons (63). A Figura 4 ilustra essas ligações  $\pi$  e  $\sigma$  do grafeno, bem como a disposição dos orbitais  $s$  e  $p$ .

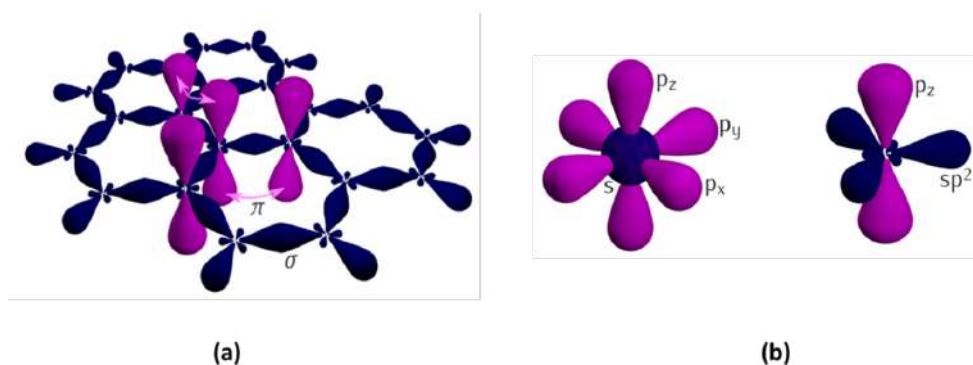


Figura 4 – Ligações do grafeno (a)  $\pi$  e  $\sigma$  e (b) a disposição dos orbitais  $s$  e  $p$ . (Adaptado de Grafeno(4))

O que confere ao grafeno as propriedades tão vantajosas, como condutividade elétrica de até  $2 * 10^4 S/cm$  e a mobilidade eletrônica  $2 * 10^5 cm^2/V * s$ , é devido o grafeno possuir elétrons com pequena massa efetiva. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona de Brillouin, como esquematizado na Figura 5. Os portadores de carga podem ser entendidos como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac (64). Ou seja, isso faz com que o grafeno seja considerado

um semicondutor de banda proibida zero (gap), exibindo um efeito de campo elétrico ambipolar e portadores de carga possam ser ajustados continuamente entre elétrons e buracos em altas concentrações ( $10^{13} \text{cm}^{-2}$ ).

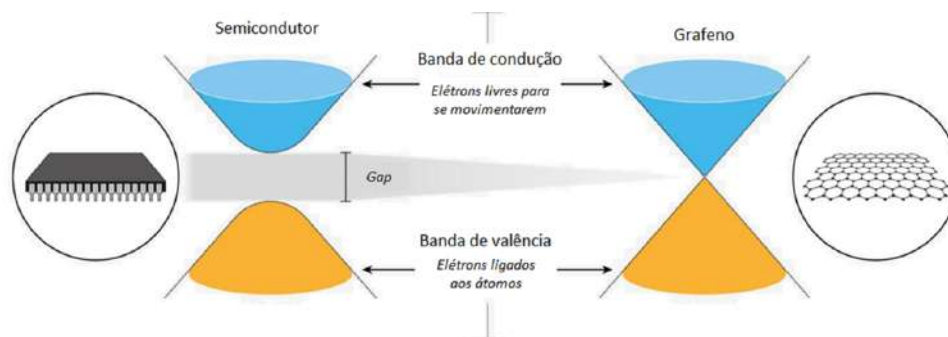


Figura 5 – Representação do gap existente em um semicondutor e no grafeno, os elétrons precisam ter energia suficiente pra vencer o gap. No grafeno a diferença é infinitesimal e por isso os e por isso os elétrons se movem muito mais fácil e rápido (adaptado de Segundo e Vilar(5))

Além disso, o grafeno monocamada por ser uma fina camada de átomos apresenta uma transmitância óptica muito elevada, aproximadamente 97,7% e sua absorbância de 2,3%. Tais propriedades estão relacionadas ao número de camadas que ele possui, de forma linear, isto é, quanto menos camadas, maior é a transmitância (63).

Portanto, as características e propriedades obtidas no grafeno estão relacionadas diretamente com a forma de produzi-lo (23). Desde a sua descoberta, por meio de uma fita adesiva, a comunidade científica tem buscado meios de aprimorar e diversificar os métodos de produção (65). Um dos maiores desafios é produzir o material de forma que seja viável em larga escala, simples, reprodutivo e principalmente que apresente um baixo custo e que apresente qualidades semelhantes ao grafeno.

### 2.2.1 Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

Grande atenção tem sido dada à produção em massa de baixo custo de grafeno e, materiais à base de grafeno, vários métodos foram relatados (65, 66). Uma das alternativas mais promissoras de obter o grafeno de qualidade e alto volume é o processo de esfoliação em fase líquida do óxido de grafite para se obter o GO (67). Em que a etapa final de redução para o rGO pode ser definida como uma “síntese de retorno ao grafeno”, mesmo que a redução não seja uma redução total (68).

Este processo é chamado de indireto pelo fato de o GO possuir características estruturais distintas do grafeno puro. A Figura 6 apresenta a estrutura dos tipos de grafenos. Na Figura 6.a apresenta o grafeno puro, no qual é possível observar que é isento de defeitos, mostrando a estrutura perfeita. Enquanto que as folhas de GO, Figura 6.b, apresentam os grupos oxigenados nas extremidades e podem apresentar vacâncias (69).

Essas características das vacâncias do GO estão relacionadas a configuração das ligações dos átomos de carbono de hibridização  $sp^3$  (6). Em vista disso, quando precisa de propriedades similares ao do grafeno puro é necessário realizar a redução do GO para mitigar os grupos oxigenados e realizar a restauração da rede de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Dessa forma o rGO apresenta propriedades semelhantes ao do grafeno puro (70, 71).

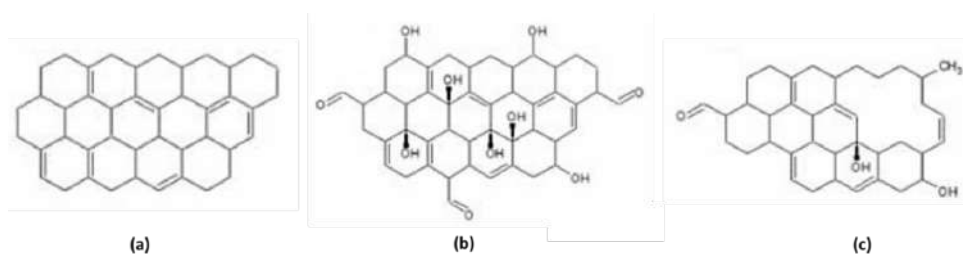


Figura 6 – Estrutura química do (a) grafeno, (b) GO e (c) rGO (adaptado de Cepeda et al.(6))

Ressalta-se que o rGO apresenta vacâncias remanescentes na estrutura e devido isso as propriedades não serão iguais ao do grafeno puro (72, 73). A redução do GO pode ser feita de diversos métodos e para cada um deles as propriedades e aplicações específicas (74, 75, 76, 77).

Em um roteiro histórico das produções de GO e rGO reduzido temos a linha do tempo representada na Figura 7. Onde a primeira síntese do óxido de grafite foi em 1859, realizada por Brodie. Esse primeiro método baseava-se na mistura entre uma parte de grafite e três partes de clorato de potássio ( $KClO_3$ ), promovendo a reação com ácido nítrico ( $HNO_3$ ) a 60 °C durante o período de quatro dias. E a partir disso, muitos outros métodos foram criados e aprimorados com o intuito de realizar a oxidação de grafite (78).

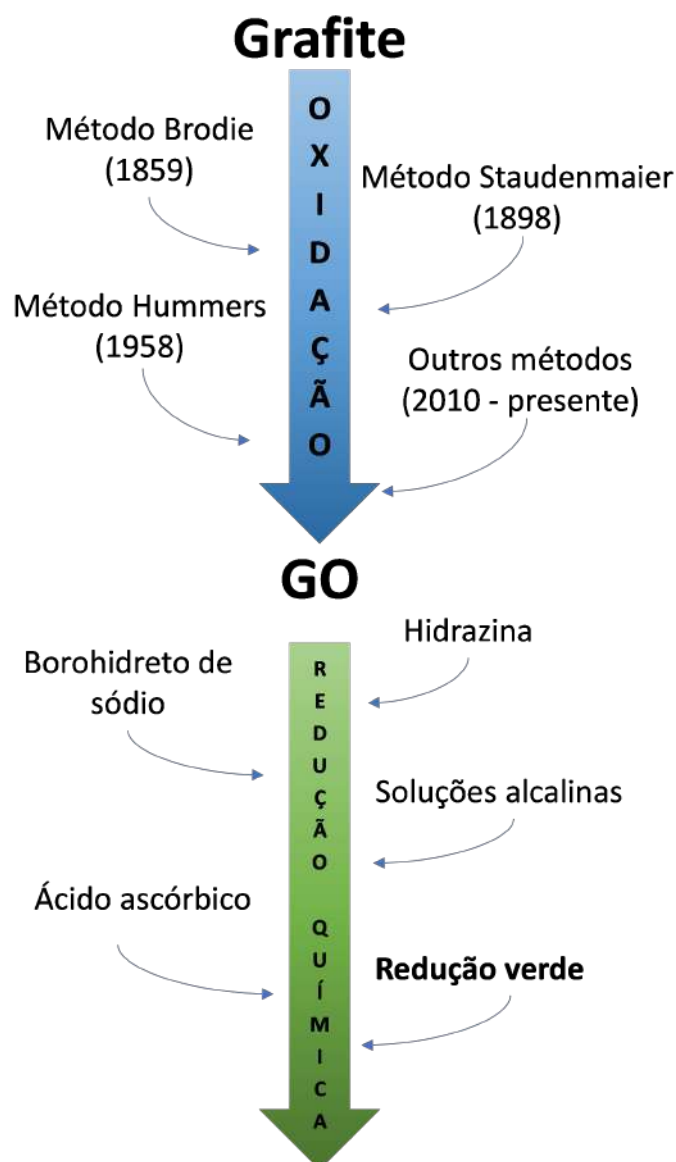


Figura 7 – Cronologia dos métodos de síntese de GO e rGO (Adaptado de Silva et al.(7))

Sequencialmente o método de Brodie foi aprimorado por Staudenmaier em 1898 no qual ele substituiu dois terços de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) por ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado e introduziu adições fracionadas de clorato de potássio ( $KClO_3$ ) (78). Entretanto, esse método ainda consistia na duração de quatro dias pra realizar a oxidação da grafite e o perigo era eminente, por conta do risco de explosões (79, 78).

Em 1958, Hummers e Offeman propuseram uma via mais rápida e mais segura para produção de óxido de grafite, evitando o uso de clorato de potássio ( $KClO_3$ ), uma vez que este composto é explosivo. Em seu método, grafite foi disperso numa mistura de concentrado de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), realizando a substituição do clorato de potássio ( $KClO_3$ ) a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . As vantagens do método de Hummers é que essa rota produzia o GO em algumas horas e eliminou a formação de fumaça tóxica durante a reação (79).

A partir disso outros métodos foram realizados, em especial Marcano et al.(80), no qual desenvolveram um novo método de oxidação da grafite que, comparado ao de Hummers, exclui o uso de nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e utiliza uma mistura de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) / ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) com a razão molar 9:1. Os resultados obtidos evidenciaram maior eficiência no processo de oxidação, além de extinguir a produção de  $NO_2$ , um gás tóxico. Além disso, alguns estudos mostraram que, além de representar a rota mais rápida e segura para a obtenção de GO, os métodos em que a espécie oxidante empregada é o  $KMnO_4$  (métodos de Hummers e Hummers modificado) proporcionam maior oxidação comparados àqueles em que se emprega clorato (Brodie e Staudenmaier) (81, 82, 79). A Tabela 1 apresenta um breve comparativo entre os métodos citados.

Tabela 1 – Resumo dos métodos de síntese de óxido de grafite.

Método	Espécie Oxidante	Meio Reacional	Razão Atômica C/O
Brodie	$KClO_3$	$HNO_3 + H_2SO_4$	2,3
Staudenmaier	$KClO_3$	$HNO_3$ fumegante	2,5
Hummers	$KMnO_4 + NaNO_3$	$H_2SO_4$ concentrado	0,84
Marcano	$KMnO_4$	$H_2SO_4 + H_3PO_4$	0,74

Com o GO produzido, inicia-se a etapa de redução desse material para rGO. Este processo de redução se dá pela remoção parcial de grupos funcionais de oxigênio e recuperação das ligações atômicas de carbono  $sp^2$  (74). Além disso, esse processo de redução pode ser realizado por métodos químicos, térmicos, eletroquímicos e fotoquímicos. Em geral, a maioria das vezes a redução ocorre de forma térmica ou química. A redução química de rGO é considerada uma das mais promissora para a preparação de rGO de alta qualidade em larga escala e com baixo custo (66). Considerando o método de redução química como o mais aplicável pela literatura, têm-se alguns métodos dos quais a literatura enfatiza. Dentre os métodos convencionais de redução de GO com produtos químicos estão os agentes hidrazina ( $N_2H_4$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), boridreto de sódio ( $NaBH_4$ ), ácido ascórbico (AA), soluções alcalinas respectivamente (66, 14, 27, 83).

A rota de redução química oferece um método eficiente, mas estes agentes utilizados são, muitas vezes, produtos químicos que não são ecologicamente corretos (28). O tratamento térmico é outro método que pode ser utilizado para reduzir GO. A redução por rota térmica pode remover com eficiência os grupos funcionais que contêm oxigênio e, assim, abrir a possibilidade de fabricar rGO. No entanto, o sistema requer uma grande quantidade de energia, bem como uma configuração experimental complicada. A redução eletroquímica oferece uma rota mais rápida e segura em relação aos métodos anteriores, mas sua eficiência de redução é relatada menor do que a redução de hidrazina por exemplo

(84, 85).

Dentre esses métodos, a redução por agentes químicos ainda é a técnica mais eficaz para a produção de rGO. No entanto, o uso de produtos químicos perigosos durante a produção de rGO pode ser um problema para o meio ambiente (86, 28). Alguns compostos naturais foram introduzidos para substituir o uso de agentes redutores perigosos e são denominados como “reduções verdes” e o próximo capítulo apresentará como ocorre essa técnica.

### 2.2.1.1 Redução Verde

Em consequência dos riscos supracitados no capítulo anterior, pesquisadores têm buscado constantemente materiais que possam substituir esses agentes redutores. Pois como sabe-se a redução do GO geralmente envolve a aplicação de substância tóxica e venenosa que infelizmente pode prejudicar o potencial desse processo para a produção em massa de grafeno (87). Ao utilizar alguns desses agentes redutores é que durante a produção expõe o laboratorista a riscos para a saúde porque o uso desses agentes, i.e. hidrazina, é altamente tóxico e é um material explosivo. Além disso, o uso desses produtos pode criar graves problemas ambientais se o solvente aplicado de uma etapa de redução for acidentalmente lançado em uma fonte de água ou solo sem um sistema de pré-tratamento com eliminação de resíduos (87).

E um dos materiais que tem apresentado resultados promissores são os redutores ecologicamente corretos que apresentam poder de redução semelhante ou superior a hidrazina (88, 7). A síntese ecológica de nanomateriais usando “química verde” têm atraído muita atenção nos últimos anos devido ao seu fácil manuseio, baixo custo e biocompatibilidade (66, 87).

A comunidade científica tem se empenhado para substituir esses agentes não “verdes” pois a quantidade remanescente desses agentes altamente tóxicos pode ter um efeito prejudicial, em aplicações de membranas de filtragem de água e especialmente em aplicações biomédicas (7). Pois ao utilizar o rGO em aplicações biomédicas pode o corpo recusar esse material devido a toxicidade (89). Além disso, o tratamento dos resíduos nocivos gerados no processo de redução do GO pode obviamente aumentar custos em escala industrial.

De acordo com o Web of Science (2021), essa metodologia de produção de GO tem crescido muito nos últimos anos. O termo “green reduction” associado ao “graphene” no título das pesquisas tem apresentado um aumento de até 180%. Uma ilustração desses números de publicações está apresentado na Figura 8.





Figura 8 – Resultados da busca "green reduction and graphene" na plataforma do Web of Science em 2021.

O resultado no qual aparece publicado no ano de 2009 foi a pesquisa realizada por Zhou et al.(90), no qual eles denominam a redução hidrotérmica uma “redução verde”. A primeira pesquisa considerando o método de produção de rGO com extratos naturais foi publicada no ano de 2011, no qual Wang, Shi e Yin(35), realizaram a redução de GO com o uso de polifenol obtido a partir do chá verde. Esses redutores ecologicamente corretos são também denominados como “redutores verdes”, pois são obtidos por produtos naturais (88, 35).

Estes produtos naturais podem ser extratos de plantas, sucos de frutas, polpa das frutas, sementes, cascas, substâncias e moléculas que podem ser obtidas na natureza. Todos esses redutores são conhecidos como “agentes redutores verdes”, pois não são tóxicos ou são ecologicamente corretos (87). Porém, esses redutores também podem apresentar algumas limitações. A Tabela 2 apresenta alguns dos redutores utilizados e as divisões estão organizadas pelos tipos de redutores, o agente redutor propriamente dito, o método utilizado para realizar a redução, o tempo de redução e a temperatura de redução.

Tabela 2 – Tipos de redutores utilizado e os parâmetros utilizados para cada redução e as respectivas referências.

<b>Tipo de Agente</b>	<b>Agente Redutor</b>	<b>Método</b>	<b>Tempo de Redução (h)</b>	<b>Temp (°C)</b>	<b>GO (mg/mL)</b>	<b>Referência</b>
Plantas	Bagaço da cana de açúcar	Agitação	12	60	1,00	Gan et al.(27)
	Eucalyptus	Banho Eletro-térmico	8	80	0,50	Li et al.(85)
	Bagaço da cana de açúcar	Centrifugado	12	95	0,50	Li et al.(91)
	Eichhornia Crassipes	Sonicação	0,5	NI	0,50	Firdhouse e Lalitha(92)
	T.chibula	Refluxo	24	90	1,00	Maddinedi et al.(93)
	S. persica L.	Agitação	24	98	0,50	Al-Marri et al.(94)
	Artemisia vulgaris	Refluxo	12	90	0,50	Chettri et al.(95)
	Ocimum Sanctum	Refluxo	10	100	0,50	Shubha et al.(96)
	Folha de caju	Aquecimento	3 e 5	45, 58, 68 e 75	0,25	Mahata et al.(97)
	Garcinia indica	Ultrassom	6	NI	1,00	Hegde e Mohana(98)

Tipo de Agente	Agente Redutor	Método	Tempo de Redução (h)	Temp (°C)	GO (mg/mL)	Referência
Frutas	Suco de romã	Sonicação	12; 18 e 24	60	2,50	Tavakoli et al.(99)
	Uvas	Banho a óleo	1; 3 e 6	95	NI	Upadhyay et al.(100)
	Mangifera indica L.	Refluxo Banho a óleo	12	60	1,00	Sadhukhan et al.(101)
	Suco de limão	Banho termostático	24	95	0,10	Hou et al.(102)
	Mel de abelha	Agitação	4	70	0,05; 0,1; 0,2 e 0,3% peso	Rajitha e Mohana(26)
	Groselha indiana	Autoclave	6	120	1,00	Mascarenhas et al.(103)
	Coco	Banho a óleo	12; 24 e 36	100	0,66	Kartick, Srivastava et al.(104)
	Pimentão	Ultrassom	12	80	0,10	Hashmi et al.(105)
	Figo	Centrifugação	12	95	0,20	Ansari e Siddiqui(106)
	Suco da cana de açúcar	Autoclave	12	150	1,25	Singh et al.(67)

Tipo de Agente	Agente Redutor	Método	Tempo de Redução (h)	Temp (°C)	GO (mg/mL)	Referência
Substância Isolada	$\beta$ -caroteno	Refluxo	24	95	NI	Zaid et al.(107)
	Ácido l-aspartico	Sonicação	12	80	0,10	Tran, Kabiri e Losic(108)
	Ácido cafeico	Agitação	2; 12 e 24	95	0,10	Bo et al.(109)
	Ácido gálico	Banho de óleo	24	80	0,20	Jiang et al.(110)
	Curcumina	Agitação	1	NI	4,00	Nowroozi et al.(111)
	Catequina	Autoclave	2	300	0,34	Wang, Periasamy e Chang(112)
	Atenolol	Térmica	5 min	250°C; 300°C; 400°C e 500°C	1,25	(83)
*NI – Não Informado						

A Tabela 2 apresentou alguns agentes redutores encontrados na literatura e os parâmetros indicados para realizar a redução do GO. Entretanto, dentro delas é possível verificar a gama de variáveis na metodologia para reduzir o GO, onde não existe um padrão para obter o material. Além disso, cada pesquisa realiza um método de redução, com uma temperatura, um tempo e uma concentração diferente de GO.

Outro quesito que pode ser enfatizado é o método de produção dos rGOs. A diversidade dos métodos é abordada também na Tabela 2, os métodos mais comuns são os métodos de refluxo, sonicação e agitação. Estes são alguns dos métodos, citados pela literatura, no qual reduz o GO por meio da esfoliação química. Os outros métodos abordados são menos comuns e no âmbito da “química verde” não são os mais adequados para a substância que está sendo utilizada como agente redutor.

A pesquisa realizada por Ansari e Siddiqui(106), utilizou uma solução de amônia na redução do GO com o extrato obtido do figo em uma agitação por doze horas a 95°C. A dificuldade deste trabalho é afirmar que a redução foi efetiva por causa do extrato natural, pois é citado em outra literatura que a presença da amônia é capaz de realizar a rGO (113). Portanto, às vezes, um produto natural pode precisar de um composto químico de suporte para realizar a redução completa. Além disso, as vezes o produto natural pode precisar de um estabilizador para evitar a agregação das folhas rGO e pode haver a necessidade de centrifugar ou filtrar repetidas vezes para remover o excesso de redutor ou seus subprodutos (7).

Algumas das principais características que podem dificultar a produção do rGO pelo “método verde” são as diversas metodologias utilizadas e que contrapõem o conceito de otimização do extrato natural dentro da Química. Em alguns desses casos, enfatiza-se, a relação tempo e temperatura no qual pode acarretar em aquecimento demasiado e o extrato natural pode perder as melhores propriedades. Portanto, relacionando as principais problemáticas observadas na literatura destaca-se as apresentadas no fluxograma da Figura 9 e que serão abordadas nos próximos itens.

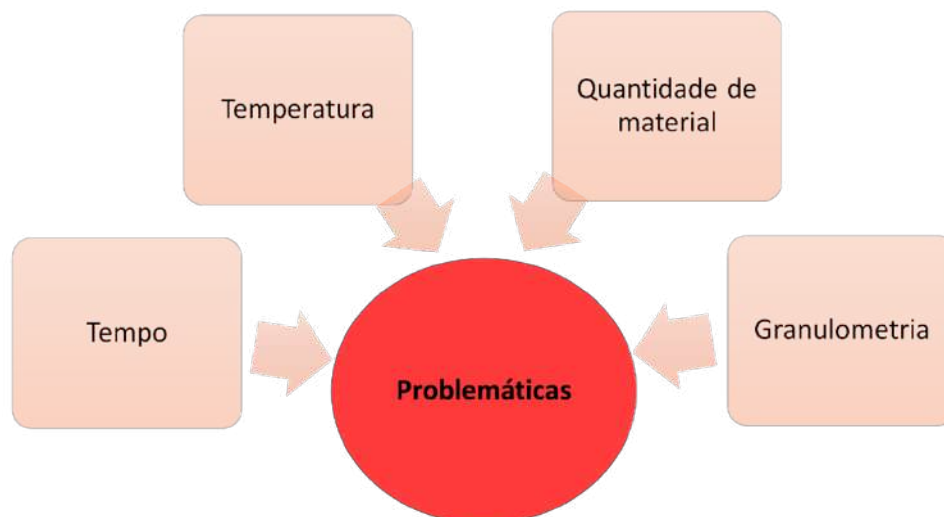


Figura 9 – Divergência na metodologia da literatura que podem ser possíveis problemáticas no tocante ao uso de “redutores verdes”.

#### 2.2.1.1.1 Tempo e temperatura

Em muitos casos os problemas de produção do extrato ou da redução do grafeno estão interligados com a temperatura e o tempo. Isso ocorre por que o método mais utilizado e escalonável, para a produção de rGO, é por meio da redução química. Entretanto esse método pode ser realizado envolvendo altas temperaturas e, muitas vezes por algumas horas. Apesar de alguns autores citarem que os rGO's produzidos em altas temperaturas apresentam melhores propriedades elétricas (74). Esse fator contrapõe os produtos naturais, que perdem suas propriedades ao ficarem expostos em altas temperaturas. A Tabela 3 apresenta as matrizes utilizadas e suas respectivas temperaturas e tempos de produção do rGO.

Tabela 3 – Tabela – Matrizes, Temperatura, Tempo e Referência.

<b>Matriz</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Referência</b>
<i>β</i> -caroteno	95	24	(107)
Glicose	60	48	(114)
<i>Allium sativum</i>	100	3	(115)
Catequina	300	2	(112)
<i>Ficus carica</i>	80	24	(116)
<i>Platanus orientalis</i>	90	1	(117)
Chá verde	80	8	(118)
Suco de Limão	95	24	(102)
<i>Annona squamosa</i> leaf	100	12	(119)
Lignina	90	8	(120)

<b>Matriz</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Referência</b>
Mangifera indica L.	60	12	(101)
Cinnamomum verum	100	12	(121)
Phoenix dactylifera L, Cannabis Sativa L, Citrus Lemon, Punica granatum	80	24	(16)

Os casos citados na Tabela 3 são referentes a redução do grafeno com o extrato natural. Ainda que em alguns casos consigam reduzir o material em apenas uma hora, a temperatura é consideravelmente alta para um extrato natural. Em outros casos utilizam uma temperatura de 100°C por 12h. Ainda destacando trabalhos que apresentaram muitas horas de redução, têm-se o trabalho realizado por Sunil et al.(114), no qual foram dois dias de redução do GO. Além do quesito da perda de substâncias e de propriedades das matrizes, têm-se que ao aplicar esses materiais para a escala industrial, torna-se não atrativo devido o alto tempo gasto para produção.

Ainda de acordo com a Tabela 2, pode-se destacar a pesquisa realizada por Coros et al.(83), no qual os autores realizaram uma redução térmica do GO com a substância de atenolol. Tal pesquisa realizou a redução com as temperaturas de 250; 300; 400 e 500°C, mas é preciso destacar que a substância apresenta sua curva de degradação térmica na faixa de 150 a 300°C (122). Isto é, quando os autores citam que a redução foi realizada com o atenolol nas temperaturas informadas no artigo, é ignorada as características e propriedades térmicas do atenolol.

Em muitos casos, a literatura utiliza o processo de produção do extrato por meio da maceração. A produção de extratos naturais mais efetivas são conhecidas como “química verde”, nela possuem dois métodos que conseguem extrair as substâncias da melhor forma possível e sem degradar o material. Esses métodos são feitos por ação de microondas ou por ação de ultrassom, são métodos mais rápidos, mais eficientes e que podem ser realizados em temperatura ambiente (123, 124). Dessa forma, a técnica torna-se atrativa para a produção dos extratos poucos em minutos e em temperaturas ambientes.

#### 2.2.1.1.2 Quantidade de material e granulometria

Foi destacada na Tabela 2 a concentração de GO colocada para reagir com o extrato natural para a redução. A maioria dos trabalhos da tabela apresenta uma concentração de 0,5 mg/mL, porém é possível encontrar casos nos quais utilizam reduções de 0,1; 1,0; 2,5 e 4,0 mg/mL (105, 99, 111). Com isso, gera-se a dúvida se o melhor procedimento para trabalhar com GO é em concentrações menores ou maiores? Além disso, é preciso atentar

porque em muitos casos quando o líquido do extrato natural entra em contato com o GO a concentração, mesmo que instantaneamente, concentração menor.

Outro item extremamente difícil foi quanto a concentração ou quantidade de GO utilizada nas pesquisas. (88), realizaram a pesquisa da redução de GO com cravo-da-índia, amora branca, semente de cominho preto, abrunheiro, uva escura e rosa mosqueta entretanto não especificaram a quantidade de GO utilizada na pesquisa. Ainda de acordo com este mesmo trabalho, o processo de redução do extrato relatado por eles envolve uma proporção sólido/líquido de 1:10 e a extração foi realizada a 100 ° C sob refluxo por 5 h com uma velocidade de agitação constante. Ou seja, a temperatura de produção do extrato por 5h causa, novamente a perda das propriedades e substâncias obtidas nos extratos naturais. Outro item muito comum que pode ser correlacionada a esta pesquisa é quanto a granulometria, tamanho ou forma da partícula utilizada. É muito comum, em diversos trabalhos que a fonte de produto natural foi cortada em pequenos pedaços, mas não especifica o tamanho das partículas utilizadas. Entretanto, é possível encontrar pesquisas que abordem detalhadamente a granulometria da matéria prima para a produção do extrato, uma pesquisa que pode ser destacada é a pesquisa realizada por Alazmi et al.(75) que especificou a granulometria usada para preparar o extrato. A etapa de produção deles foi primeiramente, cortar as raízes de *S.persica L* em pequenos pedaços ( 5 a 35 mesh). Essas peças (1,3 kg) foram embebidas em água deionizada (3000 mL) e refluxadas por 4h. A solução aquosa obtida após o refluxo foi filtrada e seca a 50 °C sob pressão reduzida em um evaporador rotativo para dar um extrato goma acastanhado escuro (30,0 g) que foi armazenado a -4 ° C para uso posterior. Esta mesma pesquisa também especificou a quantidade de GO, no qual os autores citam que foi utilizada uma quantidade de 200 mg de GO e foi disperso em 40 mL de água DI.

Além do quesito variável da concentração de GO utilizada para a redução, pode-se destacar também que em muitos casos a literatura não apresentava uma quantidade certa de produto natural para fazer os extratos. Shubha et al., 2017, utilizaram 15g de folhas secas de manjericão para produzir os extratos, enquanto que Weng et al., 2019, utilizaram apenas 5g de chá verde para preparar seu agente redutor. Existe também as pesquisas no qual utilizam os extratos naturais em volume, como é o caso das pesquisas realizadas com extrato da folha de pinheiro e suco de limão (125, 86). As pesquisas utilizaram, respectivamente, a proporção de 20mL de extrato da folha de pinheiro para 100 mL de uma dispersão homogênea de GO (0,5 mg / mL) e 35mg de GO foram adicionados a 10 mL de suco de limão. Ainda de acordo com o quesito de quantidade de amostra para a realização da produção dos extratos é possível destacar as pesquisas realizadas por Hou et al.(102), no qual adicionaram 45g de pedaços de limão seco para produzir os extratos, enquanto Hatamie et al.(126), produziram o extrato com apenas 5mg de curcumina.



## 2.3 POLIFENÓIS

Os polifenóis, também conhecidos como uma classificação dos compostos fenólicos, constituem uma das famílias mais importantes de compostos orgânicos do reino vegetal e têm despertado crescente interesse devido ao seu papel na reprodução e proteção das plantas (127, 128). É possível considerar que os polifenóis representam um dos grupos mais difundidos de moléculas bioativas no reino vegetal, em especial nas hortaliças e frutas (8, 40, 27). Quimicamente, os polifenóis pertencem a um amplo grupo de substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais (Figura 10)(129, 40, 130, 131).

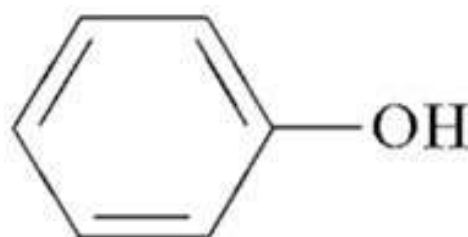


Figura 10 – Hidroxila, muito comum nos polifenóis.

É estimado que toda a família dos polifenóis compreenda um número superior a 8000 compostos, dentre eles flavonoides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis que estão representados na Tabela 4 (9, 132, 133). Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização. Estão presentes na forma simples ou ligados a açúcares e proteínas (134). Além disso, são incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes no poder antioxidante.

Tabela 4 – Tabela 4 – Classe de compostos fenólicos em plantas.

Classe	Estrutura
Fenólicos simples, benzoquinonas	$C_6$
Ácidos hidroxibenzóicos	$C_6 - C_1$
Acetofenol, ácido fenilacéticos	$C_6 - C_2$
Ácidos hidroxicinâmicos, fenilpropanóides	$C_6 - C_3$
Nafitoquinonas	$C_6 - C_4$
Xantonas	$C_6 - C_1 - C_6$
Estilbenos, antoquinonas	$C_6 - C_2 - C_6$
Flavonóides, isoflavonóides	$C_6 - C_3 - C_6$
Lignananas, neolignananas	$(C_6 - C_3)_2$
Biflavonóides	$(C_6 - C_3 - C_6)_2$

Classe	Estrutura
Ligninas	$(C_6 - C_3)_n$
Taninos condensados	$(C_6 - C_3 - C_6)_n$

De uma forma geral, os polifenóis são metabólitos secundários sintetizados por plantas, que atuam na defesa contra o estresse oxidativo e a incidência de radiação ultravioleta (UV), ou atraindo polinizadores e animais para dispersar sementes (9, 128, 135, 10, 136). Esses compostos estão geralmente localizados na epiderme das células das plantas superiores para que possam proteger dos efeitos supracitados (127). A seguir a Figura 11 representa um esquema de como essa defesa acontece nas plantas e como as substâncias são formadas nos metabolismos específicos.

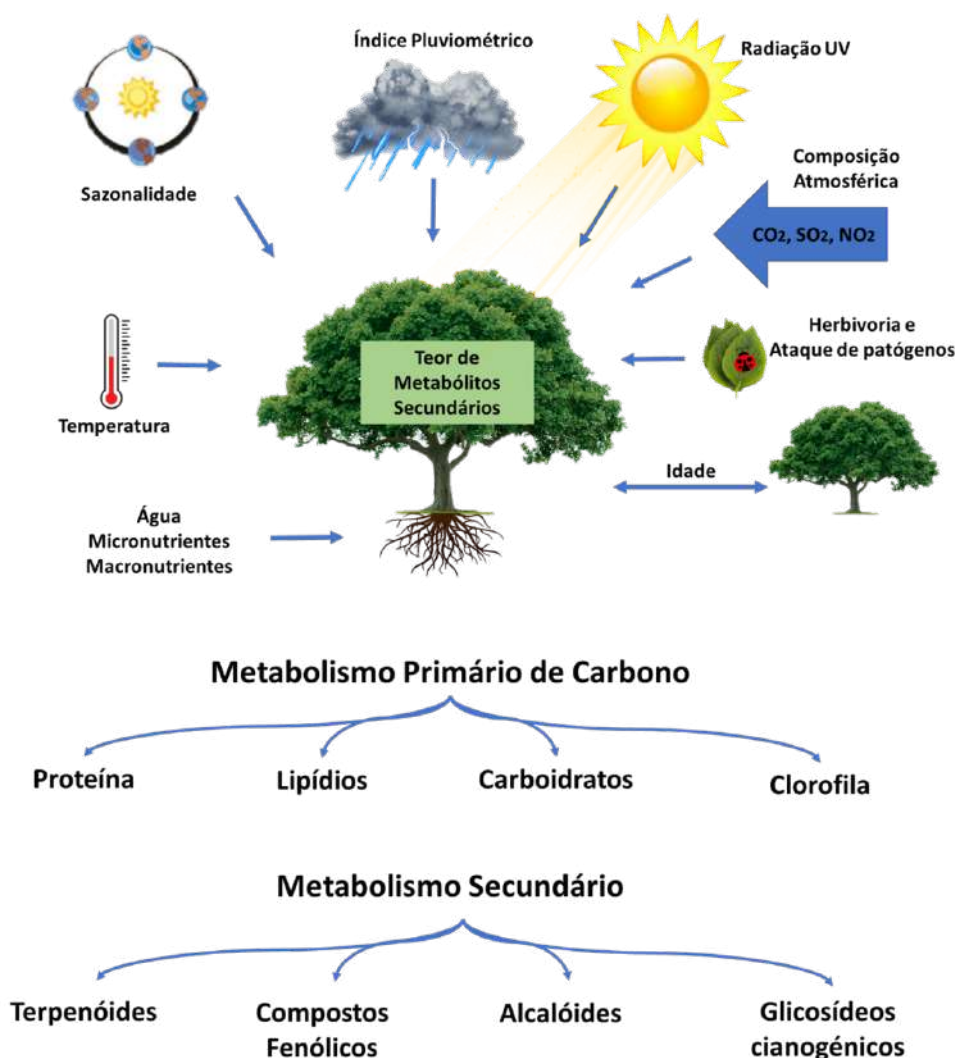


Figura 11 – Fatores que podem influenciar o acúmulo de metabólitos secundários em planta. (Adaptado de Yahia e Carrillo-Lopez; Vuolo, Lima e Junior; Gobbo-Neto e Lopes(8, 9, 10))

O composto formado, por ação da luz UV e temperaturas elevadas, poderá originar

novos radicais, comprometendo a eficiência do antioxidante, que é determinada pelos grupos funcionais presentes e pela posição que ocupam no anel aromático, bem como, pelo tamanho da cadeia desses grupos. Este mecanismo de ação dos antioxidantes, presentes em extratos de plantas, possui um papel importante na redução da oxidação lipídica em tecidos, vegetal e animal, pois quando incorporado na alimentação humana não conserva apenas a qualidade do alimento, mas também reduz o risco de desenvolvimento de patologias, como arteriosclerose e câncer (137, 138, 139, 140, 141, 123, 142, 143, 144).

Em vista dessa característica antioxidante que os compostos fenólicos apresentam é que optou-se em escolher três frutas da região Amazônica ricas em polifenóis para atuarem como agentes redutores do GO. A seguir os subtópicos apresentam algumas das características e propriedades das três espécies escolhidas para essa pesquisa.

### 2.3.1 Açaí

O açaí (*Euterpe* sp.) é uma das frutas amazônicas mais conhecidas no mundo, pois apresenta um grande potencial econômico, tecnológico e nutricional (42, 44, 45, 46, 47, 48, 145, 146). Essa fruta é oriunda da palmeira de gênero *Euterpe* e é considerada uma das espécies mais importantes do seu gênero (147). O gênero *Euterpe* possui cerca de 28 espécies localizadas na América Central e do Sul e distribuídas por toda a bacia amazônica. De acordo com o IBGE, 2019, essa espécie apresenta uma frequência maior nos estados do Pará, Amazonas, Maranhão, Acre, Amapá, Rondônia, Roraima, Amapá, Tocantins e Maranhão. As três espécies que ocorrem com mais frequência são *E. oleracea*, *E. precatoria* e *Euterpe edulis* (148, 42). A palmeira, açazeiro, apresenta uma característica delgada que pode atingir altura superiores a 25m (149). A Figura 12.a apresenta o mapa do Brasil com as regiões onde a espécie *Euterpe* é predominante, Figura 12.b um destaque ilustrando a palmeira ao lado apresenta a característica da palmeira e Figura 12.c do cacho com o fruto.

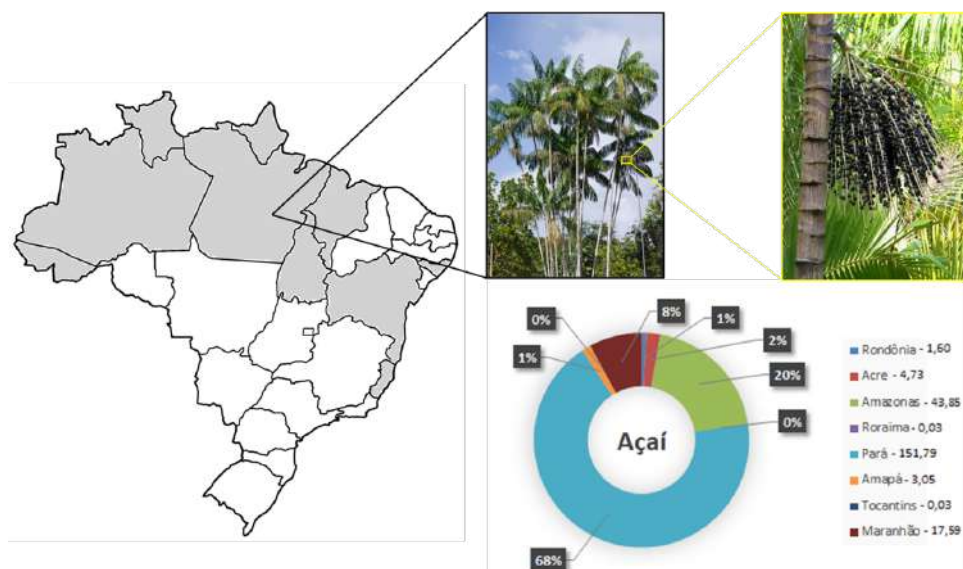


Figura 12 – Representação da distribuição de estados no Brasil onde possuem a *Euterpe Oleracea* e os destaques do cacho com os frutos e a quantidade produzida em cada estado (11)

Em especial, a *Euterpe Precatoria*, tem o perfil de ser cultivado em áreas de várzeas sujeitas a inundações periódicas, constituindo-se em alternativa para utilização dos solos úmidos, muito comum de estar as margens dos igarapés, rios e lagos da região, mas não exclui a possibilidade de ser explorada em áreas de terra firme (149). Os cachos, que dão origem aos frutos, se desenvolvem imediatamente abaixo das folhas. Os frutos são globosos e apresentam um diâmetro de 1,3 cm de diâmetro, e quando estão imaturos apresentam uma coloração verde, vermelhos no estágio intermediário e roxos escuros quando maduros (150, 151).

Os dados apresentados pelo IBGE nos últimos 5 anos, Figura 13, mostram um crescimento na produção de açaí de até 40% (11). No Brasil, a colheita do açaí é importante para a economia, principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país, pois a comercialização da celulose gera empregos, movimentando a economia, fornece alimentos e, conseqüentemente, renda para a população local (152).

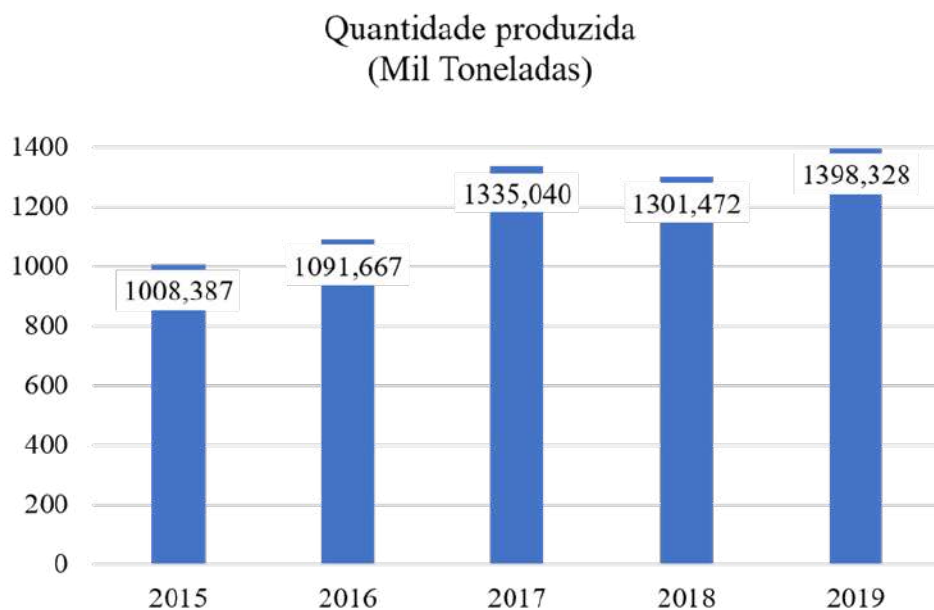


Figura 13 – Quantidade produzida no Brasil de Açaí nos últimos anos.(11)

Além do aumento da quantidade de açaí produzida, é possível destacar o grande aumento do valor de açaí com os últimos anos (11). Esse aumento está muito relacionado com a grande quantidade que tem sido comercializado no país e no mundo. Ainda de acordo com o IBGE, esse aumento saiu de 160 mil reais e chegou a quase 600 mil reais.

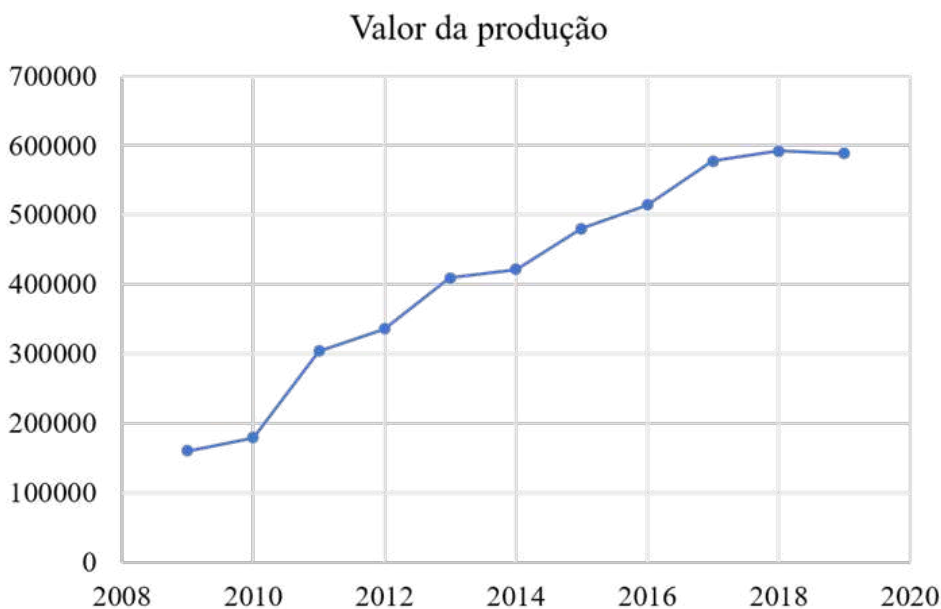


Figura 14 – Valor da produção por mil toneladas de Açaí em reais. (11)

É muito comum encontrar na literatura dados que relacionam esse aumento ao fruto, destacando que o vinho obtido da fruta é um dos candidatos mais fortes da espécie. Entretanto, na última década a variedade envolvendo o palmito, a fibra e a semente do açaí também têm apresentado crescimento significante (153, 154, 152, 155, 156). Além disso, na região norte é muito comum a população usar as plantas como “medicina natural”, fazendo o uso das folhas e raízes como atividade anti-inflamatória e antimalárica, e posteriormente foi confirmado cientificamente que as plantas apresentam essa propriedade (157, 158).

E essa característica antioxidante pode ser medida pela atividade contra o radical DPPH. Além disso, a fruta também apresentou altas quantidades de ácido ascórbico e fenóis totais (159, 160, 161, 162, 163, 164) Tais características são essenciais para que a redução do GO seja efetiva. De acordo com Yamaguchi et al.(42), foram identificadas cerca de 90 substâncias bioativas nos frutos da Euterpe, onde 31% correspondem a flavonóides, posteriormente apresentam os compostos fenólicos com 23%, os lignoides com 11% e antocianinas com 9%. Ademais, alguns autores utilizaram ensaios como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para identificar e caracterizar os compostos fenólicos encontrados no fruto de açaí. Destacando alguns dos compostos fenólicos encontrados tem-se ácido ferúlico, p-hidroxibenzóico, gálico, protocatecuico, elágico, vanílico, ácidos p-cumárico, glicosídeo ácido elágico, ácidos cafeico, benzóico, síngicos, clorogênicos e resveratrol (165, 166, 167, 168, 169, 170, 128).

### 2.3.2 Cupuaçu

Outra fruta da região Amazônica que é muito conhecida e possui um elevado potencial econômico e alto valor nutricional, é o Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) (43, 171, 172, 173). Essa fruta é filogeneticamente próxima do cacau (*Theobroma cacao*), apesar das duas frutas pertencerem ao mesmo gênero, elas possuem compostos bioativos diferenciados. Ambas pertencem ao gênero *Theobroma* e este gênero é composto por 22 espécies. Em específico, o cupuaçuzeiro é uma planta que em condições de cultivo pode atingir entre 6,0 a 8,0 m de altura e sua copa 7,0 m de diâmetro (149). Ainda de acordo com PARENTE, JÚNIOR e COSTA(149), essa espécie apresenta uma frequência maior nos estados do Amazonas, Acre, Rondônia e Roraima.

A *Theobroma grandiflorum* apresenta um fruto com uma casca dura, com espessura de aproximadamente 1,3 cm, de cor marrom e coberta por uma poeira (173, 174). O fruto possui uma dimensão de 12 a 25 cm de comprimento, tem um diâmetro de 10 a 12 cm e pode atingir o peso de até 4 kg (175). Cada fruta contém entre 20 e 50 sementes rodeadas por uma polpa mucilaginosa (176). A Figura 15.a apresenta o mapa do Brasil com as regiões onde a espécie *Theobroma Grandiflorum* é predominante, Figura 15.b um destaque ilustrando o “cupuaçuzeiro” com os frutos e ao lado apresenta a característica do fruto.

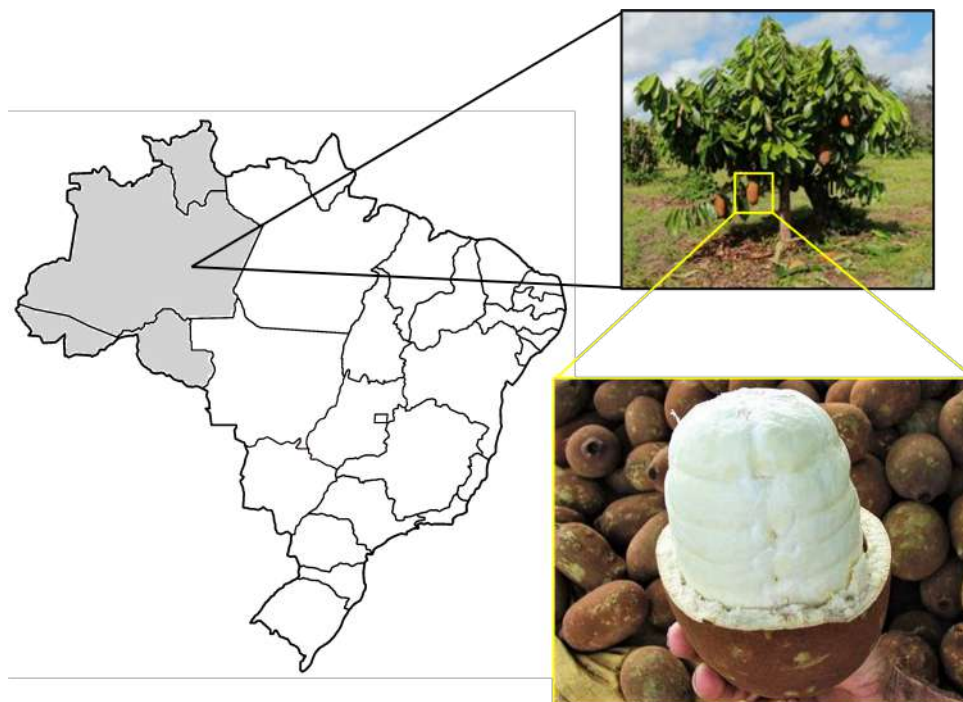


Figura 15 – Representação da distribuição de estados no Brasil onde possuem a *Theobroma Grandiflorum* e os destaques da planta com os frutos e detalhe do fruto. (11)

Antes de 1980, a maior parte do cupuaçu produzido era de forma extrativista e semi-extrativista. Entretanto, os plantios comerciais começaram em 1980 e, nas últimas décadas, a área cultivada com esta espécie teve um signo aumento significativo. O estado brasileiro do Pará é o principal produtor com 41.142 toneladas e 3.325 kg/ha de produtividade em 2010 (177, 173). Além disso, é muito comum a população regional utilizar apenas o fruto na culinária Amazônica, por exemplo para a produção de doces e sucos, entre outros (178, 179, 180, 171). Entretanto, há muito tempo também têm-se estudado os rejeitos do cupuaçu como a semente para produzir o “cupulate”, chocolate produzido a partir da semente do cupuaçu, realizando assim um aproveitamento das propriedades e substâncias que existam na semente. Além disso, estudos apresentam também destinos de engenharias para os insumos que muitas vezes são considerados rejeitos da fruta (181, 42, 182, 183, 43, 184, 185).

Destacando algumas das substâncias encontradas na polpa do cupuaçu compõe um alto teor de ácido ascórbico, com 102 mg / 100 g. Além disso, a polpa possui grande concentração de compostos fenólicos (3,5–4,9 mg equivalente de catequina/g de amostra de peso seco). Possui considerável atividade antioxidante (1,7 – 2,0  $\mu$ M Trolox/g) superior ao morango e semelhante a outras frutas nativas brasileiras como “araçá-boi (*Eugenia stipitata* Mc. Vaugh) e jaracatiá (*Jaracatia spinosa* Aubli). Os principais minerais são potássio (34,27 mg), fósforo (15,73 mg), magnésio (13,07 mg), ferro (0,43 mg) e zinco (0,53 mg) (186, 187), uma das substâncias com propriedades antioxidantes encontradas na polpa de cupuaçu é a catequina no qual está ilustrada na Figura 16.

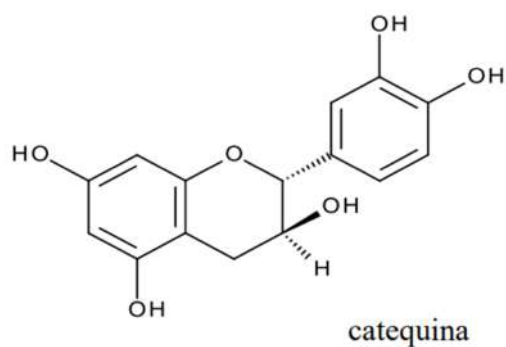


Figura 16 – Catequina uma das substâncias encontradas na polpa de cupuaçu.

### 2.3.3 Tucumã

A palavra “tucumã” têm origem do tupi, no qual significa “fruta de planta espinhosa” devido a característica das suas folhas e topo da palmeira. Esta palmeira do tucumã é muito comum na região norte do país, em específico os estados: Acre, Amazonas, Amapá, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins; Nordeste: Maranhão e Centro-Oeste: Mato Grosso e Goiás. Dentre esses estados podem ser vistos duas espécies de tucumã, sendo eles o *A. aculeatum* que é mais comum no Amazonas, e o *A. vulgare* que é mais comum no cerrado brasileiro (188).

O tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) é outra fruta da região amazônica com alto valor nutricional, energético e comercial (189). Essa fruta pertence à família das *Arecaceae* (Palmeiras) conhecida popularmente pelo nome de tucumanzeiro (190). O “tucumanzeiro”, Figura 17, corresponde a uma palmeira comumente encontrada na região amazônica e pode alcançar de 10 a 15 m de altura, 15 a 20 cm de diâmetro. A sua palmeira cresce próximo de rios, em áreas não cobertas com água, em terra firme, cobertura vegetal baixa e em campo limpo (191). Tem característica de florescer e frutificar sazonalmente (192). Os seus frutos são elipsóides, alaranjados, quando maduros apresentam de 3 a 5 cm de comprimento e possuem um odor característico. A polpa alaranjada de 2 a 4mm de espessura, de consistência pastoso-oleosa apresenta uma característica fibrosa (193).



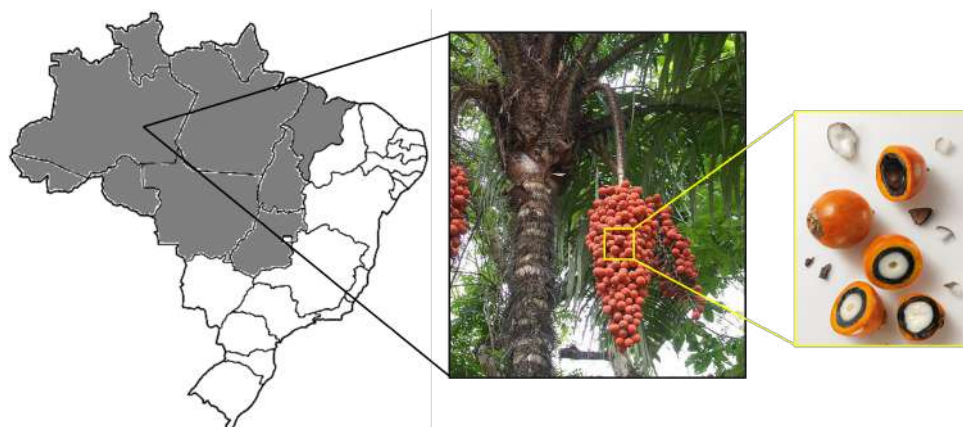


Figura 17 – Representação da distribuição de estados no Brasil onde possuem a *Astrocaryum aculeatum* e *Astrocaryum vulgare* e os destaques da planta com os frutos e detalhe do fruto.

Na Amazônia, a polpa é consumida enquanto a fruta está fresca, mas também pode ser utilizada como recheio de sanduíches e doces, ou no preparo de cremes e sorvetes. A semente de tucumã, após a obtenção da polpa, é descartada como resíduo em lixeiras. A casca crua da semente (37,8% do peso da semente semi-seca) pode ser utilizada como biocarvão. A amêndoa de tucumã (61% em peso do núcleo semi-seco) pode ser extraída com hexano para produzir um óleo (com rendimento de 40-50 % em peso) cujos ácidos graxos são compostos principalmente de triglicerídeos (90%), sendo o restante cadeias de carbono curtas e médias saturadas

Esta palmeira possui grande importância econômica para o Amazonas. Os diversos produtos que podem ser obtidos a partir de seu processamento acrescentam valor econômico para a região norte. Pode ser utilizada e comercializada todas as partes desta palmeira, desde o estipe (madeira) para uso em moradias; as folhas (fibra) muito utilizada para artesanato e cobertura de moradias indígenas; meristema apical (alimento); mesocarpo (alimentos); endocarpo (artesanato); fruto (alimentos, artesanato e carvão) e o palmito da palmeira (194). Além disso, maioria é explorada em decorrência dos óleos que podem ser encontrados no mesocarpo e nas sementes de seus frutos. Podem ser usadas também na área de paisagismo e arborização artesanal, o estipe são usados para revestir paredes e assoalhos de casas, as folhas para fabricar fibras e coberturas de casas.

Na última década têm crescido muito os estudos com os subprodutos dessa fruta. Os pesquisadores notaram que além do uso nutricional que a fruta apresenta aos consumidores, é possível também utilizar o subproduto do tucumã como fonte de energia e biodiesel (195). Estudos também tem utilizado o endocarpo para a produção de uma madeira verde, com o endocarpo triturado e a adição de polipropileno os autores produziram uma madeira de um resíduo da biomassa (196).

Didonet et al.(197), cita que ao extrair a amêndoa do tucumã é possível produzir

combustível do resíduo da biomassa. Muitos estudos propõem o uso do tucumã como fonte de energia pois o estado do Amazonas é bastante diferente de suas regiões vizinhas no Brasil. Por exemplo, a baixa e dispersa densidade populacional, as longas distâncias entre a produção local e o consumo de energia, as florestas densas e as dificuldades de transporte, criam um contexto geográfico no qual os problemas energéticos das pequenas comunidades locais se tornam complexos. As densas florestas tropicais da Amazônia e os longos rios tornaram essas comunidades muito isoladas e inacessíveis. Como resultado, os modelos de fornecimento de energia que foram desenvolvidos e implementados com sucesso noutras áreas não podem ser recomendados como uma solução pré-determinada para melhorar o fornecimento de energia existente (198).

É preciso destacar pesquisas que utilizam estes subprodutos por que após o consumo destes frutos, geram-se toneladas de resíduos, onde a literatura cita que aproximadamente 92% desta fruta são descartadas em lixos comuns (193, 199). É preciso buscar meios e alternativas para mitigar essas problemáticas que ocorre na região norte do Brasil. Em vista disso a presente pesquisa utilizou o resíduo da biomassa de tucumã para verificar a atividade antioxidante desta fruta. A característica que favorece, em muitos desses casos citados, é devido a capacidade antioxidante que a fruta apresenta. Em vista disso é que o tucumã foi escolhido para contribuir na análise de rGO.

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO GO E DO RGO

As técnicas de caracterização destacadas nesse capítulo, item 2.4, referem-se as análises que serão aplicadas no GO e no rGO. São as técnicas mais descritas na literatura que permitem caracterizar se a “redução verde” foi eficaz. Por meio delas que é possível afirmar se a rota de rGO com os materiais da Amazônia é viável.

### 2.4.1 Análise termogravimétrica

A termogravimetria, aqui identificada pela sigla em inglês de Thermogravimetric analysis (TGA), é uma técnica na qual a massa é medida como uma função do tempo ou da temperatura. A TGA pode ser utilizada para avaliar tanto a cinética dos processos (físico-químicos) que ocorrem na amostra, a cinética dos processos, como também a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob diferentes condições (200, 201). Em geral, somente com a TGA é difícil elucidar claramente o mecanismo de degradação térmica de um material polimérico (202, 203).

A termogravimetria derivada (DTG) fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica da perda de massa ( $dm/dt$ ) em função da temperatura ou do tempo (200). Para melhorar a avaliação e visualização das curvas TG, instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria foram desenvolvidos a fins de

ajudar a esclarecer a degradação do material através da indicação dos picos relacionados a cada variação da massa da amostra, permitindo uma melhor identificação da faixa de temperatura e variações de massa nas reações das substâncias presentes separadamente, já que apenas pelas curvas de TG isso se torna impraticável à medida que as curvas se sobrepõem nas reações que ocorrem numa mesma faixa de temperatura, originando apenas uma perda de massa contínua ao invés de várias perdas (202, 203). Isto é, em muitos casos a curva obtida na TG é incapaz de determinar o que está ocorrendo no material e ao aplicar a DTG o pico onde a perda de massa é máxima é apresentado evidentemente. A Figura 18 apresenta a curva de TGA e DTG no qual é possível observar a diferença em cada um dos dados obtidos pelas técnicas.

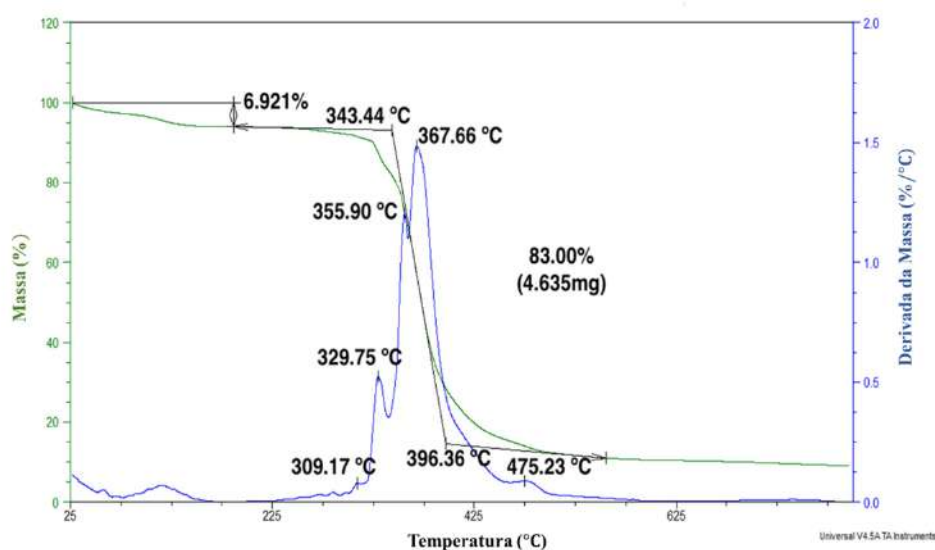


Figura 18 – Curva representando a diferença das curvas de TGA e primeira derivada (DTG), neste caso a literatura estudou um compósito epóxi incorporado com GO de tecido de rami 30 vol%. Adaptado de Pereira et al.(12).

Portanto, no que se refere ao GO e rGO pode-se dizer que a remoção do grupo de óxidos por termogravimetria ocorre na faixa de temperatura 50 e 650 °C (12). Além deste exemplo, tem-se a pesquisa realizada por Gebreegziabher et al.(204), no qual foi verificado as variações na perda de peso entre o GO e rGO, os dados de TGA indicaram que esse fato decorre da diferença no grau de oxidação dos nanomateriais supramencionados. A 600 °C, por exemplo, o rGO apresenta uma perda de peso significativamente menor ( 19%) em comparação com GO ( 65%) (204). A pesquisa realizada por Hou et al.(13), apresenta a comparação das curvas de TGA obtidas para as mostras de GO, extrato de limão (sigla em inglês Lemon Reduced Graphene Oxide - LRGO) e com água deionizada (sigla em inglês Deionized water Reduced Graphene Oxide – DRGO), nos quais são, respectivamente, as reduções por lascas de limão e por água deionizada. Esse resultado está apresentado na Figura 19.

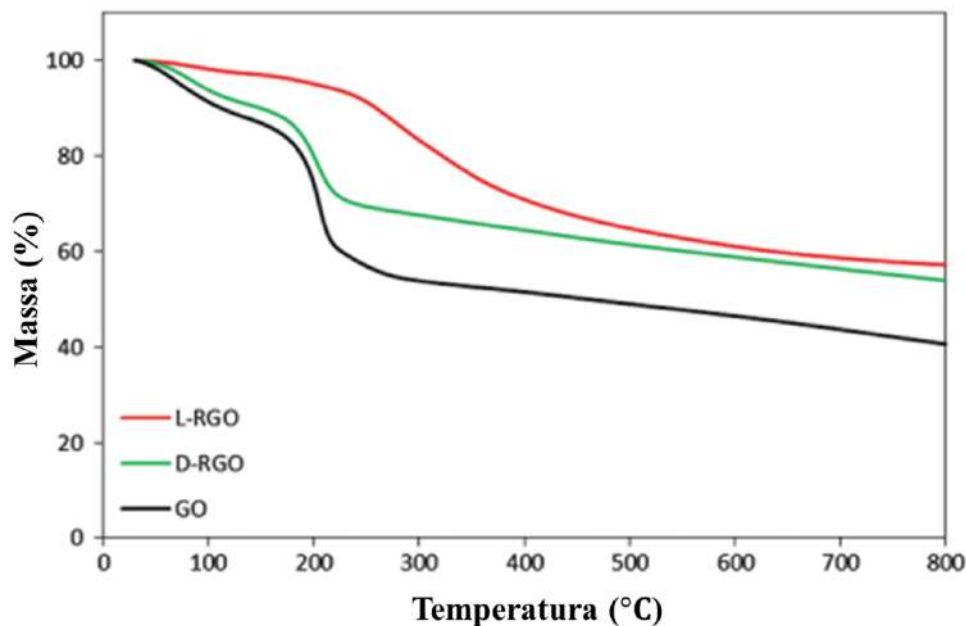


Figura 19 – Curva de TGA das amostras de GO, limão (LRGO) e água deionizada (DRGO). Adaptado de Hou et al.(13).

A literatura aborda que a primeira perda de massa, ocorre em aproximadamente 100°C e essa perda de massa está relacionada as moléculas de água (13). A segunda perda de massa no qual pode ser destacado é das amostras de GO e DRGO que ocorre entre 100 a 230°C, essa perda de massa esta correlacionada aos grupos de hidroxila, grupos epóxi e possíveis moléculas de água residuais. Outra perda de massa que pode ser destacada é a que ocorre entre 200 a 300°C no qual o autor cita que está relacionado a pirólise do anel de carbono e o resto dos grupos funcionais contendo oxigênio (13).

#### 2.4.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma importante técnica para o estudo de materiais a fim de obter informações sobre a estrutura atômica e detalhada de vários materiais, em especial os materiais cristalinos (205). É possível, com esse método, identificar as posições atômicas e a composição química das amostras investigadas, além das tensões na sua rede cristalina, e também identificar as fases cristalinas nela presentes (205). 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 (206). Quando o feixe de raios X incide sobre os átomos do cristal, há interações elásticas e inelásticas entre esse feixe e o material examinado. A interação inelástica é conhecida como espalhamento Compton. Já 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 (205, 206).

Essa técnica se configura como instrumento fundamental para a identificação de materiais mediante determinação dos planos cristalinos. É possível determinar ainda variações de composição, formação de fases secundárias, assim como teor ou fração de cada fase presente na amostra. Diante disto, vale ressaltar a lei de Bragg que consiste em um modelo matemático que contribui para análises e interpretações acerca das particularidades intrínsecas ao fenômeno de difração 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, nota-se uma interferência será de natureza não construtiva, e será produzido, por consequência, um feixe difratado de muito baixa intensidade (207, 206).

Ademais, essa é uma técnica muito aplicada nas amostras para verificar se a redução foi feita completamente. Os picos característicos para o GO e rGO ligeiramente distintos, apresentam distâncias interplanares diferentes e em regiões de  $2\theta$  distantes. A literatura relata que os picos caracterizados pelo GO são, aproximadamente, em torno de  $2\theta \approx 10^\circ$ , enquanto que a grafite apresenta um pico aproximadamente  $2\theta \approx 26^\circ$ , além disso, os picos são estreitos e apresentam uma intensidade bem maior. Enquanto que os rGOs produzidos pelo “método verde” apresentam a intensidade do pico menos intensa, um pico mais largo e em alguns casos parecendo um halo amorfo em  $2\theta \approx 24^\circ$  (208, 14, 15).

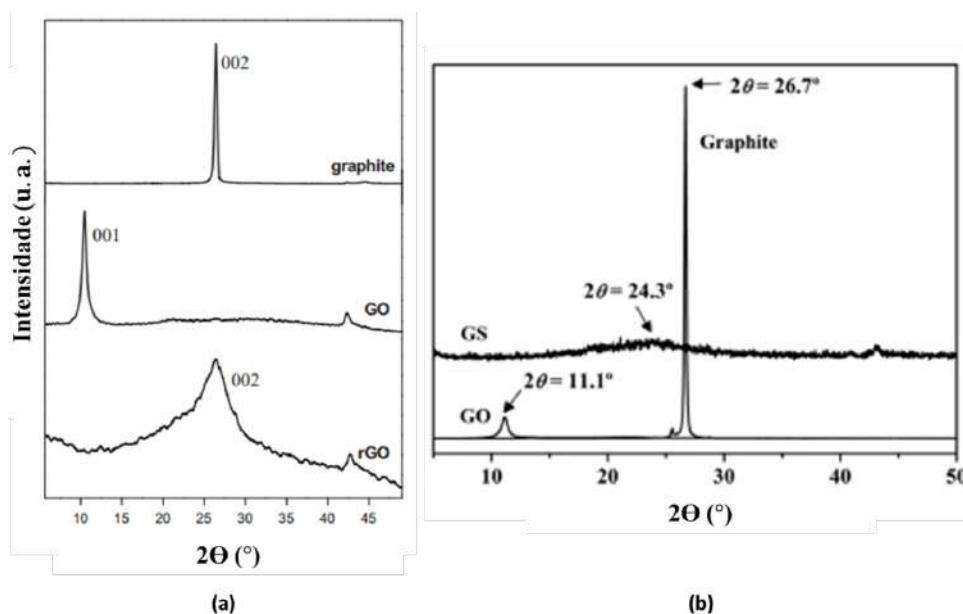


Figura 20 – Difratomogramas comparativos entre grafite, GO e rGO obtidos na literatura (a) (14) e (b) (15)

### 2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, aqui identificada pela sigla em inglês Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), fundamenta-se na interação da radiação infravermelha com a matéria. As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração naturais, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de estados vibracionais). Se a molécula receber radiação infravermelha com energia próxima ou igual de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. A energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Trata-se de uma técnica restrita às moléculas com momento de dipolo não nulo ou que possam gerá-lo, seja a partir da própria radiação infravermelha, seja a partir da interação com moléculas vizinhas.

A técnica de FTIR é uma das técnicas mais aplicadas ao GO e rGO para verificar se a redução foi efetiva. De acordo com (17), os rGO's apresentarem as melhores reduções são os que apresentam uma redução na intensidade das bandas características do GO nos espectros de FTIR. Essa redução nas intensidades das bandas corresponde a remoção dos grupos funcionais contendo oxigênio, estas bandas estão representadas nas regiões de, aproximadamente,  $1730$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$ . As bandas dos grupos funcionais no qual a literatura cita que serão reduzidas são as de carbonila, epóxi, hidroxila e carboxílico. A Figura 21 apresenta o espectro de FTIR de algumas amostras produzidas por (16), que representa os tipos de espectros quando as reduções são mais efetivas.

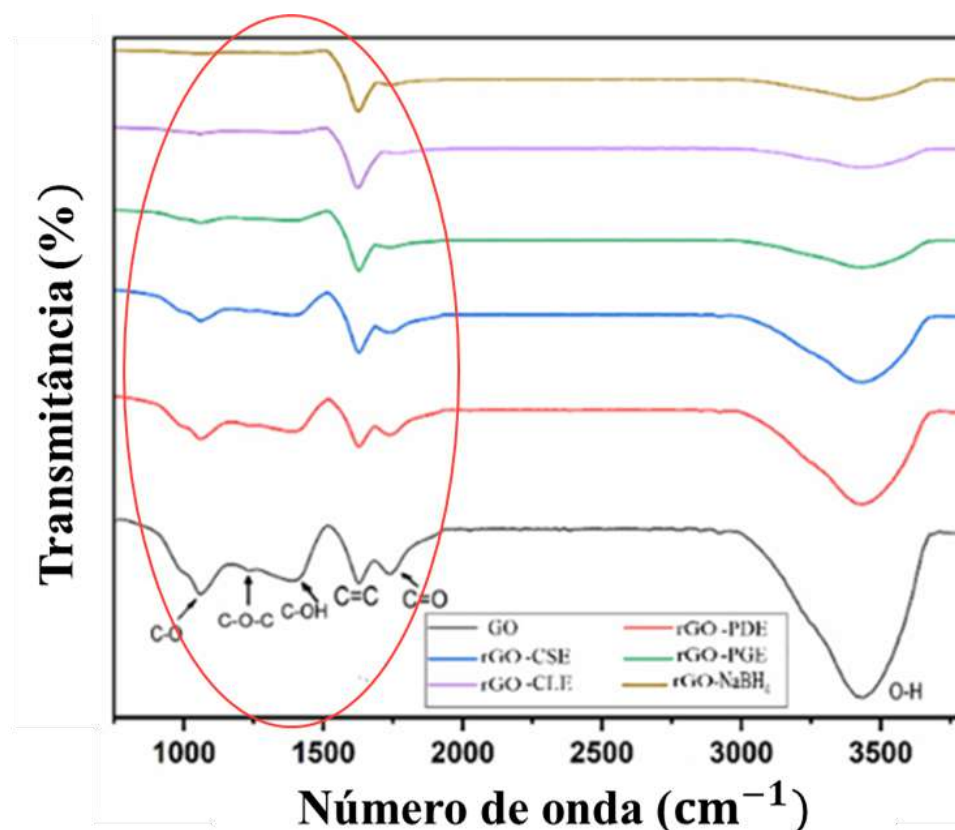


Figura 21 – Espectro de FTIR das amostras produzidas por Ousaleh et al.(16).

Ainda de acordo com a Figura 22, os autores destacam que as melhores reduções do GO realizada por eles, foram os dois primeiros espectros superiores da imagem, representados respectivamente nas colorações marrom e lilás. Entretanto, o primeiro espectro corresponde a redução do grupo controle com o agente de redução  $NaBH_4$ . E a melhor redução realizada com extrato natural corresponde ao agente redutor com suco de limão. É possível verificar que os dois espectros com melhores reduções não apresentam as bandas dos grupos funcionais de oxigênio e carbono. Por fim, a figura apresenta o destaque para a região em que é possível notar as maiores diferenças dos grupos funcionais do GO, espectro identificado com a cor preta na região inferior do gráfico, para as reduções com os diferentes agentes redutores.

#### 2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV permite analisar de forma rápida e precisa sobre a morfologia dos materiais sólidos. A técnica apresenta as imagens obtidas nos materiais de escala microscópica e nanométrico (209). Os microscópios eletrônicos foram elaborados para revelar imagens detalhadas em alta resolução, através da utilização de um feixe de elétrons (210, 211). Neste equipamento o material é observado por inteiro e sua superfície revelada por um feixe de elétrons focado pelas lentes do microscópio, em um pequeno spot sobre o material, o qual varre a amostra (212, 213). Através do choque dos elétrons com o

material se produz uma série de raios refratados, dentre eles os elétrons secundários e os retroespalhados (“backscattered”) (214). Esses raios são coletados por detectores, após selecionados e processados, produz uma imagem do material em um monitor (215).

No MEV, os elétrons do feixe primário são espalhados para formar o volume de interação (216). O tamanho do volume de interação depende da tensão de aceleração do feixe de elétrons primários e do número atômico médio (ou densidade) da amostra (217, 214). O volume de interação será maior para uma voltagem de aceleração maior, e menor para amostras com um número atômico mais elevado. (213). Os elétrons secundários do MEV são produzidos a partir da superfície da amostra, ou na parte superior do volume de interação; elétrons retroespalhados vêm a partir da meia altura do volume de interação e os raios X são gerados dentro da totalidade do volume de interação (209).

Os parâmetros que mais influenciam na resolução da imagem em um MEV são: (i) a tensão de aceleração dos elétrons; (ii) corrente da sonda (quanto maior a corrente, maior é o diâmetro do feixe); (iii) a distância entre a amostra e (iv) a lente objetiva (quanto menor essa distância, melhor será a resolução (213, 217). Por outro lado, quanto maior a distância maior será a profundidade de campo obtida. Com base nas informações supramencionadas, o MEV é uma técnica muito aplicada para a inspeção e aquisição de imagens da estrutura de nanomateriais, bem como grafeno e seus derivados.

Os dados obtidos para amostras de rGO com extratos naturais está mostrado na Figura 22. Estas imagens representam os diferentes tipos de rGOs analisados por Kurt, Durmus e Sevgi(17). Esta é a morfologia, individual, dos rGOs obtidos por extratos de semente de cominho preto, abrunheiro, cravo, uva escura, rosa mosqueta e extratos de amoreira. É possível observar que em muitos casos o rGO apresenta uma morfologia amassada e o tamanho das folhas, são curtas. Tal característica pode estar associada ao processo de redução, no qual foi usado um método de agitação e refluxo durante 18 h. Durante esse tempo as amostras podem acabar fracionando os tamanhos das folhas de grafeno.



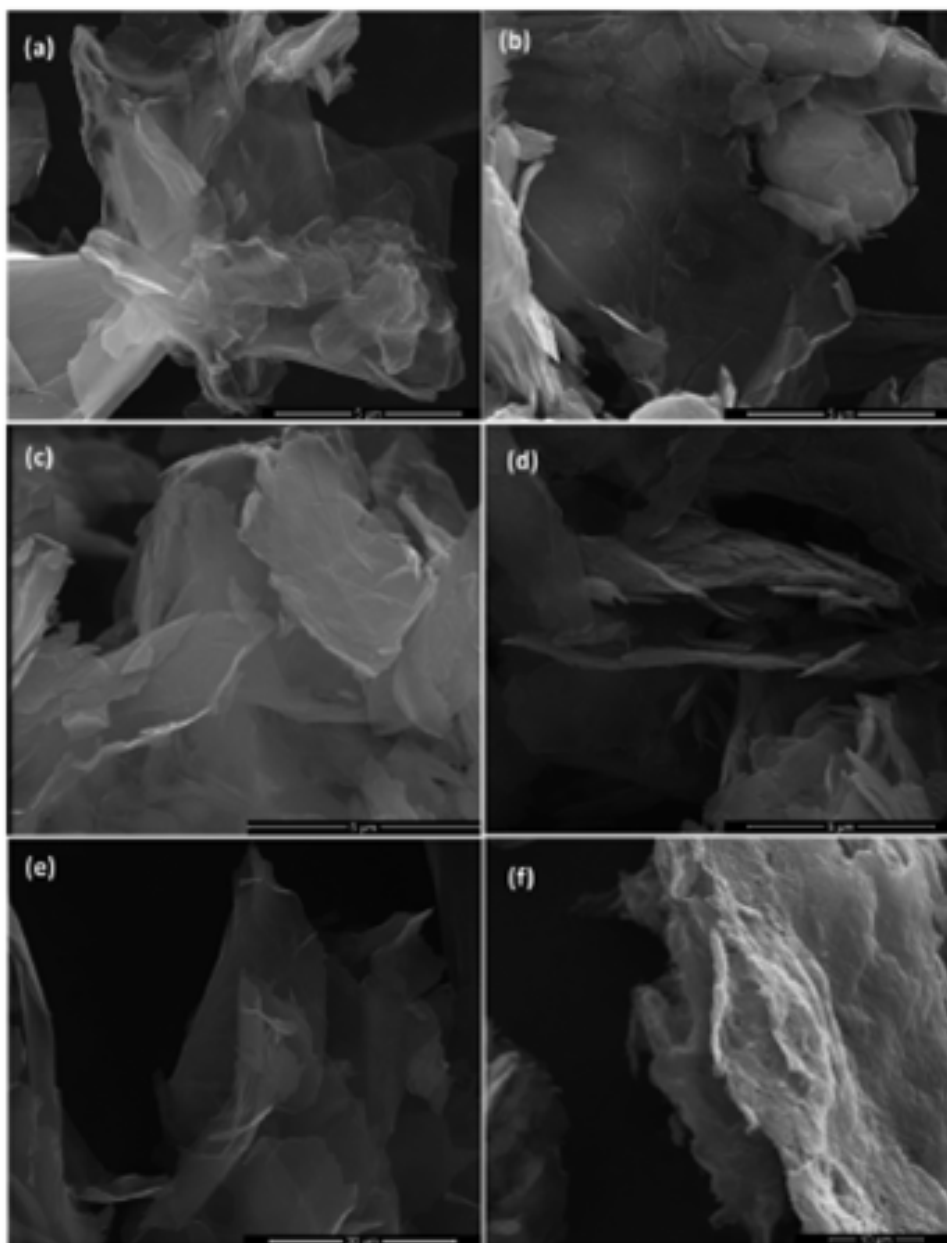


Figura 22 – Imagens de MEV dos diferentes tipos de rGO produzido por Kurt, Durmus e Sevgi(17) (a) semente de cominho preto, (b) abrunheiro, (c) cravo, (d) uva escura, (e) rosa mosqueta e (f) extratos de amoreira.

#### 2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de MET é outra usada para apresentar a morfologia da amostra. A diferença entre a morfologia apresentada no MEV para a imagem obtida no MET é que a amostra utilizada nesta técnica precisa ser um nanomaterial, suficientemente fino com espessura na ordem de 5 a 100 nm, que o feixe possa atravessar a amostra (218). A formação da imagem em MET está relacionada ao tipo de interação que o feixe eletrônico sofre ao atravessar uma amostra e à espessura da mesma. A intensidade com que cada espalhamento ocorre depende do tipo de amostra, sua composição, espessura, cristalinidade

e orientação cristalina (219).

O MET é constituído, basicamente, por uma fonte de elétrons e uma coluna com várias lentes eletromagnéticas e algumas aberturas (218). Os elétrons são orientados e acelerados por alta diferença de potencial ao longo da coluna. De acordo com a lente e a abertura a serem utilizadas é possível controlar o feixe de elétrons antes e após este interagir com amostra, pois por meio da abertura da lente escolhida o usuário consegue definir o caminho e intensidade do feixe para o tipo específico da amostra. Depois de atravessar a imagem o feixe irá interagir com outros conjuntos de lentes e por fim irá gerar uma imagem ou uma difração em uma tela com cristais ativados. A aceleração do feixe pode ir de 80 kV a 1,5 MkV, porém é tipicamente utilizada para materiais inorgânicos na faixa de 120 a 200 kV (220, 219).

O MET complementa a análise morfológica do grafeno também permite verificar quando as folhas de grafeno estão bem abertas e o quão amassadas estão as folhas. Além disso, a técnica possui o equipamento acoplado que permite fazer a difração de elétrons e verificar os planos difratados. Esse sistema acoplado ao MET corrobora com os planos difratados na técnica de DRX. A Figura 23 apresenta a imagem de MET das amostras produzidas por Tiwari et al., 2019, no qual a Figura 23.(a) é a folha de GO e a Figura 23.(b) é a folha produzida com polivinilpirrolidona, que por ser um material polimérico apresentou uma morfologia mais fina e homogênea.

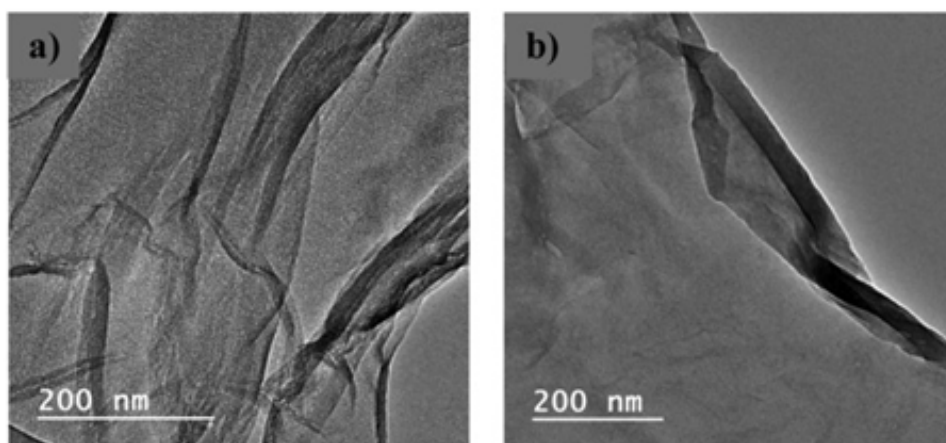


Figura 23 – Imagens de MET das amostras produzidas por Tiwari et al., 2019 um comparativo entre o (a) GO e o (b) rGO com polivinilpirrolidona.

#### 2.4.6 Espectroscopia Raman

Esta técnica será aplicada para verificar a estrutura de defeitos do GO, por meio da hibridização  $sp^3$  que o carbono assume na presença de defeitos, sejam grupos oxigenados ou vacâncias. Outro fator que propõe-se essa técnica é ser possível estimar o número de camadas do GO por meio da deconvolução das bandas que ocorrem na faixa de

deslocamentos Raman de 2400 a 3200  $cm^{-1}$ , é possível estimar o número de camadas do GO.

As discussões propostas neste estudo estão associadas às bandas principais (D, G, 2D e D+G). A Tabela 5 apresenta uma breve descrição do que elas representam, tendo como referência os estudos da bibliografia (221, 222, 223, 18).

Tabela 5 – Tabela 5 – Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite, grafeno, GO e rGO (Adaptado de Haack(18)).

Banda	Região do deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	Observações
D	1330 - 1340	Associada à vibração da rede do carbono de hibridização $sp^3$ , que está associada à presença de defeitos na estrutura planar e pode ser usada para determinar a eficiência da oxidação do grafeno.
G	1580	Associada à vibração da rede do carbono de hibridização $sp^2$ , que está intimamente ligada à estrutura planar padrão do grafeno e ao empilhamento desses planos.
2D	2700	Associada ao número de camadas do material. Sua existência denota, para sínteses pelo método de Hummers, uma boa esfoliação da grafite precursor.
D+G	2900	Associada à densidade de defeitos e à interação dos modos vibracionais D e G.

O trabalho realizado por Cobos et al.(15), é encontrado na literatura no qual apresenta todos os picos esperados. A pesquisa realizou a redução de GO com a quitosana e o espectro apresentado está ilustrado na Figura 24. Os autores quiseram destacar a diferença de cada um dos picos, no qual observa-se a nítida mudança em cada um dos materiais subsequentes a grafite.

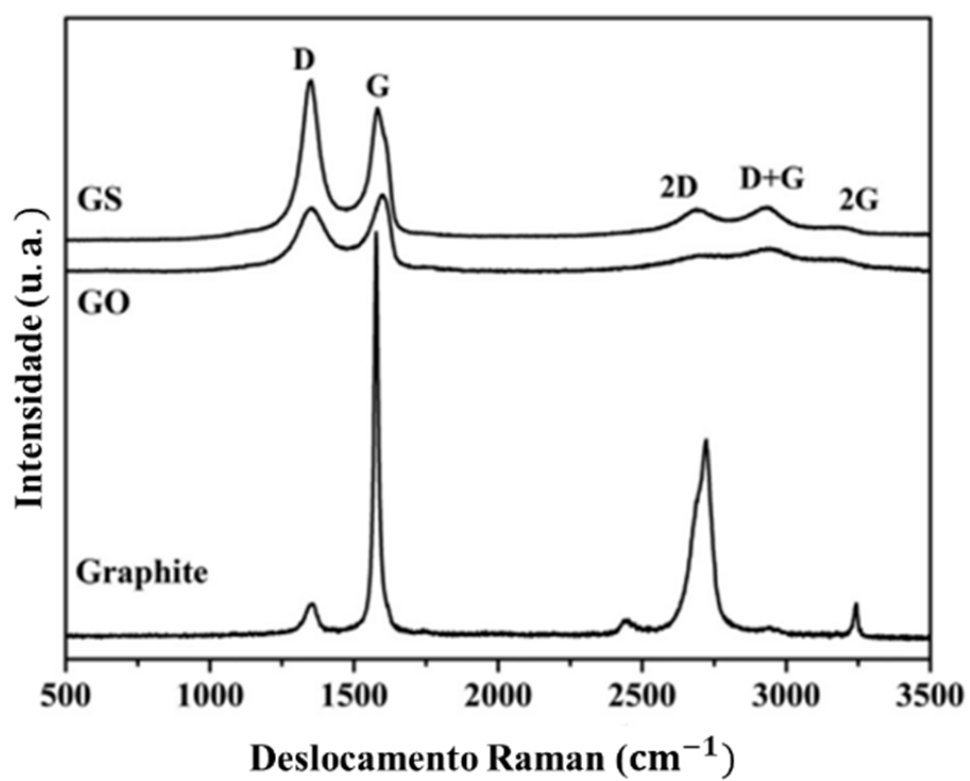


Figura 24 – Espectro de Raman para os materiais analisados por Cobos et al.(15)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresentará a sequência da metodologia utilizada nessa pesquisa e posteriormente apresentará as seções de todos os materiais e os métodos utilizados para produzir o rGO por um método ecologicamente viável.

Esta pesquisa se subdivide em três etapas, a primeira consiste em caracterizar e analisar os resíduos da biomassa amazônica. A segunda etapa consiste em analisar, de maneira paralela, os extratos naturais redutores (ENR) ricos em polifenóis e o rGO produzido para esta pesquisa. Tendo caracterizado estes precursores do material, fez-se a união do ENR e do GO para produzir o rGO com as frutas da região Amazônia. Para ilustrar a metodologia desta pesquisa a Figura 25 apresenta um fluxograma com as etapas analisadas.

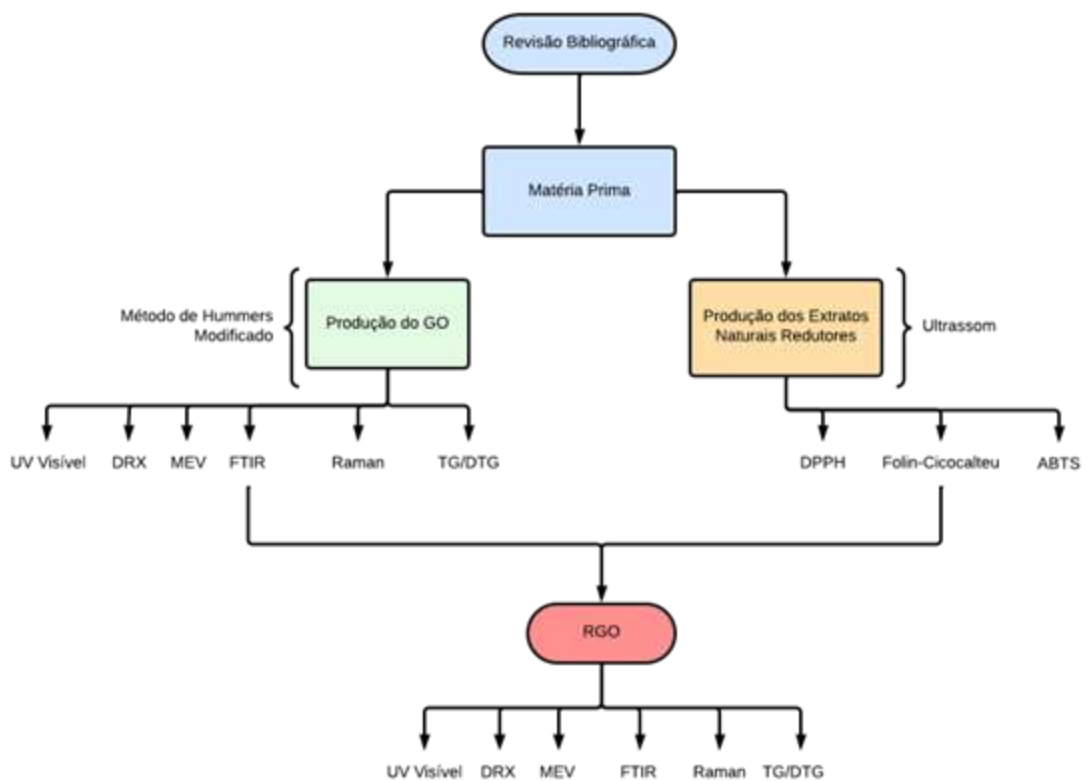


Figura 25 – Fluxograma da metodologia a ser realizada nesta pesquisa.

## 3.1 MATERIAIS

### 3.1.1 GO e RGO

Para a produção do GO e do rGO do grupo controle foi utilizada uma solução no pó de grafite da Nacional Grafite. Os materiais empregados nesta solução foram:

- a) Grafite da Graflake Nacional de Grafite 99550 +50 mesh;
- b) Ácido sulfúrico P.A. 98% B Herzog ( $H_2SO_4$ );
- c) Nitrato de sódio P.A. Vetec ( $NaNO_3$ );
- d) Permanganato de potássio 99,3% Vetec ( $KMnO_4$ );
- e) Peróxido de hidrogênio P.A. 32% Vetec ( $H_2O_2$ );
- f) Água deionizada ( $H_2O$ );
- g) Hidróxido de amônio P.A. 29% Vetec ( $NH_4OH$ );
- h) Ácido ascórbico P.A. 99% Synth ( $C_6H_8O_6$ );
- i) Poli (4-estirenosulfonato de sódio) 30% Aldrich (PSS).

### 3.1.2 Matéria prima da biomassa

Os resíduos da biomassa das frutas foram gentilmente cedidos pela Cooperativa Agrícola Coari-Itapeua (CAECI) localizada no município de Coari (AM), campus abrangente pela Universidade Federal do Amazonas (UFAM). As amostras passaram por um processo de peneiramento para padronizar o tamanho da partícula para todas as frutas. O tamanho de partícula foi de 0,71 mm, Figura 26, e após esse processo foram preparados os extratos naturais.



Figura 26 – Resíduos da biomassa utilizados nesta pesquisa (a) casca de cupuaçu, (b) semente de açaí e (c) casca de tucumã.

### 3.1.3 Material usado para produção do extrato natural

A produção dos extratos naturais redutores fez-se com as partículas dos resíduos padronizados pela granulometria de 0,71 mm. Estas partículas foram adicionadas em proporções de etanol:água nas concentrações de 60-40%, 70-30% e 90-10%. Os materiais utilizados para a produção dessas concentrações foram:

- a) Água destilada;
- b) Álcool etílico P.A. 99,5% Synth ( $CH_3CH_2OH$ ) (Figura 27).



Figura 27 – Dados álcool etílico utilizado para a produção dos extratos naturais.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Produção do GO

O GO utilizado neste estudo foi sintetizado por um processo conhecido como método de Hummers modificado, no qual essa rota é sugerida com base no artigo Rourke et al.(224). O método de Hummers Modificado envolve uma sequência de etapas, sendo as principais delas as seguintes:

1. Intercalação de agentes oxidantes na grafite;
2. Oxidação da grafite;
3. Esfoliação em fase líquida do óxido de grafite;
4. Neutralização da reação de oxidação;
5. Lavagem para retirada de impurezas;
6. Filtragem e medição da concentração final.

O fluxograma ilustrado na Figura 28 apresenta a sequência desses itens com a inserção dos agentes oxidantes e dos reagentes em cada etapa.



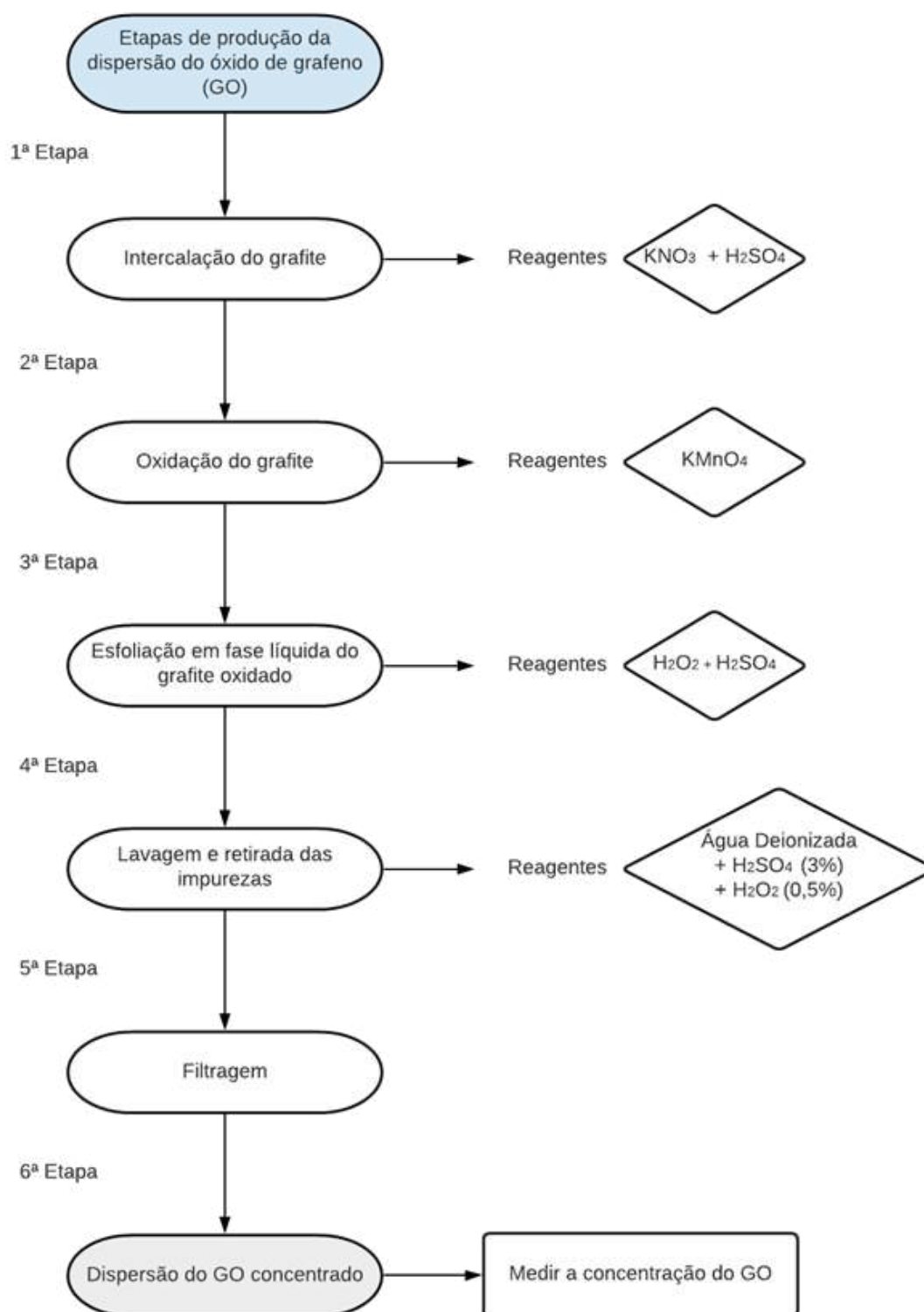


Figura 28 – Fluxograma da produção de GO e as sequências de adição dos reagentes em cada etapa.

A primeira etapa, intercalação de grafite, consiste na mistura da grafite, nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), em um balão volumétrico com agitação magnética.

A segunda etapa consiste na oxidação da grafite, no qual foi iniciada com a adição

da primeira parte do agente oxidante permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ). As adições aconteceram a cada dez minutos isso foi devido ao caráter exotérmico da reação e para evitar um aquecimento extremo capaz de quebrar a vidraria e a fim proteger o operador. Utilizou-se gelo em volta do balão volumétrico para impedir que a temperatura da solução atingisse valores elevados. A grafite foi oxidado por sete dias, como recomendado pelo estudo de Faria et al.(225) para a oxidação completa da grafite. Após a última adição do agente oxidante deixou-se agitando a solução até que a viscosidade impediu o agitador magnético de se mover.

Após sete dias de oxidação foi adicionado lentamente  $H_2SO_4$  por meio de um funil de separação, permitindo a retomada da agitação magnética para que houvesse a esfoliação do óxido de grafite. Após ser vertida toda a quantidade de  $H_2SO_4$ , a solução foi agitada magneticamente por duas horas.

A etapa de término da oxidação se deu pela adição de peróxido de hidrogênio, na quantidade de 33g, com manutenção da agitação magnética por três horas. Após esse processo a solução foi retirada do balão volumétrico e vertida em garrafas, para dar início à etapa de lavagem.

A lavagem foi realizada em uma centrífuga Hettich ROTINA 420 do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Foram executadas treze lavagens com uma solução de água DI,  $H_2SO_4$  a 3% (98%) e  $H_2O_2$  a 0,5% (30%) e cinco lavagens somente com água deionizada. Após a lavagem, foi observado que o sobrenadante da solução apresentava pH em torno de 3 e 4.

A filtração foi realizada a vácuo utilizando funil de Büchner, Kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica de silkscreen 100 mesh, com intuito de eliminar as partículas de grafite não oxidadas. Por fim, a amostra de GO foi homogeneizada por agitação mecânica durante duas horas e o GO foi produzido para esta pesquisa está representado na Figura 29.



Figura 29 – GO produzido para esta pesquisa.

### 3.2.2 Produção e otimização do método de extração dos produtos naturais

A produção dos extratos naturais redutores, ricos em polifenóis, utilizou as matrizes vegetais dos frutos de açaí, cupuaçu e tucumã oriundas da região Amazônica. As amostras foram extraídas em um solvente extrator hidroalcoólico de etanol:água, as proporções de produção estão apresentadas na Tabela 6.

Para o desenvolvimento e otimização do método de extração foram coletadas as espécies de *Euterpe Precatoria*, *Theobroma grandiflorum* e *Astrocaryum aculeatum*, As amostras foram doadas pela Universidade Federal do Amazonas, campus Coari, e ficaram armazenadas sob refrigeração até o momento da extração. A otimização do método de extração foi realizada de acordo com os dados apresentados na Tabela 6. Onde houve variação da proporção de solvente e tempo no banho ultrassônico. O objetivo foi avaliar o efeito da temperatura do banho ultrassônico, composição do solvente extrator em função da concentração de etanol e proporção entre a quantidade de amostra e solvente extrator. Os parâmetros adotados para a extração de produtos naturais ricos em polifenóis estão apresentados também na Tabela 6, baseando-se na literatura (123, 226, 124, 42).

Tabela 6 – Fatores e níveis avaliados durante o planejamento fatorial.

Fatores	Níveis i	Níveis ii	Níveis iii
Código para identificação das amostras	Açaí	Cupuaçu	Tucumã
Tempo (min)	20	30	40
Solvente (%)	60:40	70:30	90:10
Massa (g)	100	100	100

As extrações foram padronizadas para todos os materiais de biomassa, onde para cada matéria prima será usada a fração em massa de 100 g para que a comparação entre as amostras seja fidedigna. Esses dados de fração em massa para a realização dos extratos foram baseados na pesquisa realizada por Yamaguchi et al.(42). A presente pesquisa também calculou a quantidade de rendimento de cada extrato produzido para verificar qual extrato iria apresentar a maior quantidade de rendimento. A Equação 3.1 representa os dados utilizados para os cálculos dos rendimentos, equação similar ao que foi utilizada por Rodrigues et al.(227).

$$\text{Rendimento (\%)} = \left( \frac{\text{Peso do extrato seco}}{\text{Peso das amostras utilizadas}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

A Figura 30 apresenta a sequência de produção desses extratos, desde a proporção em massa dos resíduos, a extração com banho ultrassônico, a variação dos tempos de extração, a filtragem dos resíduos e a obtenção da tintura. Após o processo de obtenção da tintura, as amostras passam por um processo de rotoevaporação para obter o extrato puro de cada uma das amostras, esse extrato que foi usado para reduzir o GO.

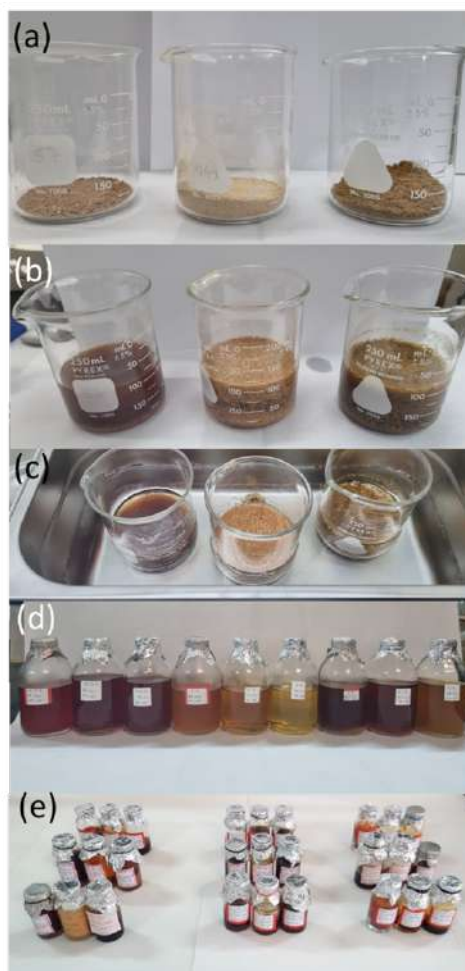


Figura 30 – Etapas de produção dos Extratos Naturais Redutores (ENR), (a) proporção em massa de cada biomassa, (b) mistura etanólica e resíduo da biomassa, (c) banho ultrassônico, (d) tintura extraída e filtrada e (e) extrato natural reduzido e rico em polifenóis

Após a obtenção dos extratos naturais redutores, os mesmos foram preservados em frascos de vidro e armazenados em geladeira para a realização dos ensaios. Portanto para cada matéria prima, açaí, cupuaçu e tucumã, foram produzidas 9 amostras totalizando 27 amostras. Os dados detalhados estão apresentados no ANEXO A.

### 3.2.3 Redução do GO

A redução do GO foi feita de maneira similar a pesquisa realizada por Qi et al.(228). Com os extratos produzidos de acordo com a Tabela 6, iniciou-se o processo de redução do GO com os extratos ricos em polifenóis da Amazônia. Foi usado uma quantidade de 25mL de GO, na concentração de 0,5mg/mL, essa fração foi adicionada à 10 mL de extrato numa concentração de 1,0 mg/mL (Figura 31.a) e essa suspensão ficou no banho ultrassônico por cerca de 30 min para diluição do extrato junto com o GO (Figura 31.b) Com essa mistura pronta, foi colocado na centrífuga por 15 min a 3000rpm e após a centrifugação o material apresentou a mudança de coloração de marrom para sedimentação

preta, tal característica preliminar do processo de redução do GO (Figura 31.c). O líquido sobrenadante foi descartado (Figura 31.d) e o material sedimentado foi para a estufa a 110 °C por 24h (Figura 31.d).

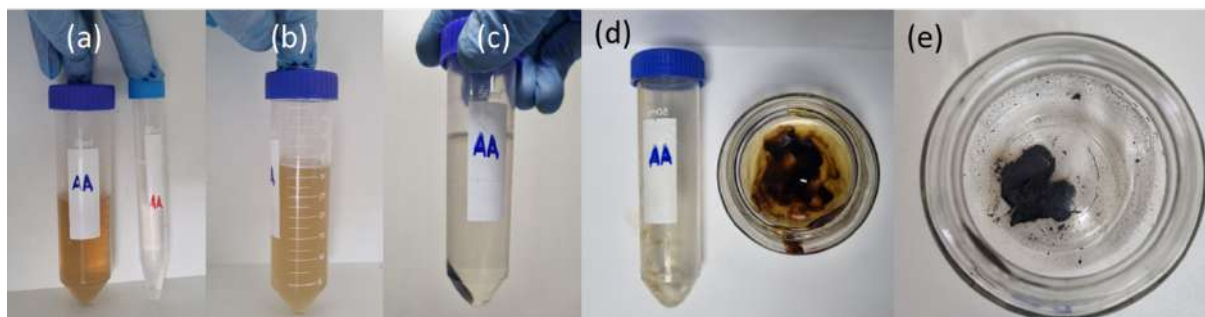


Figura 31 – Processo de redução do GO (a) mistura do amostra de controle (ácido ascórbico - AA) com GO, (b) GO antes de colocar na centrífuga com a coloração marrom e (c) após o processo de centrifuga com o rGO sedimentado e com a coloração preta..

### 3.2.4 Caracterização do resíduo da biomassa

Os resíduos da biomassa foram analisados e caracterizados pelas técnicas para padronizar as amostras antes da produção dos extratos naturais redutores.

#### 3.2.4.1 Microscopia Óptico (MO)

Para a observação por MO das partículas do resíduo de biomassa foi utilizado o microscópio metalográfico OLYMPUS OX31, com aumentos de 40× e 400×. Equipamento disponível no Laboratório de Materiais e Processamento (LABMatPro) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

#### 3.2.4.2 FTIR

A análise por FTIR foi realizada no Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) do Rio de Janeiro, pelo equipamento espectrômetro Smart OMNI da Thermoscientific, modelo Nicolet iS10. Os parâmetros aplicados foram 60 varreduras e resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , em seguida foi efetuada a varredura numa faixa espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.2.4.3 RAMAN

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (LabNANO-AMAZON) da Universidade Federal do Pará (UFPA), através do espectrômetro T64000 da Jobin Yvon. O sinal proveniente do efeito Raman foi identificado e processado por uma CCD (Charged Couple Device) resfriada com nitrogênio líquido à temperatura de 203K. Os parâmetros do ensaio foram: laser com comprimento de onda de 532 nm e tempo de radiação de 100 ms.

### 3.2.5 Caracterizações dos Extratos Naturais Redutores

Os extratos naturais redutores foram padronizados e tiveram a nomenclatura conforme indicado na Tabela 10. Para a caracterização dos extratos produzidos, foram aplicados os ensaios biológicos e químicos para verificar a quantidade de polifenóis presentes em cada amostra de extrato produzido. A análise biológica aplicada no extrato natural redutor corresponde a análise da determinação da atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical com o composto químico 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) e pelo composto químico 2,2'-azino-bis(3-etil-benzolona-6-sulfonato) (ABTS<sup>•+</sup>). Para a análise química foi aplicado o ensaio de Fenóis Totais (FT) pelo reagente Folin-Ciocalteu. Essas análises são aplicadas em materiais biológicos para medir a atividade antioxidante, onde a amostra que for oxidada irá apresentar uma mudança de cor e para cada técnica há uma cor específica de acordo com o seu reagente.

#### 3.2.5.1 Determinação da Atividade Antioxidante pela Captura do Radical Livre ABTS<sup>•+</sup>

A análise da atividade antioxidante pela captura do radical livre ABTS<sup>•+</sup> [2,2'-azino-bis(3-etil-benzolona-6-sulfonato)] é um composto químico que, quando oxidado, forma um radical estável que tem uma cor azul-esverdeada. A taxa de formação desse radical estável é diretamente proporcional à capacidade antioxidante da substância sendo testada.

A atividade antioxidante quantitativa foi avaliada em microplaca de 96 poços. O radical ABTS<sup>•+</sup> foi diluído em água miliQ e previamente oxidado com 1 parte de persulfato de potássio 5 mM por 16h. Uma alíquota de 30 µL de cada amostra em concentração de 1 mg.mL<sup>-1</sup> foi adicionada num poço. Foram acrescentados 270 µL da solução de ABTS<sup>•+</sup>. Após 15 min a absorbância foi medida em leitora de microplaca a 630 nm. Os experimentos foram analisados em triplicata e partir dos resultados obtidos, determinou-se a porcentagem de ABTS<sup>•+</sup> remanescente no meio reacional e comparados com o padrão Trolox® (Re et al., 1998).

Sobreleva-se que as amostras que apresentaram maior atividade antioxidante foram selecionadas e aplicadas para a redução do GO e por fim vista qual das três frutas tiveram a melhor redução do GO.

#### 3.2.5.2 Determinação dos Fenólicos Totais pelo método Folin-Ciocalteu

A quantificação dos fenólicos totais foram realizadas por meio do método de Folin-Ciocalteu de acordo com Singleton e Rossi(229). Os testes foram realizados no Laboratório de Atividades Biológicas (BIOPHAR) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Nesta técnica há a formação de complexos de coloração azul que absorvem fortemente entre 620 e 700 nm.

Alíquotas de 10  $\mu\text{L}$  das amostras (concentradas em 1  $\text{mg/mL}$ ) foram transferidas para uma placa de 96 poços. Adicionou-se 50  $\mu\text{L}$  do reagente de Folin-Ciocalteu (diluído 1/10 em água destilada) e incubou-se por 8 min. Adicionaram-se então, 240  $\mu\text{L}$  de carbonato de sódio (0,4% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e após 3 min, registrara-se a absorvância em 620 nm. O resultado foi calculado a partir de uma curva padrão e expresso em micrograma de equivalente em ácido gálico (EAG) por miligrama de amostra.

$$\text{Polifenóis (\%)} = \left( \frac{\text{Abs}_{\text{amostra}}}{\text{Abs}_{\text{padrão}}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.5.3 Determinação da atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical (DPPH)

Este ensaio baseia-se na medida da capacidade antioxidante de uma determinada substância em sequestrar o radical DPPH, obtendo dessa forma, a mudança simultânea na coloração de violeta à amarelo.

A análise pelo método de sequestro do radical DPPH foi realizada de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset(230) com algumas modificações. A mistura reacional foi composta pela adição de 2,4 mL de solução etanólica de DPPH (29  $\mu\text{g/mL}$ ) e 0,6 mL de extrato.

A mistura reacional foi homogeneizada e as leituras foram realizadas em espectrofotômetro a 516 nm até a absorvância se manter constante. Posteriormente, os resultados foram expressos em TEAC (atividade antioxidante equivalente ao Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico)) e expresso em  $\mu\text{mol ET.mg}^{-1}$  de amostra seca.

## 3.2.6 Caracterizações do GO e RGO

### 3.2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram submetidas ao MEV para analisar a morfologia das folhas de grafeno utilizadas nessa pesquisa e verificar se as amostras apresentam as características de flocos abertos com o mínimo de amassadas. As amostras foram analisadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, por meio do equipamento de modelo Quanta FEG 250, da FEI (Figura 32).





Figura 32 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG 250, da FEI.

Os materiais foram depositados em substratos de silício com auxílio da técnica de spin coating. Os tamanhos das folhas foram medidos com emprego do software do equipamento. Os parâmetros utilizados nas análises foram: aumentos variando de 500x até 100.000x, tensão de 2 kV, spot size 4 a 6 e distância de trabalho variando de 10 a 18 mm.

### 3.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens do GO e rGO foram realizadas com o equipamento de microscopia eletrônica de transmissão de 120kV da série Jeol JEM-1400Flash, do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA). As amostras foram preparadas pelo método Dip coating, onde os flocos ficam na superfície de uma grade de cobre de 300 mesh e dessa forma é possível verificar a morfologia das amostras produzidas.

### 3.2.6.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram realizados no laboratório de difração de raios X do Instituto Militar de Engenharia (IME). O equipamento era o difratômetro X Pert Pro PANalytical® com alvo de cobalto. Os parâmetros utilizados na análise foram tensão da fonte 40 kV, corrente da fonte 40 mA, ângulo de varredura de 10° a 90°, incremento angular de 0,05° e tempo de contagem de 150 segundos. As análises qualitativas foram feitas utilizando o software HighScore Plus®(versão3.0.5) da PANalytical B.V.®. A preparação das amostras consistiu em utilizar um substrato de silício e com o auxílio de uma fita dupla face as amostras foram fixadas para leitura da análise.

#### 3.2.6.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (LabNANO-AMAZON) da Universidade Federal do Pará (UFPA), através do espectrômetro T64000 da Jobin Yvon. O sinal proveniente do efeito Raman foi identificado e processado por uma CCD (Charged Couple Device) resfriada com nitrogênio líquido à temperatura de 203K. Os parâmetros do ensaio foram: laser com comprimento de onda de 532 nm e tempo de radiação de 100 ms.

#### 3.2.6.5 FTIR

A análise de FTIR foi realizada no Laboratório de Apoio Instrumental Professora Elisabeth E.C. Monteiro (LAPIN 1) do IMA-UFRJ, pelo equipamento espectrômetro Frontier FT-IR/FIR, fabricante Perkin Elmer, com KBr. Os parâmetros aplicados foram 60 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em seguida foi efetuada a varredura numa faixa espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram colocadas e secadas nos eppendorfs até que atingissem a quantidade de 500 mg.

#### 3.2.6.6 TGA

As análises de TGA presentes nesta pesquisa foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), com o emprego do analisador termogravimétrico DTG-60H da marca Shimadzu Company. As amostras foram analisadas até  $800^{\circ}\text{C}$ , em uma atmosfera controlada de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 3.2.6.7 Espectroscopia no intervalo ultravioleta-visível (UV-VIS)

Os espectros UV-VIS das amostras foram realizados no Laboratório de Atividades Biológicas (BIOPHAR) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pelo equipamento UV 1800 da Shimadzu. Para esta análise o espectrofotômetro foi equipado com uma célula de quartzo e os espectros foram coletados na faixa de 190 a 900 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados nesse capítulo estão subdivididos em três grupos principais. O primeiro grupo corresponde aos resultados obtidos para as matérias-primas. O segundo grupo são os resultados obtidos nas análises químicas dos extratos naturais redutores. E por fim, o terceiro grupo que corresponde aos ensaios aplicados para o GO e para os rGO's realizados nessa pesquisa. A seguir o fluxograma, Figura 33, ilustra de maneira sucinta como estarão apresentados os resultados.

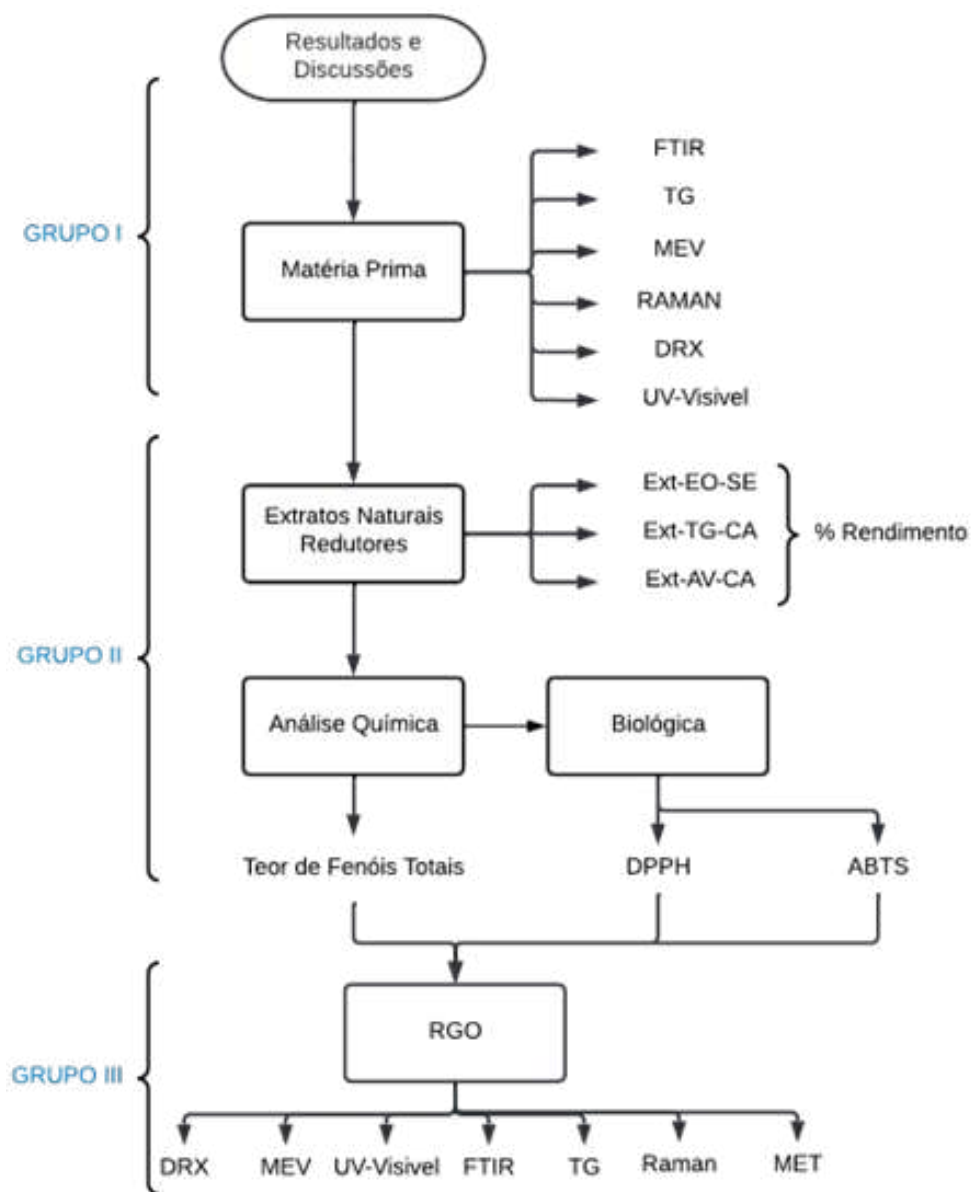


Figura 33 – Fluxograma dos resultados e discussões apresentados nos próximos tópicos.

## 4.1 ENSAIOS APLICADOS AO GRUPO I: MATÉRIAS PRIMAS

Este capítulo da pesquisa refere-se aos resultados obtidos para a matéria prima dos resíduos da biomassa da região amazônica. As amostras foram submetidas as técnicas de caracterização para classifica-las antes da produção dos extratos naturais redutores e, consecutivamente, antes de produzir os rGOs. As amostras utilizadas nas técnicas foram as sementes de açaí (*Euterpe oleracea*), casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e casca de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*).

### 4.1.1 FTIR

A análise FTIR foi realizada para obter informações sobre os grupos funcionais presentes nas amostras de resíduos da biomassa amazônica. Os espectros obtidos para as amostras estão apresentados na Figura 34.

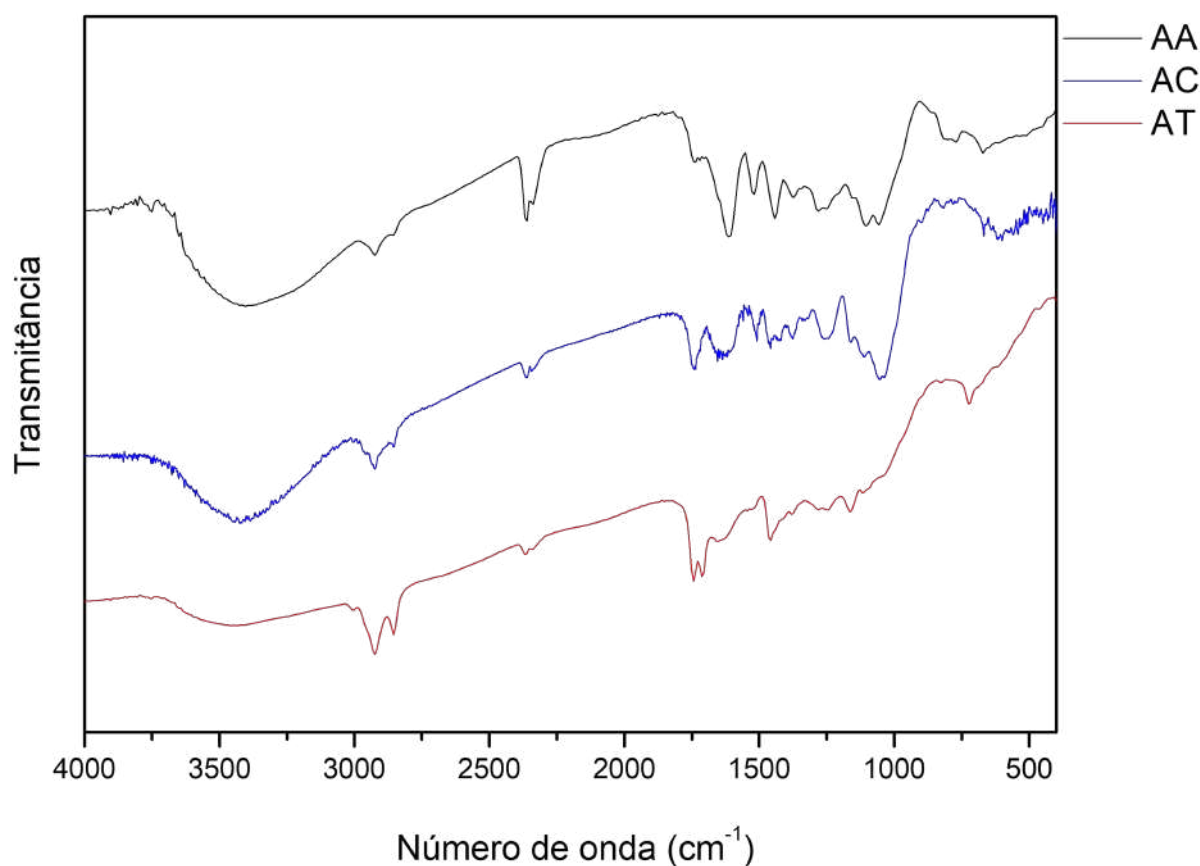


Figura 34 – Espectros obtidos para os resíduos da biomassa amazônica.

As bandas dos grupos funcionais presentes na superfície das amostras são características de ligações O-H de fenol ou (-COOH) ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e ligações de éter. A banda larga entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada aos modos de estiramento da ligação -OH, devido à presença de água adsorvida em sua superfície. Além disso, os grupos hidroxila são definidos pelo modo de flexão entre 1640-1620  $\text{cm}^{-1}$  e 1404

$cm^{-1}$ . As bandas em 2927 e 2852  $cm^{-1}$  correspondem, respectivamente, aos estiramentos antissimétrico e simétrico dos grupamentos -CH<sub>2</sub>. De forma mais detalhada a Tabela 7 apresenta os dados observados em cada banda dos espectros de FTIR dos resíduos da biomassa.

Tabela 7 – Banda dos espectros FTIR observados para os resíduos da biomassa amazônica.

Banda ( $cm^{-1}$ )	Descrição
3434	Modo de estiramento da ligação -OH devido à presença de água adsorvida em sua superfície (ligação OH)
2930	Modo de alongamento antissimétrico do grupo -CH <sub>2</sub> (ligação C-H)
2853	Modo de alongamento simétrico do grupo -CH <sub>2</sub> (ligação C-H)
1463	Estiramento assimétrico carboxilato e anel aromático
1384	Deformação C-H
1421	Anel aromático ou estiramento vibracional da ligação C-C
1112	Estiramento assimétrico C-O-C, O-C-C, C-O de éster, éter, fenol
1053	Estiramento da ligação de glicosídeo (C-O-C) em celulose e hemicelulose
798	Deformação CH fora do plano de anel aromático

#### 4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os resíduos da biomassa foram submetidos ao ensaio de DRX e estão apresentados na Figura 35. Os difratogramas para as três amostras apresentaram características bem semelhantes umas das outras.

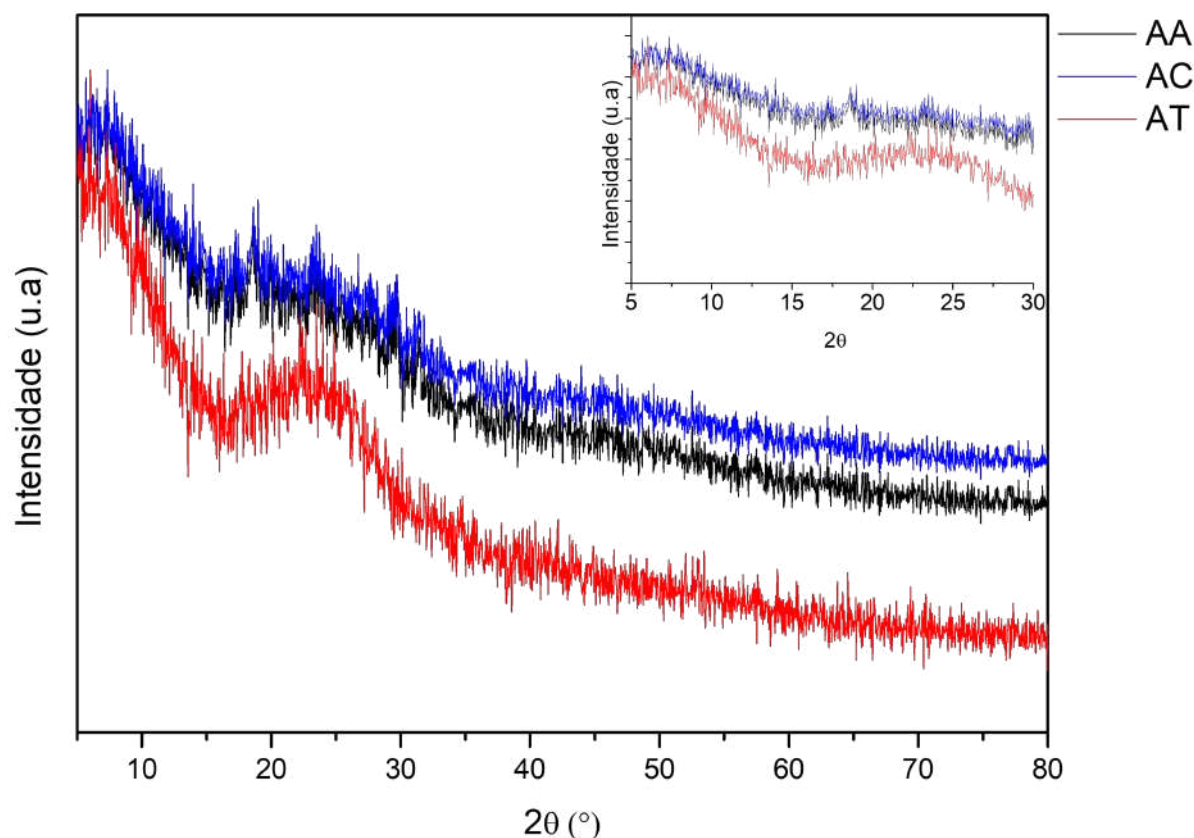


Figura 35 – Difratograma obtido para as matérias primas dos resíduos da biomassa amazônica.

As reflexões observadas nos difratogramas das amostras das biomassas de açaí e cupuaçu, AA e AC, foram bem próximas e este fato pode estar relacionado pela característica das amostras apresentarem teor de ácidos graxos menores que o de tucumã (AT).

Ao longo do difratograma verifica-se um comportamento predominantemente amorfo, pois para todas as amostras apresentam apenas a presença do halo amorfo na região de, aproximadamente,  $2\theta = 26^\circ$  e um possível pico na amostra de tucumã na região de  $2\theta = 24^\circ$ . Essa característica é referente a contribuição de planos cristalográficos de estrutura cristalina da celulose sobrepostos na reflexão alargada de estrutura não cristalina, característico de material amorfo (hemicelulose e lignina) (231).

### 4.1.3 Raman

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada na caracterização de estruturas de materiais de carbono, porque é uma técnica capaz de fornecer informações sobre o ordenamento dos átomos de carbono e ligações químicas em um determinado material. Os espectros obtidos para as amostras de resíduos da biomassa amazônica estão apresentados na Figura 36.

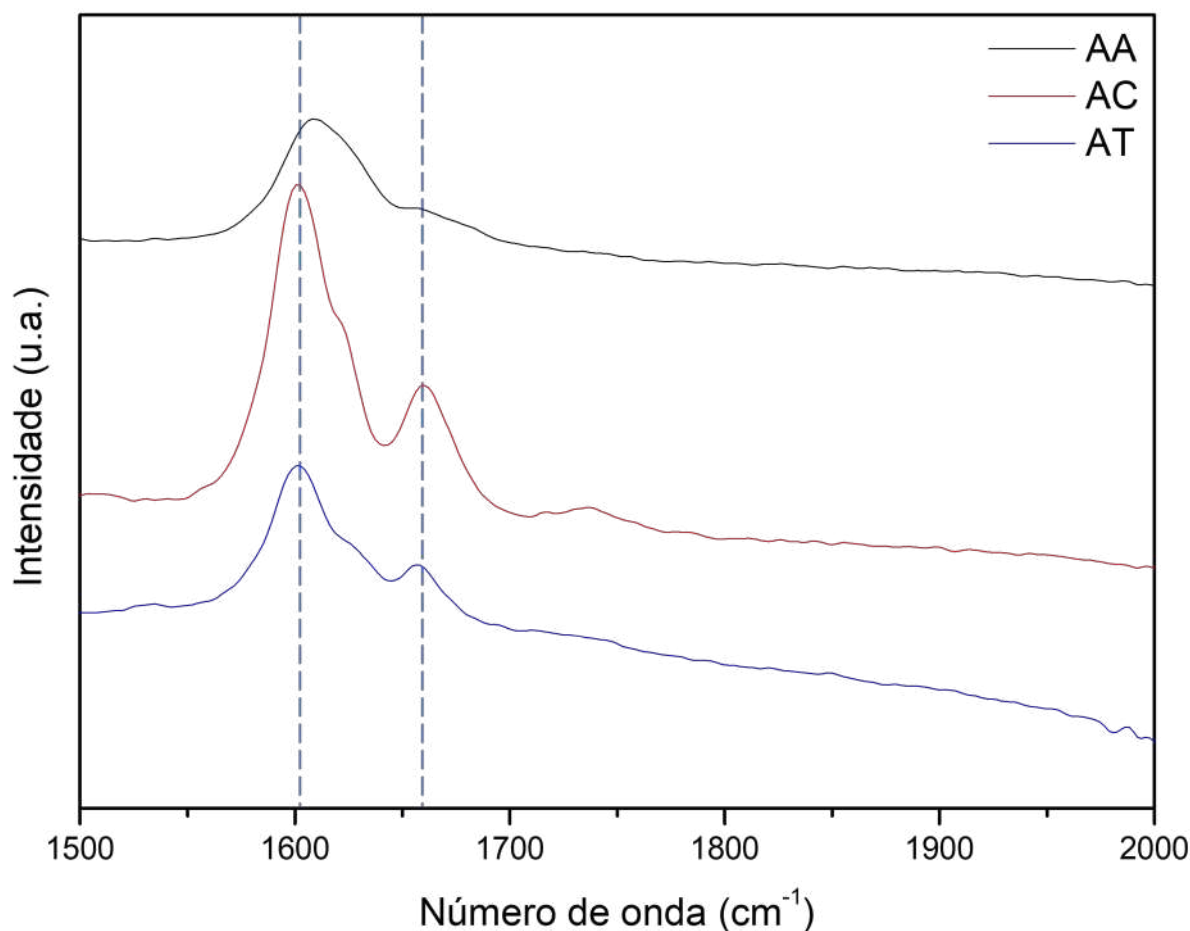


Figura 36 – Espectroscopia Raman aplicada nos resíduos da biomassa amazônica com ênfase nas bandas D e G.

Os espectros de materiais carbonáceos apresentam, como principal característica, duas bandas, denominadas G e D, que podem ficar entre as regiões de 1000 a 1800  $cm^{-1}$ , que são típicas de hidrocarbonetos aromáticos. Os espectros Raman obtidos para os resíduos da biomassa apresentaram as duas bandas principais. A banda do tipo G que foi encontrada em 1660  $cm^{-1}$ , enquanto a banda do tipo D ocorreu em 1600  $cm^{-1}$ , aproximadamente. Entretanto, quando se trata de materiais lignocelulósicos é possível utilizar a espectroscopia Raman para analisar as outras bandas principais. A Figura 37 apresenta o espectro com uma maior amplitude de varredura para exemplificar as outras ligações presentes na estrutura da biomassa.

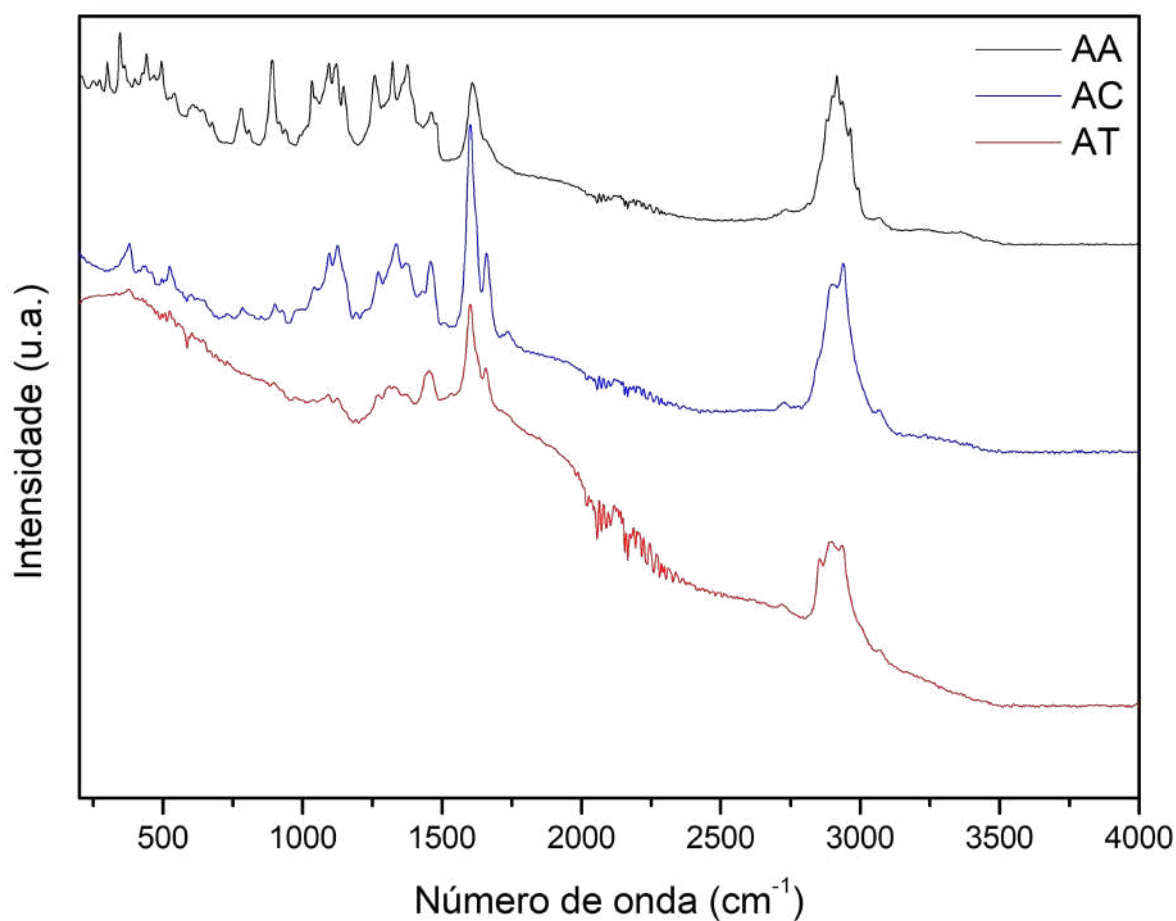


Figura 37 – Microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG 250, da FEI.

De acordo com a literatura, a espectroscopia Raman quando aplicada para materiais lignocelulósicos pode complementar e corroborar com as bandas obtidas no espectro de FTIR. Além disso, as vibrações, estiramentos e movimentos dos grupos funcionais podem ser melhor visualizadas na espectroscopia Raman (232).

Em muitas bandas encontradas nos espectros dos resíduos da biomassa correspondem as ligações duplas de carbono, ligações de carbono, oxigênio e anéis aromáticos. A Tabela 8 apresenta a região da banda obtida no espectro de Raman e qual a ligação que está relacionada a esta banda.

Tabela 8 – Região da banda de vibração do espectro Raman com os respectivos constituintes da biomassa e a que está atribuído.

Banda vibracional (cm <sup>-1</sup> )	Constituinte da biomassa	Atribuição
337	Lignina	Deformação do anel aromático e torção OH



Banda vibracional (cm <sup>-1</sup> )	Constituinte da biomassa	Atribuição
344	Celulose	Estiramento de átomos fortes ligações de CCC, CO e CCO
381	Celulose	Estiramento de átomos fortes, ligações de CCC, CO e CCO
437	Celulose	Estiramento de átomos fortes, ligações de CCC e CCO
521	Polissacarídeos não celulósicos	CCO
531	Lignina	Deformação esquelética de grupos aromáticos
780	Lignina	Estiramento CO e vibrações esqueléticas aromáticas da lignina
897	Celulose	CH, estiramento da ligação CC
1033	Lignina	CH <sub>3</sub> , vibrações esqueléticas aromáticas, vibrações metóxi
1095	Celulose	Estiramento de ligações CC e CO; COC, glicosídico
1121	Celulose	Estiramento CC e CO; COC, glicosídico
1147	Lignina	Vibrações de lignina metóxi; ligações CH aromáticas
1256	Lignina	Estiramento CO
1331	Lignina e Celulose	Estiramento alifático OH e flexões HCC e HCO
1373	Polissacarídeos não celulósicos	CH <sub>2</sub> , HCC, HCO, COH
1372–1383	Lignina	Estiramento fenólico OH
1461	Celulose	Movimento tipo tesoura das ligações CH <sub>2</sub>
1475	Celulose	Flexões HCH e HOC; Movimento tipo tesoura das ligações CH <sub>2</sub>
1605	Lignina	Vibrações esqueléticas aromáticas da lignina
1656	Lignina	Ligações duplas de carbono C=C; e presença de ligações de álcool coniferílico e álcool sinapílico
1659	$\beta$ -pireno	Estiramento da ligação C=C
1745	Pectina	Estiramento da ligação C=O
2853	Celulose	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>

<b>Banda vibracional (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Constituinte da biomassa</b>	<b>Atribuição</b>
2917	Polissacarídeos não celulósicos	Estiramento CH
2933	Polissacarídeos não celulósicos	Estiramento CH
2939	Lignina	Estiramento assimétrico CH e -OCH <sub>3</sub>
2943	Celulose	Estiramento CH e CH <sub>2</sub>
2963	Celulose	Estiramento CH e CH <sub>2</sub>
3062	Lignina	Estiramento CH e CH <sub>2</sub>

#### 4.1.4 TGA

As amostras dos resíduos da biomassa foram submetidas a TGA e através das curvas de TG e sua derivada (DTG), para verificar a resistência e o comportamento térmico de cada amostra. Os resultados obtidos para cada amostra estão apresentados na Figura 38, sendo o item (a) a TG da amostra do resíduo da semente de açaí, o item (b) a TG da amostra do resíduo da casca de cupuaçu e o item (c) o resíduo da casca de tucumã.

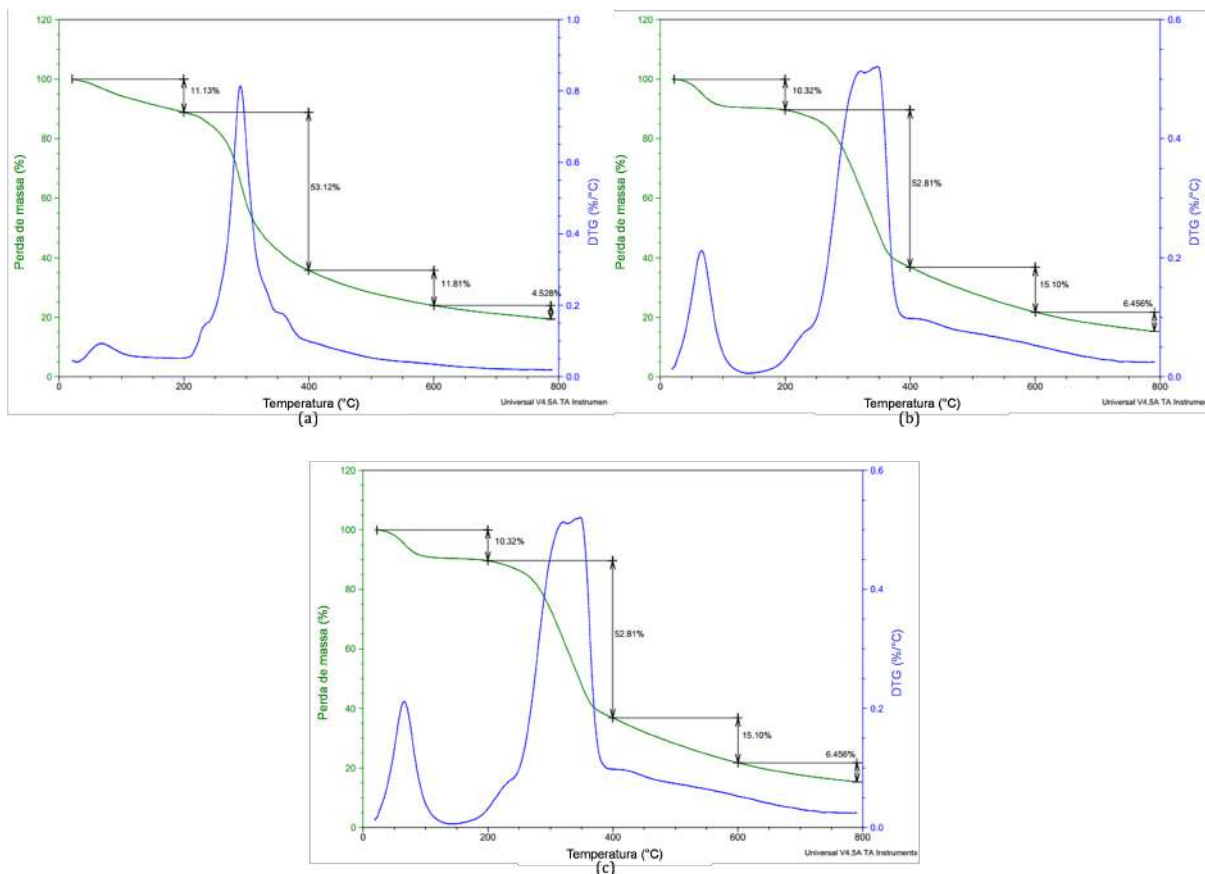


Figura 38 – Resultados obtidos na análise termogravimétrica para os resíduos da biomassa amazônica sendo eles (a) AA - amostra da semente de açaí, (b) amostra da casca de cupuaçu e (c) amostra da casca de tucumã.

Consolidando os resultados obtidos nos gráficos para os três resíduos da biomassa, têm-se a Tabela 9 no qual apresenta a porcentagem de perda de massa para as três amostras. Foi definido 4 estágios de análise de degradação térmica. O primeiro estágio consiste no intervalo de 25 a 200 °C. O segundo estágio consiste no intervalo de 201 a 400 °C. O terceiro estágio consiste no intervalo de 401 a 600 °C. Por fim, o quarto estágio consiste no intervalo de 601 a 800 °C.

Tabela 9 – Porcentagem da perda de massa na análise térmica dos resíduos da biomassa em quatro estágios.

Amostra	1º Estágio (%)	2º Estágio (%)	3º Estágio (%)	4º Estágio (%)
AA	11,13	53,12	11,81	4,526
AC	10,33	52,81	15,10	6,456
AT	10,21	50,63	11,23	4,386

*\*Dados em porcentagem*

As degradações térmicas de acordo com os estágios analisados correspondem a:

- 1º Estágio – perda de água presente nas amostras;

- 2º Estágio – perda de celulose e hemicelulose das matérias primas naturais;
- 3º Estágio – perda de lignina presente nas amostras;
- 4º Estágio – as cinzas de degradação térmica que ocorre nas amostras.

Analisando os resultados obtidos para as três amostras têm-se que a amostra que apresentou a maior resistência térmica e os melhores resultados foi o resíduo da casca de tucumã. Em todos os estágios apresentou menor taxa de perda de massa. Estes resultados obtidos para a casca de tucumã corroboram com os dados encontrados na literatura (233).

Como biomassas possuem hemicelulose, celulose e lignina em sua composição, o processo da pirólise da biomassa depende da forma de degradação desses três componentes, além da composição dos extrativos e das cinzas. Com isso, pode ser possível a previsão da distribuição dos produtos da pirólise de acordo com a proporção de cada componente na biomassa utilizada como matéria-prima (234).

#### 4.1.5 Morfologia do resíduo da biomassa

A morfologia e característica dos resíduos da biomassa foram analisados por meio de MO e MEV. As imagens obtidas das amostras estão apresentadas nas Figura 39, Figura 40 e Figura 41. A figura apresenta as amostras como recebidas, in natura, e pelas imagens obtidas no MO e MEV.

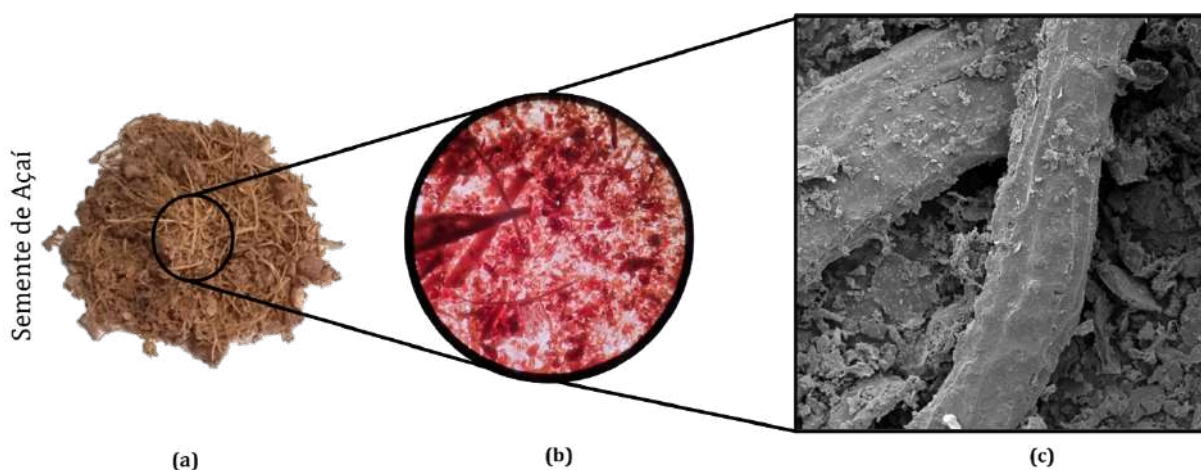


Figura 39 – Morfologia do resíduo da biomassa de açai (a) amostra in natura, (b) amostra analisada pelo MO com magnificação de 40x e (c) imagem obtida no MEV com magnificação de 500x.

A morfologia obtida para o resíduo da biomassa apresenta as características da semente do açaí. As fibras que ficam no entorno da semente podem ser vistas nas três condições analisadas. A figura que representa a amostra como recebida, Figura 39.a, tem-se um número bem maior das fibras e dos grãos oriundos da trituração das amostras. Na imagem obtida pelo MO e MEV consegue-se observar as características das partículas trituradas em torno das fibras que protegem a semente de açaí. E a Figura 40 apresentara a morfologia da amostra da casca de cupuaçu.

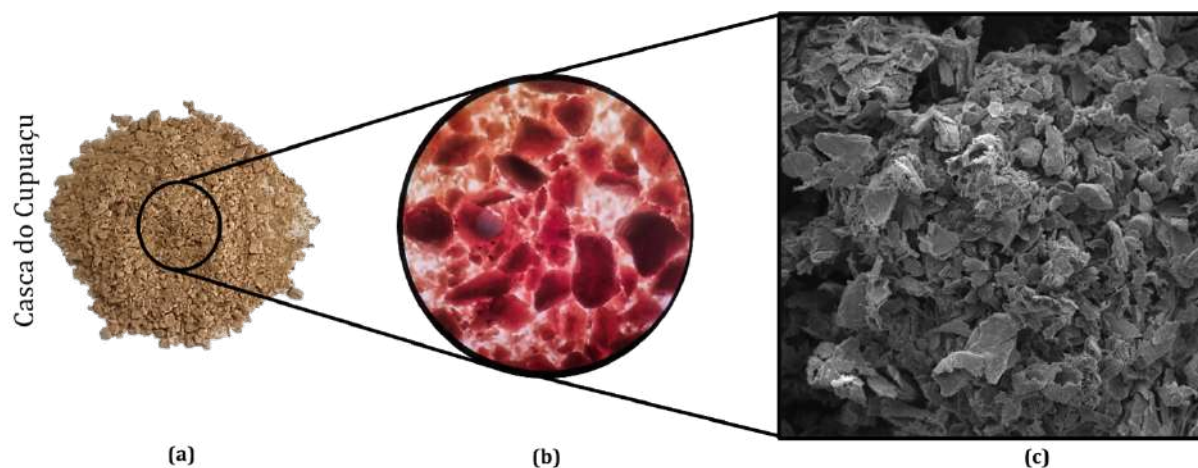


Figura 40 – Morfologia do resíduo da biomassa de cupuaçu (a) amostra in natura, (b) amostra analisada pelo MO com magnificação de 40x e (c) imagem obtida no MEV com magnificação de 500x.

A morfologia para a amostra obtida para o resíduo da biomassa de cupuaçu aparenta os grãos mais soltos e quase isentos de fibras. Essa característica era esperada devido a estrutura da casca do cupuaçu ser bem seca. As três condições analisadas conseguem definir que as partículas eram desaglomeradas e com os tamanhos de partículas aproximados. A Figura 41 apresenta a morfologia da amostra da casca de tucumã.

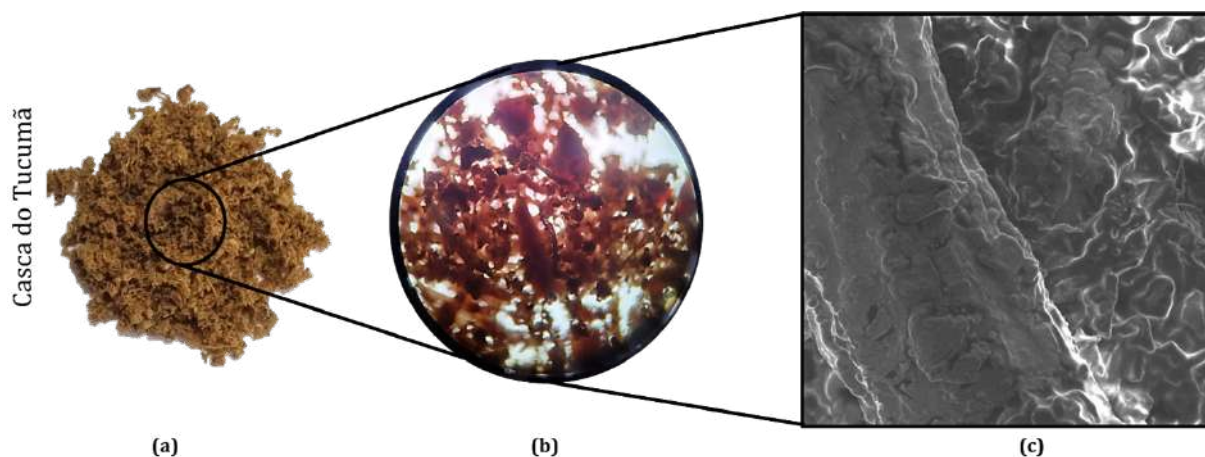


Figura 41 – Morfologia do resíduo da biomassa de tucumã (a) amostra in natura, (b) amostra analisada pelo MO com magnificação de 40x e (c) imagem obtida no MEV com magnificação de 500x.

A morfologia do resíduo da biomassa do tucumã apresenta uma característica mais úmida e com algumas fibras. Essas características eram esperadas devido o tucumã ser uma fruta com alto teor de gordura e as suas fibras são oriundas da polpa que é uma fruta fibrosa. A amostra de tucumã por ter esta característica gordurosa, apresentou uma resistência e dificuldade para realizar o recobrimento. Este fato resultou na dificuldade de capturar imagens no MEV, devido o carregamento nas imagens.

Portanto, notou-se que a característica dos resíduos da biomassa amazônica apresenta comportamentos bem distintos uns dos outros. Onde a amostra de casca de cupuaçu apresenta uma característica solta e particulada, enquanto que a amostra produzida com tucumã apresenta uma característica mais oleosa e a amostra de açaí mais fibrosa que as demais. Estas características serão analisadas para verificar se estas diferenças influenciam nos resultados dos próximos itens.

## 4.2 ENSAIOS APLICADOS AO GRUPO II: EXTRATOS NATURAIS REDUTORES

Os extratos naturais redutores foram produzidos com as sementes de açaí, casca do cupuaçu e casca de tucumã com as variações de tempo e proporção de solvente para verificar dentre as três frutas a que apresenta maior teor de fenóis. As amostras foram nomeadas e definidas de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 – Dados das amostras como identificação por número, fruta que representa, condição de tempo e proporção de solvente.

Amostra	Nome	Condição	
		Tempo (min)	Solvente (etanol:água)
1	Açaí	30	90:10
2	Cupuaçu	30	90:10
3	Tucumã	30	90:10
4	Açaí	30	60:40
5	Cupuaçu	30	60:40
6	Tucumã	30	60:40
7	Açaí	30	70:30
8	Cupuaçu	30	70:30
9	Tucumã	30	70:30
10	Açaí	20	60:40
11	Cupuaçu	20	60:40
12	Tucumã	20	60:40
13	Açaí	20	70:30
14	Cupuaçu	20	70:30
15	Tucumã	20	70:30
16	Açaí	20	90:10
17	Cupuaçu	20	90:10
18	Tucumã	20	90:10
19	Açaí	40	60:40
20	Cupuaçu	40	60:40
21	Tucumã	40	60:40
22	Açaí	40	70:30
23	Cupuaçu	40	70:30
24	Tucumã	40	70:30
25	Açaí	40	90:10
26	Cupuaçu	40	90:10
27	Tucumã	40	90:10

#### 4.2.1 Rendimento dos extratos

Os 27 extratos naturais foram produzidos todos com a mesma quantidade em massa e após o processo de redução do extrato foi analisado a quantidade de rendimento de cada amostra. Afim de verificar em cada condição qual amostra apresentaria a maior quantidade de rendimento. Os dados foram aplicados na Equação 3.1 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados obtidos para os rendimentos dos extratos naturais.

Amostra	Nome	Condição	Rendimento (%)
1	Açaí	30'/90:10	6,73
2	Cupuaçu	30'/90:10	6,76
3	Tucumã	30'/90:10	8,13
4	Açaí	30'/60:40	9,26
5	Cupuaçu	30'/60:40	7,01
6	Tucumã	30'/60:40	12,58
7	Açaí	30'/70:30	7,32
8	Cupuaçu	30'/70:30	5,62
9	Tucumã	30'/70:30	13,23
10	Açaí	20'/60:40	7,42
11	Cupuaçu	20'/60:40	7,87
12	Tucumã	20'/60:40	13,90
13	Açaí	20'/70:30	9,45
14	Cupuaçu	20'/70:30	4,38
15	Tucumã	20'/70:30	15,35
16	Açaí	20'/90:10	7,36
17	Cupuaçu	20'/90:10	3,57
18	Tucumã	20'/90:10	8,00
19	Açaí	40'/60:40	8,34
20	Cupuaçu	40'/60:40	7,30
21	Tucumã	40'/60:40	15,95
22	Açaí	40'/70:30	9,06
23	Cupuaçu	40'/70:30	6,27
24	Tucumã	40'/70:30	12,89
25	Açaí	40'/90:10	6,95
26	Cupuaçu	40'/90:10	4,10
27	Tucumã	40'/90:10	6,38

De acordo com os dados obtidos, observa-se que os extratos que apresentaram maior rendimento em quase todas as condições, seja de proporção de solvente ou tempo de extração, foram os extratos produzidos com resíduos da biomassa de tucumã. Isso é, dentre os 27 extratos naturais, 6 apresentaram um rendimento superior a 10%. E desses 6, todos correspondem a fruta de tucumã.

Uma das possibilidades desse extrato ter apresentado sempre a maior quantidade de rendimento é devido a quantidade de matéria orgânica no resíduo, e conforme estudado anteriormente, essa fruta apresenta uma alta quantidade de óleos graxos (193). Esse fato pode está correlacionado a estrutura da fruta, que em seu endocarpo apresenta uma quantidade de aproximadamente 40% de oleosidade (197). De igual modo, para os extratos que apresentaram os menores rendimentos, isto é, os extratos produzidos com açaí e cupuaçu, também são justificados por essa interação matéria solvente (235).

Outro fator que justifica a razão dos maiores rendimentos do extrato natural de



tucumã é o fato da interação entre o resíduo da biomassa com o solvente (236, 172). A proporção do solvente e o tempo no ultrassom interferem diretamente no rendimento dos extratos (237). De maneira semelhante, o artigo realizado por Oliveira et al., 2023, apresenta que a extração com etanol-água para a casca de tucumã foi de aproximadamente 8,29%.

## 4.2.2 Análise das atividades antioxidantes dos extratos

O interesse da comunidade acadêmica para as análises de fenóis totais dos extratos naturais envolve as possíveis aplicações cosméticas e farmacológicas (180). Em muitos estudos, têm-se notado aplicações e utilizações do resíduo da biomassa para estes fins (238). Além disso, em alguns estudos nota-se melhores atividades antioxidantes para os resíduos da biomassa do que a própria polpa do fruto (187).

Foram aplicadas três metodologias para determinação da capacidade antioxidante pois elas podem estar sujeitas a interferências, por isso sobreleva-se a utilização de duas ou mais técnicas, visto que nenhum ensaio utilizado isoladamente para determinar a capacidade antioxidante irá refletir exatamente a “capacidade antioxidante total” de uma amostra (239).

Entre os métodos de quantificação dos compostos fenólicos, o método espectrofotométrico é uma das técnicas mais comumente empregadas devido à capacidade de absorção na região ultravioleta. Portanto, as três análises aplicadas para verificar as atividades antioxidantes das amostras foram técnicas espectrofotométricas.

### 4.2.2.1 Teor de Fenóis totais

A primeira característica que pode ser notada na análise de teor de fenóis totais é pela mudança de coloração das amostras de extratos naturais. O extrato natural, quando entra em reação com o reagente apresenta uma mudança de coloração azul-escuro. Uma das características prévias é que quanto mais intensa for a cor azul, maior é a atividade antioxidante daquela amostra. Tal fato acontece devido à polaridade das substâncias fenólicas presentes nos extratos, e esta diferença na polaridade pode estar relacionada à presença de hidroxilas, cadeias carbônicas mais curtas, entre outras. A Figura 42 apresenta os poços com todas as amostras analisadas com as respectivas mudanças de coloração, e a cor mais intensa ao rodapé dos poços corresponde a amostra controle.



Figura 42 – Determinação de fenólicos totais pelo método de FolinCiocalteau.

Os resultados obtidos de fenóis totais das amostras analisadas, estão apresentados na Figura 43. Observa-se que as amostras apresentaram uma ampla variação da quantidade de fenólicos por matéria prima e por condição analisada, onde os valores variaram de 20 até 336 mgEAG.

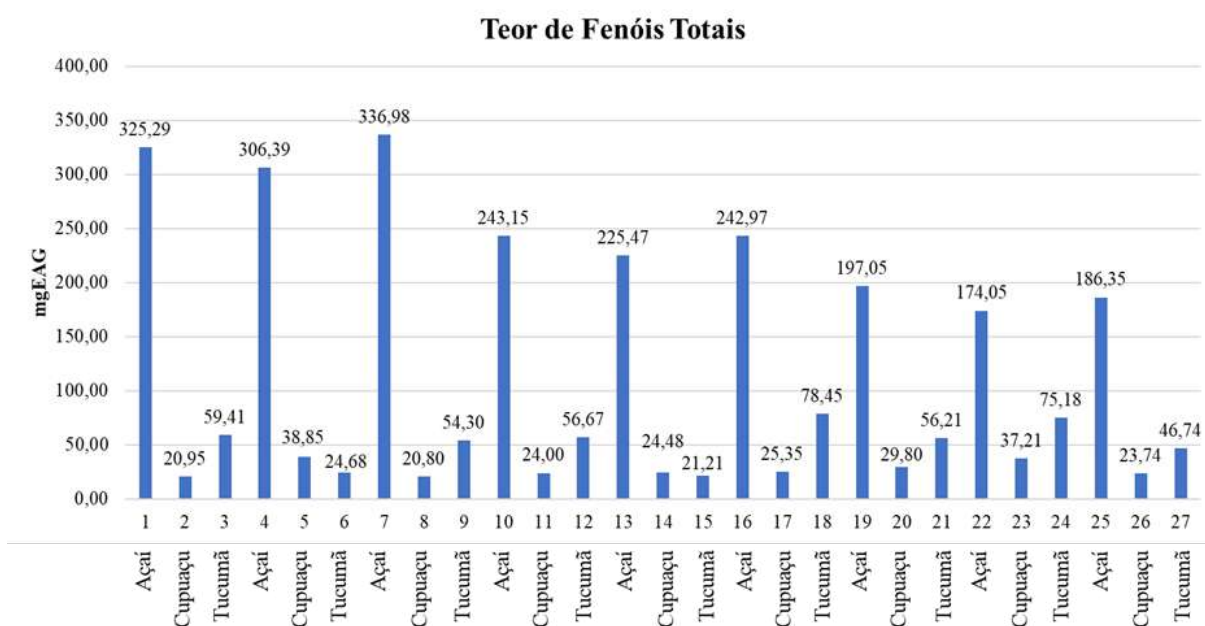


Figura 43 – Resultados obtidos para a análise de FT.

As espécies que apresentaram maiores percentuais de fenólicos totais foram: os resíduos da semente de açai, para todos os casos. Estes altos valores de compostos fenólicos

na semente de açaí, gera um atrativo para este resíduo. Visto que na região amazônica este material é descartado em toneladas na natureza e possibilita uma reutilização para aproveitamento na indústria farmacêutica e cosmética (240). De acordo com Morton et al.(241), os fenólicos estão envolvidos na formação de lignina, polímero presente na parede celular de plantas, fato que explica sua abundância em sementes e cascas de frutas, bem como em caules e folhas de vegetais.

As matérias primas que apresentaram os resultados mais baixos de fenólicos, para quase todos os casos foram os resíduos da casca de cupuaçu e resíduos da casca de tucumã. Estes resultados dos fenólicos totais foi similar ao encontrado por Yamaguchi et al.(42) no qual encontrou valores de 229,26 mgEAG para as sementes de açaí e 29,26 mgEAG para as cascas de tucumã. Os valores obtidos para a casca do cupuaçu, foram valores semelhantes ao encontrado por Costa et al.(242).

#### 4.2.2.2 Capacidade antioxidante

Os extratos produzidos com diferentes resíduos de frutas da região amazônica apresentaram atividade antioxidante frente aos radicais DPPH e ABTS. Essa técnica espectrométrica é similar à do teor de fenóis totais, onde o extrato natural quando em contato com as soluções de DPPH e ABTS apresentam a mudança de coloração. Onde a coloração das amostras muda da cor de púrpura a amarelo pálido para solução de DPPH (243). Enquanto que para a análise de ABTS as amostras apresentam a mudança de coloração de verde-escura para verde-clara (244). A Figura 44 apresenta os poços com todas as amostras analisadas com as respectivas mudanças de coloração, e a cor mais intensa ao rodapé dos poços corresponde a amostra controle.

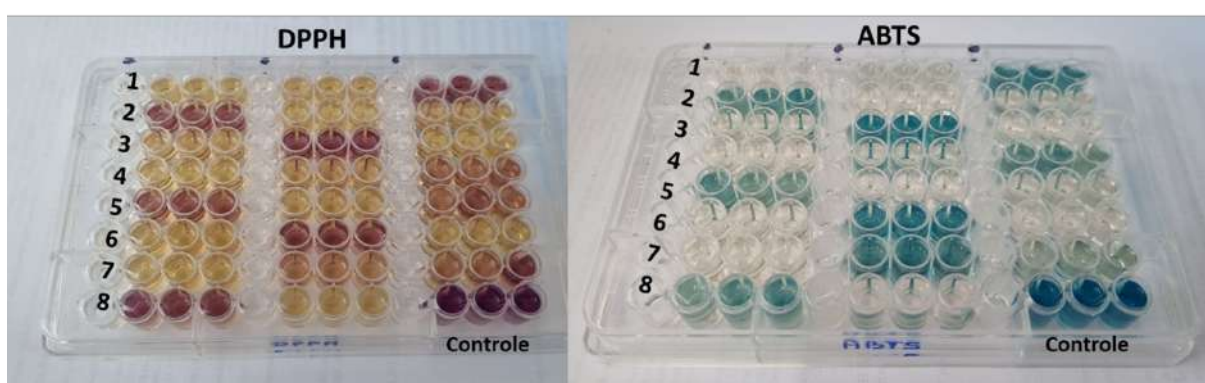


Figura 44 – Análise da atividade antioxidante para as soluções de DPPH e ABTS.

A forma de apresentação dos resultados de ABTS e DPPH pode ser apresentada de diversas maneiras, porém a mais comum dela é por meio da concentração inibitória ou equivalente mínima do antioxidante para sequestrar 50% dos radicais iniciais ( $IC_{50}$ ). Isso é, o  $IC_{50}$  corresponde a quantidade de antioxidante necessária para diminuir a concentração de DPPH ou ABTS inicial pela metade (245).

Os resultados obtidos para estas duas análises estão apresentados em forma de comparativo na Figura 45. Os resultados mais significativos foram encontrados no teste de captura do radical ABTS, e dentre eles a casca de cupuaçu apresentou os melhores resultados.

Estes resultados são similares ao encontrado na literatura, na qual observou-se o potencial antioxidante tanto para a casca quanto para as sementes de cupuaçu (175). Enquanto, nesta análise, o açaí apresentou os valores mais baixos, porém os dados corroboram com os resultados encontrados na literatura (42).

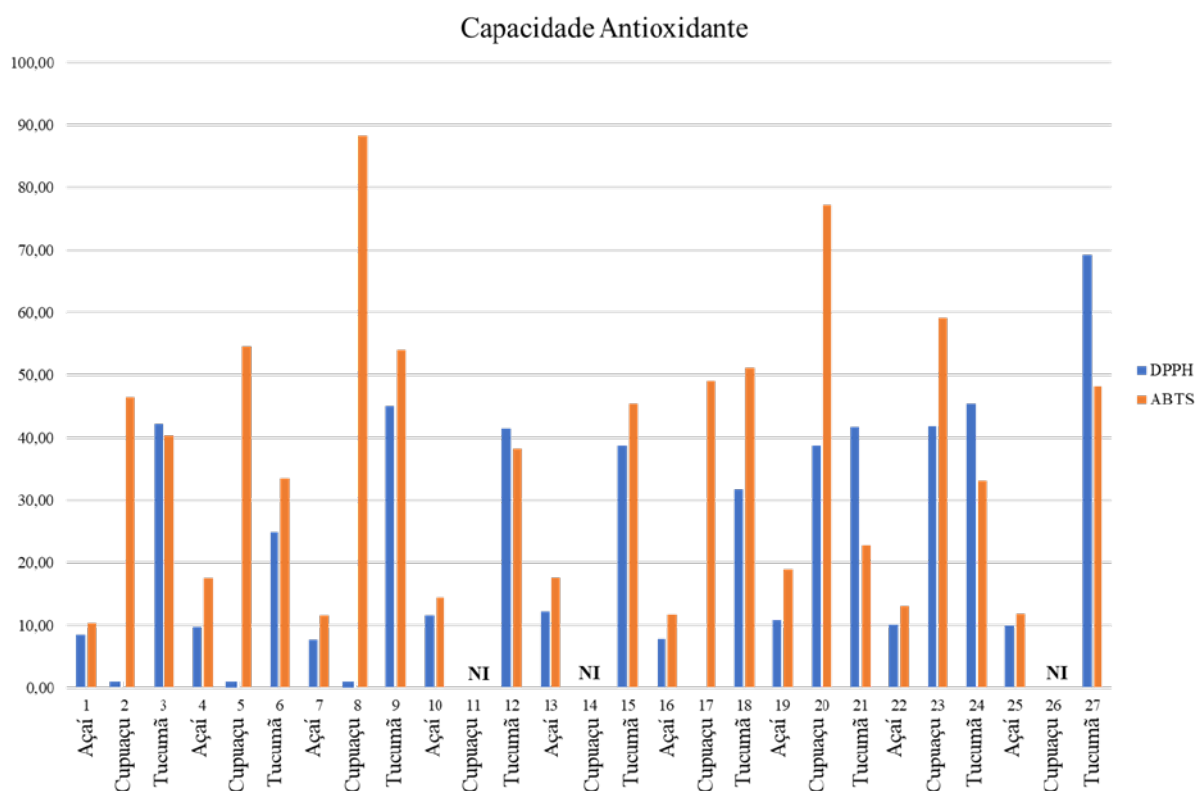


Figura 45 – Resultados obtidos para as análises do sequestro dos radicais ABTS e DPPH nos extratos naturais.

A análise de DPPH apresentou os resultados mais favoráveis para os extratos naturais realizados com a casca de tucumã, onde para todas as condições de produção do extrato, seja de tempo no ultrassom ou na fração do solvente, obteve-se os melhores resultados. Esses valores estão de acordo com a literatura (246).

Notou-se que em cada análise um resíduo da biomassa apresentou valores mais característicos. Para a análise de fenóis totais encontrou-se valores mais altos para o açaí, enquanto que para a análise de ABTS e DPPH houve uma variação entre as amostras de tucumã e cupuaçu.

Vale relembrar que essas diferenças são esperadas uma vez que existe a variabilidade das condições de extração do material, localização do material vegetal e até mesmo a

estação do ano podem, em conjunto, ter uma influência significativa no conteúdo fenólico total e na atividade antioxidante das sementes de açaí (45).

Os resultados consolidados para as três análises estão apresentados na Tabela 12. Para os resultados individuais e absolutos de cada análise, têm-se aqueles apresentados no ANEXO B.

Tabela 12 – Resultados consolidados das atividades antioxidantes dos extratos naturais redutores.

Cód.	Ref	Condição	100 µg/ml	DPPH CI 50 µg/ml		ABTS CI 50 µg/ml		Teor de Fenóis Totais µg eq Ac Gálico/mL	
				Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Ext- EO-S	Açaí	30'/90:10	1	8,49	0,09	10,30	0,19	325,3	13,7
Ext- TG-C	Cupuaçu	30'/90:10	2	NI	NI	46,48	1,16	21,0	6,5
Ext- AV-C	Tucumã	30'/90:10	3	42,19	1,87	40,29	0,10	59,4	2,0
Ext- EO-S	Açaí	30'/60:40	4	9,76	0,17	17,45	5,56	306,39	19,32
Ext- TG-C	Cupuaçu	30'/60:40	5	NI	NI	54,59	0,23	38,85	2,82
Ext- AV-C	Tucumã	30'/60:40	6	24,73	0,14	33,36	0,93	24,68	0,14
Ext- EO-S	Açaí	30'/70:30	7	7,51	0,13	11,58	0,09	336,98	4,33
Ext- TG-C	Cupuaçu	30'/70:30	8	NI	NI	88,27	5,05	20,80	0,95
Ext- AV-C	Tucumã	30'/70:30	9	44,88	2,33	53,99	1,33	54,30	5,43
Ext- EO-S	Açaí	20'/60:40	10	11,57	0,24	14,31	0,11	243,15	9,81
Ext- TG-C	Cupuaçu	20'/60:40	11	NI	NI	NI	NI	24,00	0,66
Ext- AV-C	Tucumã	20'/60:40	12	41,38	0,28	38,27	0,43	56,67	1,09
Ext- EO-S	Açaí	20'/70:30	13	12,13	0,32	17,64	0,05	225,47	9,39
Ext- TG-C	Cupuaçu	20'/70:30	14	NI	NI	NI	NI	24,48	1,53
Ext- AV-C	Tucumã	20'/70:30	15	38,75	1,02	45,39	0,44	21,21	1,91
Ext- EO-S	Açaí	20'/90:10	16	7,68	0,14	11,72	0,09	242,97	5,80
Ext- TG-C	Cupuaçu	20'/90:10	17	NI	NI	49,11	1,82	25,35	4,97
Ext- AV-C	Tucumã	20'/90:10	18	31,66	2,95	51,18	0,46	78,45	5,94
Ext- EO-S	Açaí	40'/60:40	19	10,86	0,12	19,01	0,47	197,05	18,98
Ext- TG-C	Cupuaçu	40'/60:40	20	38,75	1,02	77,24	1,81	29,80	1,27
Ext- AV-C	Tucumã	40'/60:40	21	41,67	1,40	22,68	0,56	56,21	4,02
Ext- EO-S	Açaí	40'/70:30	22	10,09	0,62	12,97	0,27	174,05	15,70
Ext- TG-C	Cupuaçu	40'/70:30	23	41,75	0,64	59,17	1,65	37,21	1,41
Ext- AV-C	Tucumã	40'/70:30	24	45,39	3,57	33,10	0,13	75,18	5,75
Ext- EO-S	Açaí	40'/90:10	25	10,00	0,16	11,76	0,15	186,35	6,39
Ext- TG-C	Cupuaçu	40'/90:10	26	NI	NI	NI	NI	23,74	6,99
Ext- AV-C	Tucumã	40'/90:10	27	69,22	2,15	48,22	2,11	46,74	1,00

### 4.3 ENSAIOS APLICADOS AO GRUPO III: GO E RGO

Os extratos naturais foram adicionados ao GO na concentração de 0,5mg/mL, foram colocados na centrífuga. Após o processo de centrifugação era possível verificar a mudança de coloração das amostras e, conforme citado em algumas literaturas, essa característica pode ser correlacionada a possível redução do GO (35, 101, 247).

A Figura 46 apresenta algumas dessas amostras que apresentaram mudança de coloração logo após o processo de centrifugação. A amostra da esquerda é a amostra controle, produzida com ácido ascórbico sintético, e a amostra da direita é amostra produzida com resíduo de cupuaçu na proporção de etanol-água de 60:40 e com o tempo de extração de 20 min.

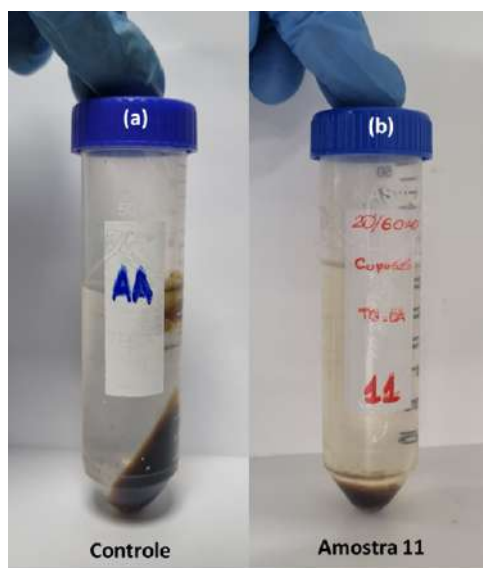


Figura 46 – Amostras após o processo de centrifugação apresentando mudança de coloração e sedimentando ao fundo do tubo falcon (a) amostra controle produzida com Ácido Ascórbico e (b) amostra produzida com extrato natural de cupuaçu.

As reduções foram aplicadas em todos os extratos para todas as condições e foram selecionadas 10 amostras de rGO para caracterizações minuciosas. As amostras selecionadas para as caracterizações foram as amostras com a concentração de solvente etanol-água na fração de 70:30, com as variações de tempo de 20, 30 e 40 min de extração no ultrassom. Os resultados obtidos para cada técnica estão apresentados nos itens a seguir.

Os resultados das técnicas de caracterizações dos rGOs serão apresentados por tempos de extração e com as nomenclaturas apresentadas conforme os dados da Tabela 13.

Tabela 13 – Descrição das amostras e seus tempos de reação

20 (min)	30 (min)	40 (min)	Descrição
AA	AA	AA	Amostra de Açai
AC	AC	AC	Amostra de Cupuaçu
AT	AT	AT	Amostra de Tucumã
	AAA		Amostra de Ácido Ascórbico

### 4.3.1 FTIR

A análise de FTIR é uma técnica que permite analisar as bandas, as vibrações de estiramento dos grupos funcionais das amostras. O resultado obtido para a amostra de GO apresenta as bandas bem intensas e características Figura 47. Inicialmente nota-se a presença de uma banda larga entre 3000 até 3725  $cm^{-1}$ , referente à existência de água adsorvida entre as folhas de GO. Enquanto que as bandas na região de 1730 e 1720  $cm^{-1}$  refere-se a vibrações de estiramento de grupos carbonila e carboxila, características como ligações duplas de carbono e oxigênio (GHADIM et al, 2014; e PRUNA et al., 2013). Enquanto que em 1600  $cm^{-1}$ , observa-se outra banda, segundo PRUNA et al. (2013) e CHEN et al. (2013), essa banda é atribuída a vibrações de estiramento de grupos C=C, de domínios grafiticos não oxidados ou a grupos ésteres.

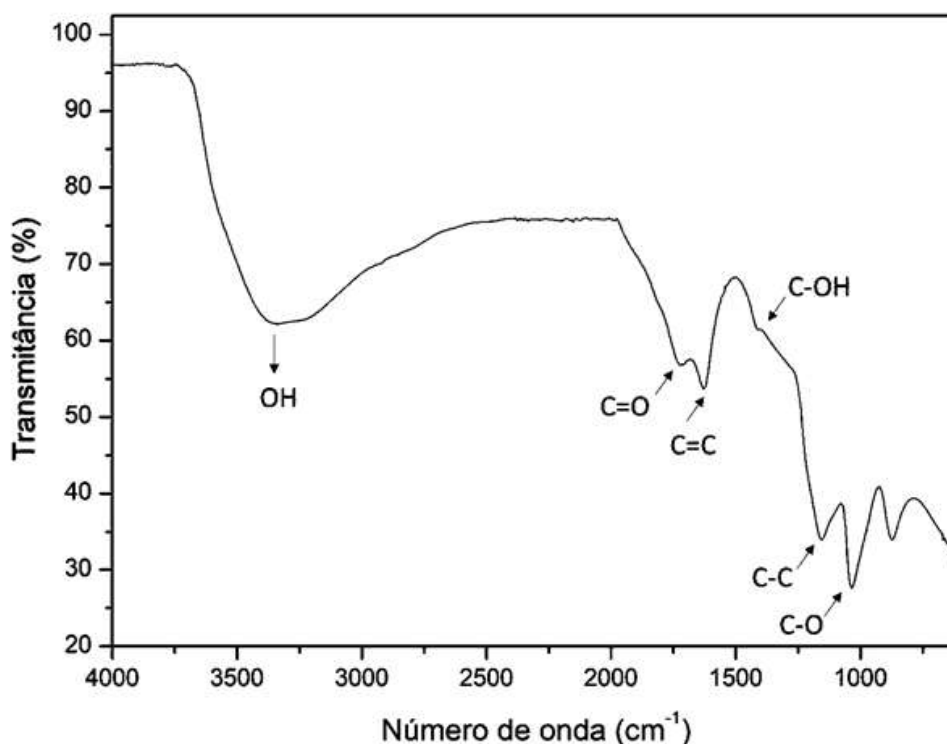


Figura 47 – Espectro de FTIR para o GO que será usado nessa pesquisa.

Quando aplicada essa técnica de FTIR para o rGO, há uma redução nas bandas e nos grupos vibracionais. A literatura cita que essa característica significa uma boa redução do GO, visto que a redução do GO envolve a remoção dos grupos oxigenados, gerando



a mudança nas propriedades vibracionais detectadas pelo FTIR (248, 249). O processo de oxidação foi confirmado pela presença das bandas de C = O e pelo decréscimo na intensidade das bandas O - O, a partir das ligações de OH - OH ou O - O - C, como observado em outros estudos (250). Justamente essas mudanças nas bandas do GO para o rGO que permitem definir se a redução foi efetiva ou não. A Figura 48 apresenta os resultados obtidos para as todas as amostras selecionadas para as caracterizações.

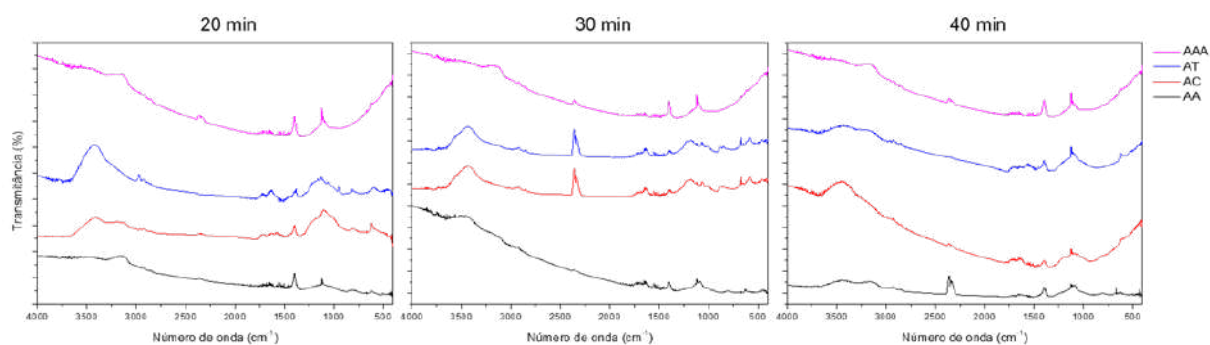


Figura 48 – Resultados obtidos com a técnica de FTIR para os rGOs produzidos com as frutas da região Amazônica.

Analisando os resultados obtidos para os rGOs produzidos nessa pesquisa, nota-se que as amostras de rGO produzido com as frutas da região amazônica apresentaram uma redução bem significativa nas bandas. Sabendo que a literatura considera como as melhores reduções de GO aquelas que apresentam uma redução nas bandas, têm-se que as amostras de rGO produzidas com o tempo de extração de 20 min foram as amostras de cupuaçu, seguida das amostras de açaí, ácido ascórbico e tucumã.

Enquanto que para o tempo de extração de 30 min, as amostras que apresentaram os melhores resultados para a técnica de FTIR foram as amostras produzidas com extratos de açaí e ácido ascórbico. Para o tempo de 40 min, as amostras que apresentaram as reduções das bandas características de rGO foram as amostras produzidas com extrato natural de cupuaçu, tucumã, açaí e ácido ascórbico.

Em todos os três tempos analisados tiveram amostras produzidas com extratos naturais de frutas da região amazônica que foram melhores que a amostra controle, caracterizando que os resíduos da biomassa podem ser utilizados como agentes redutores de GO.

Realizando a análise com base nos espectros obtidos, nota-se ainda a presença de uma banda larga na região de 3800 a 3000  $cm^{-1}$  correspondente ao grupo hidroxila. A característica de aparecer a banda na região de 2300  $cm^{-1}$  no espectro de FTIR para o rGO, é uma característica similar ao que foi encontrada para o rGO produzido com extrato de hibisco (*Hibiscus sabdariffa* L). A banda do espectro do rGO apresentou uma intensidade maior quando comparada com o GO (251). Essas bandas características na

região de  $2300\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações e alongamentos de estiramento assimétrico e simétrico de grupos  $CH^2$  e  $-CH$  (252).

Os espectros dos rGOs produzidos com frutas da região amazônica apresentaram as bandas características de carboxila,  $(C=O)$  nas regiões entre  $(1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1})$ , presentes principalmente em nas bordas da folha (253, 108). Para as regiões entre  $1260$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  podem ser classificadas como as vibrações e alongamentos dos álcoois e dos compostos fenólicos (254).

Em alguns espectros também foi possível verificar a vibração e o alongamento dos grupos epóxi, presentes na região entre  $1000$  a  $1280\text{ cm}^{-1}$ . A literatura cita também que as bandas referentes a região de  $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  são características das ligações duplas de carbono  $(C=C)$ . Esta banda pode ser explicada como resultado dos domínios  $sp^2$  da grafite não oxidado (255).

É possível perceber que em alguns casos dos espectros obtidos para o rGO as bandas apresentaram um ligeiro deslocamento, essa característica pode ser atribuída a redução parcial do GO e consequência de diferentes sistemas de reação e condições (68).

Para consolidar os dados obtidos nesta pesquisa e realizar uma comparação com os dados obtidos na literatura, têm-se a Tabela 14. Esses dados são resultados utilizando extratos naturais que apresentam reduções das bandas dos grupos funcionais de carbonila, epóxi, hidroxila e carboxílico.

Tabela 14 – Estudos de FTIR de rGO usando diferentes agentes redutores.

<b>Agentes redutores</b>	<b>-OH</b>	<b>C-O</b>	<b>C-OH</b>	<b>C=O</b>	<b>Referência</b>
Diferentes plantas	3310	1050	1217	1730	Kurt, Durmus e Sevgi(88)
Phoenix dactylifera	3400	1060	1400	1735	Ousaleh et al.(16) Ousaleh et al., 2020
Água de rosas	3408	1048	1359	1719	Haghighi e Tabrizi, 2013
Quitosana	3433	1052	1362	1734	Cobos et al.(15)
Extrato de Capsicum annum	3348	1148	1069	NI	Hashmi et al.(105)
Figo	3300	1011	NI	1728	Ansari e Siddiqui(106)
Tamarindo	3420	1150	1380	1720	Akbarzadeh et al.(256)
Pomelo	3410	1050	1380	1725	Panicker e Sahu(257)
Apenas GO	3340	1030	1400	1730	Presente Trabalho
Açaí (Euterpe oleracea)	3400	1050	1330	1450	Presente Trabalho
Cupuaçu (Theobroma grandiflorum)	3400	1100	NI	1450	Presente Trabalho
Tucumã (Astrocaryum aculeatum)	3300	1000	1400	1450	Presente Trabalho
Ácido ascórbico	3150	1100	1330	1450	Presente Trabalho

\*NI: Não identificado

Ressalta-se que nenhuma técnica isolada permite definir ou distinguir se houve a redução ou não de GO para rGO. Portanto as informações obtidas pelo FTIR precisam ser complementadas com mais informações fornecidas por outros instrumentos para identificar a modificação da superfície e a redução efetiva do GO. Portanto, os resultados obtidos em cada técnica permitem analisar o melhor extrato para reduzir o GO.

### 4.3.2 Espectroscopia no intervalo do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

As amostras de GO e rGO foram submetidas a análise de UV-VIS para verificar o comportamento das bandas de absorção das amostras. Os espectros obtidos para as análises estão apresentados na Figura 49.

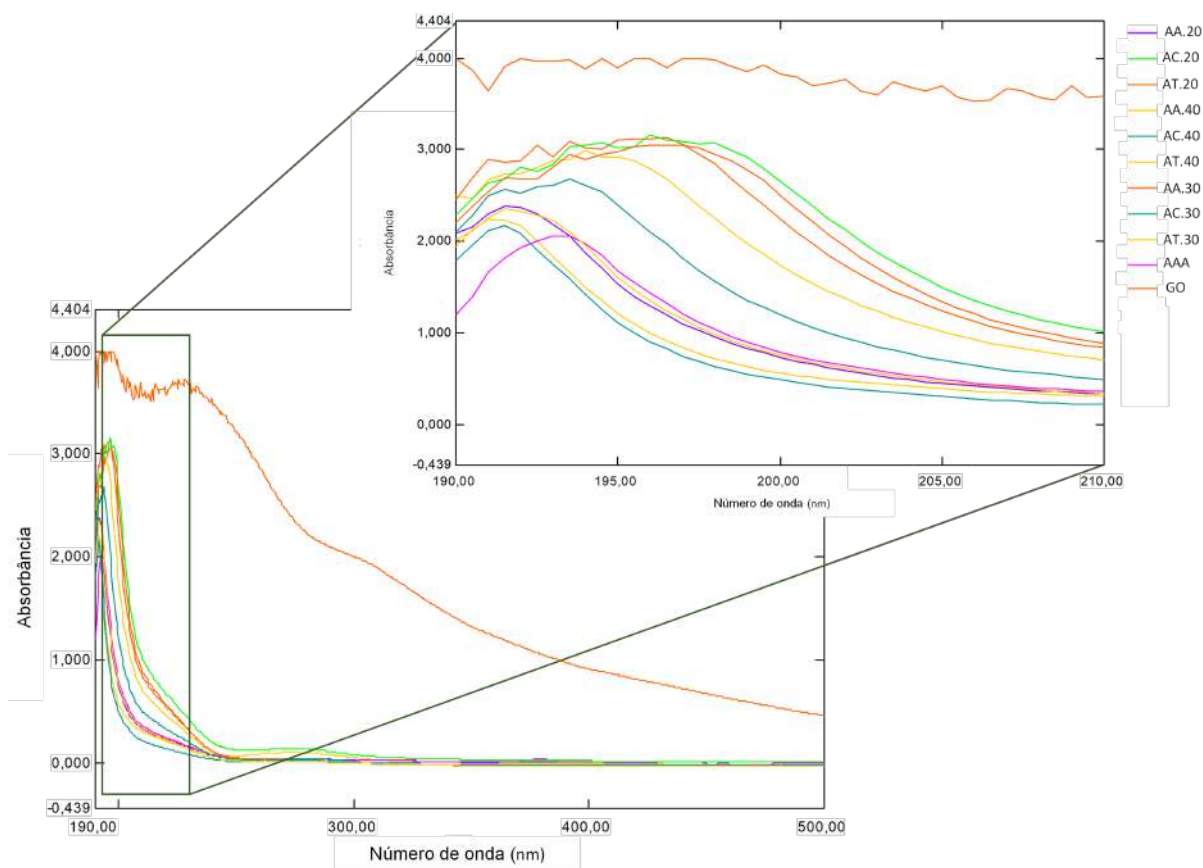


Figura 49 – Espectros de UV-vis obtidos para as amostras de GO e rGO produzidos com extratos naturais de frutas da região Amazônia.

Os espectros de absorção UV-VIS do GO e rGOs obtidos em diferentes extratos naturais de redução corroboram com os resultados de FTIR. É possível verificar que os rGOs apresentam basicamente apenas uma banda de absorção, enquanto que o GO apresenta quase 3 bandas de absorção.

A literatura cita que o pico de absorção do GO em 230 nm é devido à transição  $\pi - \pi^*$  dentro da ligação C=C aromática, enquanto que o halo em aproximadamente 300 nm, correspondente à transição  $\pi - \pi^*$ , é devido à presença de grupos contendo oxigênio, ou seja, as ligações C=O (85, 28, 101).

Após a redução, os picos de absorção foram encontrados entre 190 nm e um possível halo em 230 nm. Essas características são relatadas na literatura e de acordo com os dados obtidos essas reduções tanto na intensidade quanto nas bandas correspondem a redução do GO (83, 28, 85, 100). Visto que as ligações correspondentes a 300 nm no espectro correspondem as ligações de C=O e também à restauração da hibridização  $sp^2$  (100).

Portanto, é possível afirmar que, de acordo com a técnica de UV-VIS, as reduções foram efetivas, pois todos os rGO apresentaram essa redução nas bandas de absorção e a região de 300 desapareceu comprovando que os grupos oxigenados foram removidos (258, 85). Pode-se considerar que não houve diferença significativa nos espectros obtidos entre as amostras produzidas com extratos naturais produzidos com frutas da região amazônica e nem com o ácido ascórbico sintético. Por isso, pode-se dizer que todas as amostras apresentaram as reduções esperadas.

### 4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma obtido para a amostra de GO está apresentado na Figura 50. A partir dos resultados, pode-se observar o surgimento de pico cristalográfico no ângulo de difração  $2\theta$  em aproximadamente  $10^\circ$  para o GO, correspondendo ao plano (001) característico da amostra (259, 251). A literatura apresenta que o plano característico da grafite é o (002), enquanto que para o GO o plano característico é o (001) (260, 125, 251). Os dados encontrados pelos autores são similares aos dados encontrados nessa pesquisa.

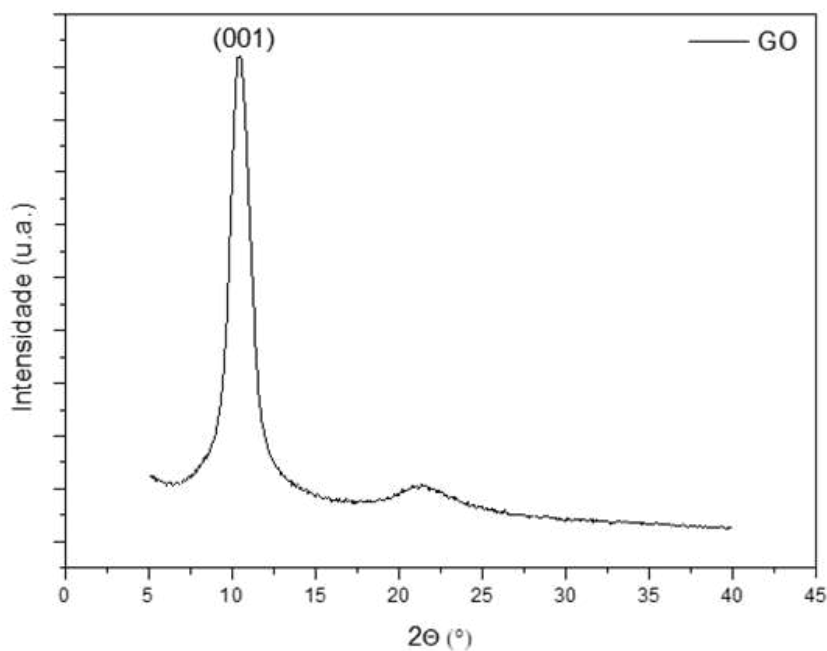


Figura 50 – Difratograma obtido para amostra de GO.

Um das características destacadas pela literatura é justamente a mudança dos dados obtidos em cada uma das análises (14, 15). Outras características são: a mudança do pico  $2\theta$  para a grafite, GO e rGO e consecutivamente a mudança do espaçamento entre as camadas de grafeno. A Figura 51 apresenta os resultados obtidos nos rGOs produzidos nesta pesquisa. Vale-se ressaltar que os picos identificados com uma estrela no difratograma são oriundos do substrato de silício. Os difratogramas obtidos para todas as amostras, A1 até a A28 estão apresentados no ANEXO D. Bem como os difratogramas realizados para o substrato de silício e a fita para comprovar que os picos indicados na Figura 51 são oriundos desses porta-amostras.

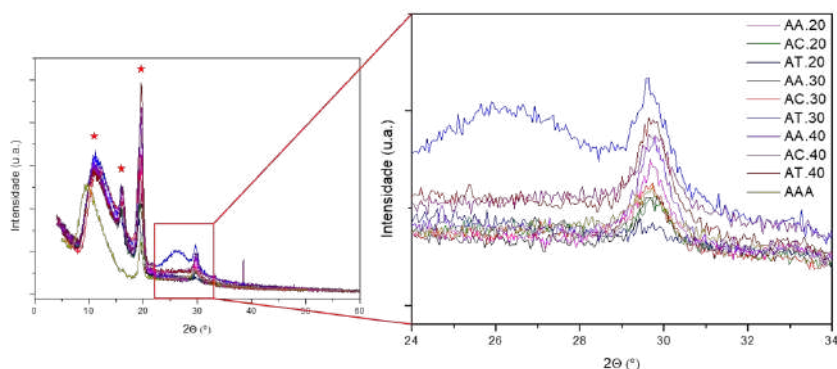


Figura 51 – Difratogramas obtidos para os RGOs.

A intensidade dos picos de DRX são diferentes pois o GO apresenta o número bem maior de grupos funcionais de oxigênio e quando passa para o processo de redução esses grupos funcionais são retirados e, consecutivamente, os picos apresentam a redução. Além disso, a redução dos picos está relacionada também a diferença da distância interplanar das duas amostras (261, 15). Realizando uma comparação com os dados obtidos nos difratogramas desta pesquisa com os dados da literatura, têm-se a Tabela 15.

Tabela 15 – Avaliação do espaçamento entre camadas de GO e rGO usando vários redutores.

Agente redutor	$2\theta$ (GO)	$d$ (GO) [nm]	$2\theta$ (rGO)	$d$ (rGO) [nm]	Referência
Fitoextrato	9,75°	0,91	25,00°	0,36	Thakur e Karak(262)
Extrato de raiz de cenoura	11,20°	0,79	23,96°	-	Kuila et al.(68)
Tanino	9,70°	0,90	26,30°	0,34	Lei et al.(263)
Extrato de chá	9,60°	0,92	24,60°	0,34	Wang, Shi e Yin(35)
L-cisteína	11,30°	0,78	26,20°	0,37	Chen, Li e Guo(264)
Extrato de Hibisco	10,40°	0,85	25,00°	0,36	Chu, Lee e Tai(251)
Ácido Cafeico	10,02°	0,88	24,79°	0,36	Bo et al.(109)
Capsicum annum	10,60°	0,84	26,10°	0,34	Hashmi et al.(105)
Artemisia vulgaris	9,81°	0,91	26,68°	0,34	Chettri et al.(95)
Açaí	10,41°	0,98	19,58°	0,343	Presente Trabalho
Cupuaçu	-	-	19,62°	0,349	Presente Trabalho
Tucumã	-	-	19,32°	0,348	Presente Trabalho
Ácido Ascórbico	-	-	19,45°	0,346	Presente Trabalho

Ainda de acordo com os resultados obtidos nos difratogramas, avaliou-se de forma quantitativa as propriedades estruturais do GO e dos rGOs produzidos nessa pesquisa. Para mensurar os dados como distância interplanar ( $d$ ) utilizou-se a Lei de Bragg (Equação 4.1), bem como para determinar o tamanho de cristalito ( $L_C$ ) aplicou-se a equação de Scherrer (Equação 4.2) adotando-se como unidade radianos para o valor da largura à meia altura ( $\beta$ ). Também se avaliou o número aproximado de camadas ( $n$ ) que constitui o GO por

meio da equação (Equação 4.3) (265). Os dados utilizados nas equações foram obtidos com o auxílio dos softwares X Pert Highscore e OriginPro 8.5.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (4.1)$$

$$L_C = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

$$L_C = (n - 1)d \quad (4.3)$$

Os dados foram calculados e estão apresentados na Tabela 16. Pode-se observar que o GO apresentou uma distância interplanar de 0,98 nm enquanto as amostras de rGO produzido com as frutas da região amazônica foram de aproximadamente 0,36 nm. Este fato está relacionado diretamente com as reduções do GO, no qual os grupos funcionais de hidroxilas e oxigenados são removidos após o processo de redução (85). A remoção desses grupos funcionais contendo oxigênio corrobora com os espectros de FTIR obtidos para as amostras de rGO.

Tabela 16 – Resultados obtidos para as amostras produzidas nessa pesquisa GO e rGOs.

<b>rGO</b>	<b><math>2\theta</math> (°)</b>	<b>Distância Interplanar (<math>d</math>) [nm]</b>	<b>Tamanho de Cristalito (<math>L_C</math>) [nm]</b>	<b>Número de Camadas (<math>n</math>)</b>
GO	10,417	0,985	7,710	6
AA.20 min	19,588	0,343	1,537	2
AC.20 min	19,597	0,342	1,358	2
AT.20 min	19,322	0,348	1,578	2
AA.30 min	19,712	0,348	1,499	2
AC.30 min	19,628	0,349	1,461	2
AT.30 min	19,625	0,525	1,807	4
AA.40 min	19,649	0,351	1,646	3
AC.40 min	19,713	0,358	1,649	3
AT.40 min	19,614	0,342	1,496	4
AAA	19,459	0,346	1,711	3



Os tamanhos de cristalito obtidos para as amostras de rGO variaram de 1,4 a 1,8 nm. Enquanto que as distâncias interplanares foram todas praticamente iguais em torno de 0,35 nm, com exceção da amostra AT.30, amostra produzida com extrato de natural de tucumã no tempo de 30 min, que apresentou uma distância interplanar de 0,525 nm, mas de acordo com a literatura esse valor corresponde a efetivas reduções de GO. Realizando as análises dos difratogramas para cada tempo analisado, têm-se a Figura 52. Os picos identificados com uma estrela no difratograma são oriundos do substrato de silício.

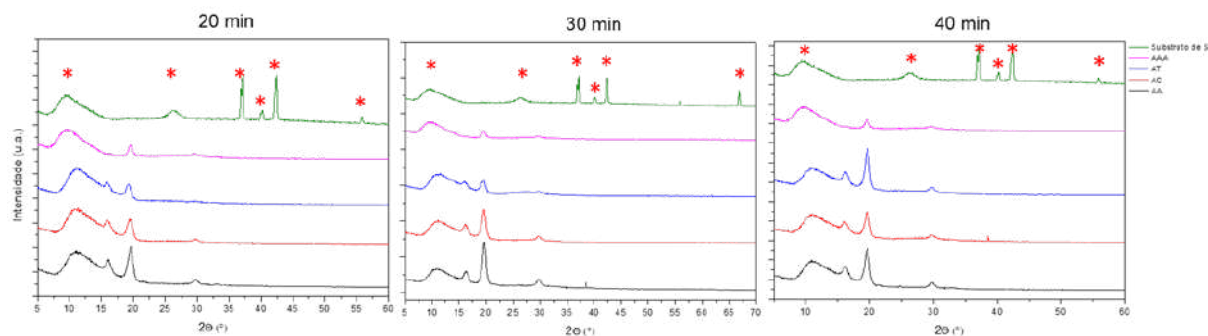


Figura 52 – Difratogramas para os rGOs que foram produzidos com as frutas da região amazônica.

Analisando os resultados obtidos de rGO com extratos naturais, as amostras que apresentaram os melhores resultados foram as amostras produzidas com o tempo de extração de 30 min, em especial para a amostra produzida com extrato natural de tucumã. Seguido da amostra controle produzida com ácido ascórbico e extrato natural de cupuaçu.

As amostras produzidas com o tempo de extração de 20 min também apresentaram resultados favoráveis para a redução do GO. No qual a amostra de tucumã foi, novamente, a amostra que apresentou menor intensidade do pico e com isso resultados mais favoráveis para o rGO.

Portanto considerando os fatos sobre a redução do GO, e analisando os difratogramas das amostras pode-se dizer que, para a técnica de DRX, a amostra que apresentou melhores resultados foi a amostra produzida com extrato natural de tucumã, seguida do extrato natural de cupuaçu e posteriormente o extrato de açaí.

#### 4.3.4 TGA

O resultado obtido para análise termogravimétrica do GO está apresentado na Figura 53. Os dados obtidos nesta pesquisa para o GO foram semelhantes aos resultados encontrados na literatura (260, 257, 256, 251, 248). A literatura apresenta análises em três regiões diferentes, onde a primeira perda de massa na região antes dos 100° C essa perda de massa é atribuída à remoção de água adsorvida (266, 262).

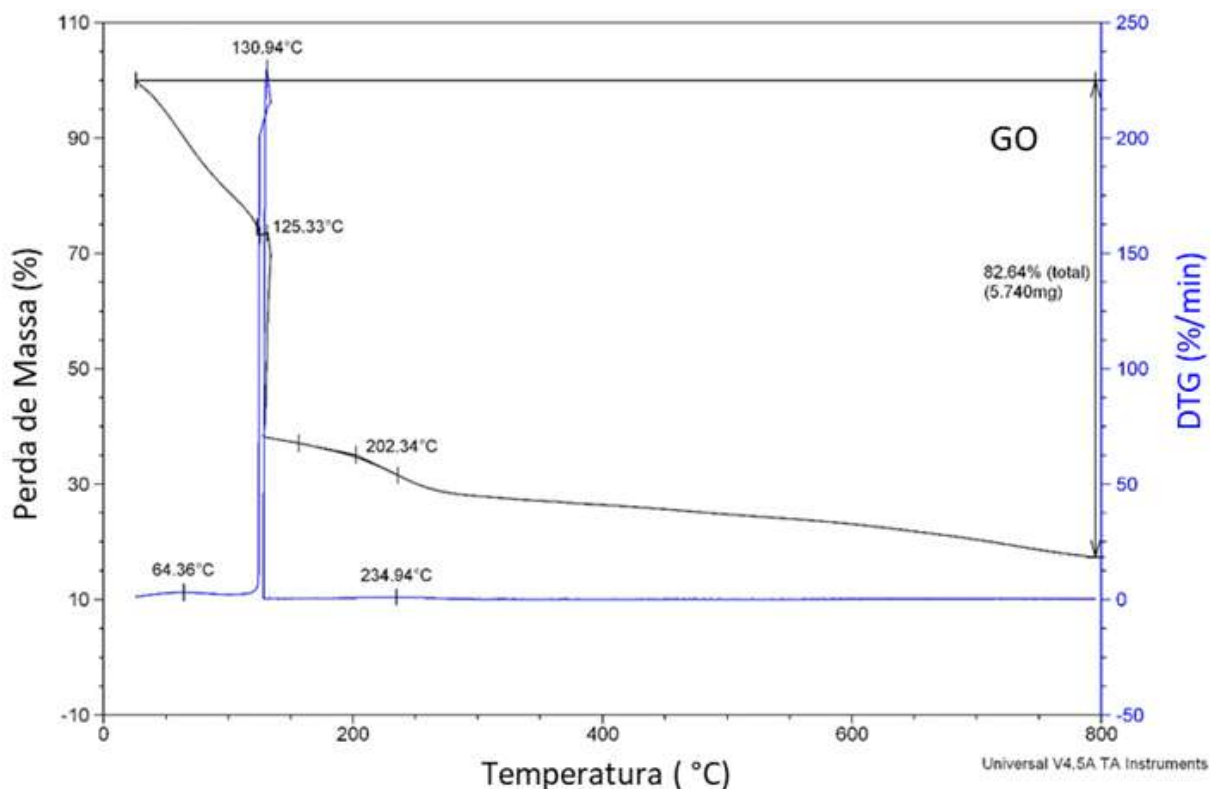


Figura 53 – Análise termogravimétrica das amostras de GO utilizado nessa pesquisa.

A segunda região com uma degradação bem intensa e abrupta em torno de 150 a 250 °C, essa perda de massa está relacionada a perda dos grupos funcionais hidroxila, epóxi, carboxila e moléculas de água residual. A terceira região (260–535 °C) é atribuída à perda dos grupos funcionais contendo oxigênio residual. Por fim, uma região, acima de 535 °C, que corresponde a perda de massa foi principalmente por causa da pirólise dos anéis aromáticos de carbono (248).

Os resultados obtidos para os rGOs estão apresentados na Figura 54. Notou-se que ao comparar os resultados obtidos com o GO e para as amostras de rGO, as amostras de rGO apresentaram uma estabilidade térmica maior que a amostra de GO. A perda de massa do GO é mais rápida e mais intensa, devido a densidade de defeitos presentes na amostra. Enquanto que o rGO apresenta um número menor na densidade de defeitos e por isso tem uma estabilidade térmica maior (259).

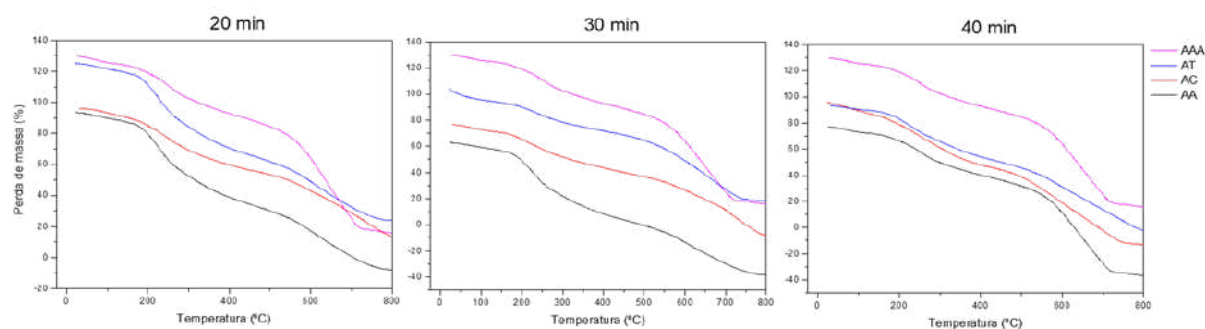


Figura 54 – Resultados obtidos de TG para os rGOs produzidos com as frutas da região Amazônica.

Os resultados dos rGOs produzidos com extratos naturais de açaí, cupuaçu e tucumã apresentaram comportamentos semelhantes. Todas as amostras apresentaram um comportamento de redução de aproximadamente 20% até a temperatura de 200 °C. Essa degradação corresponde à pirólise dos grupos funcionais oxigenados (-OH e COOH) e à evaporação da água adsorvida.

Enquanto a segunda região, entre 200 a 600 °C, ocorre uma redução de aproximadamente 40%. Nota-se que essa região apresenta uma resistência térmica maior quando comparada com as outras regiões. Isso ocorre devido a degradação térmica de grupos contendo oxigênio, nomeadamente carbonila, hidroxila e ácido carboxílico (CO, OH e COOH respectivamente).

A degradação completa do rGO ocorre de 600 a 800 °C. Os resultados de rGO obtidos nessa pesquisa corroboram com os dados da literatura. Onde nota-se que após 600 °C todas as amostras tiveram sua degradação efetiva (ABDOLMALEKI, ZARE e SAGHIRI, 2023; OZDEMIR et al., 2023).

No geral as amostras AA e AC produzidas com extratos redutores de açaí e cupuaçu, nas condições de 70:30 de solvente hidroalcolico nos três tempos analisados, foram as amostras que apresentaram comportamentos mais próximos da amostra controle produzida com ácido ascórbico. Enquanto que a amostra AT apresentou uma resistência maior a degradação térmica, onde não houve nenhuma redução abrupta de massa. Caracterizando que esta estabilidade térmica do rGO pode ser devido à grafitização e ao aumento das forças de van der Waals entre as camadas causadas pela eliminação de grupos funcionais de oxigênio (260).

#### 4.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta versátil para análise estrutural de materiais à base de carbono. É um método promissor para encontrar as mudanças na estrutura dos materiais de carbono durante o processo de oxidação e redução (221). Os espectros Raman fornecem duas bandas principais D e G para materiais à base de

carbono. Nos quais, as bandas D e G são encontradas nas regiões de  $1340$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

O espectro de Raman obtido para o GO está apresentado na Figura 55. As bandas características para o GO são bem evidentes, no qual nota-se as bandas D e G que são características dos domínios, respectivamente,  $sp^3$  e  $sp^2$  do carbono (87). A banda G do espectro está associada a carbono grafítico e é uma das bandas que identifica a estrutura do grafeno. A banda D, está associada a defeitos estruturais ou domínios grafíticos parcialmente desordenados (223, 79). A relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) permitem verificar a quantidade de desordem presente no material (267). Por meio do software Origin 2018 calculou-se a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), nota-se que a amostra de GO apresentou valor igual a 1,01 o que corresponde a redução no número de domínios  $sp^2$  (117).

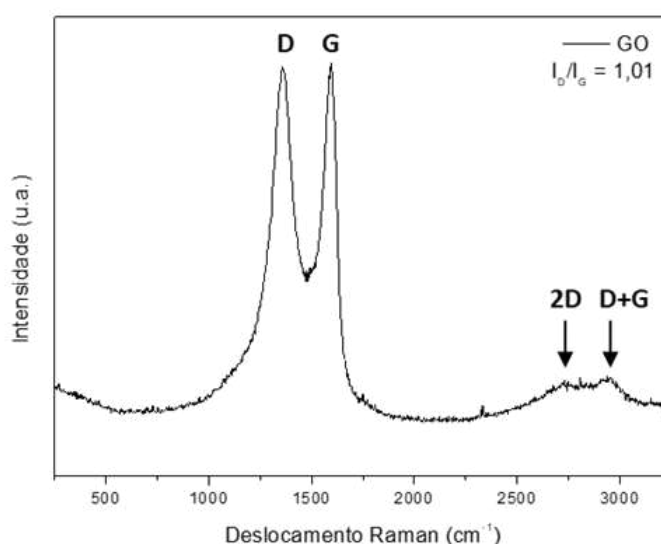


Figura 55 – Espectro de Raman do GO realizado para esta pesquisa.

Os resultados obtidos do GO estão semelhantes ao da literatura, no qual é possível perceber as bandas D em  $1300\text{ cm}^{-1}$  a banda G em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e até mesmo a 2D em aproximadamente  $2730\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao grau de empilhamento das folhas de GO. A banda 2D também foi encontrada na pesquisa realizada por Cobos et al.(15). Essa banda é um indicador para a ordem estrutural aromática do carbono nos materiais grafíticos, uma vez que o modo 2D é sensível à estrutura eletrônica no grafeno Zhan et al.(268). Enquanto que o surgimento da banda D+G ( $2947\text{ cm}^{-1}$ ) sugere a restauração ou presença da rede grafítica.

A técnica também foi aplicada para os rGOs produzidos com frutas da região amazônica e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 56. É possível verificar que as bandas principais, D e G, aparecem em todos os casos. Aplicando a mesma técnica para verificar o grau de defeitos na estrutura dos rGOs produzidos, foi calculada a razão entre as bandas  $I_D/I_G$  e estão apresentadas na mesma figura.

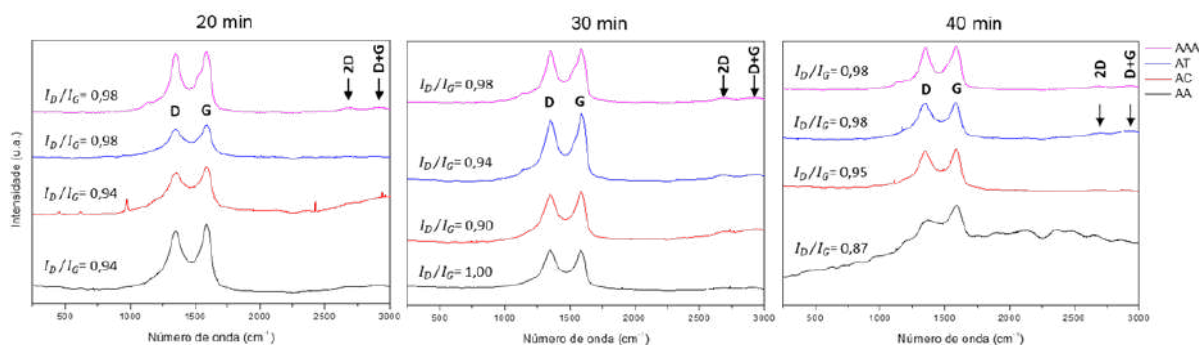


Figura 56 – Espectros de Raman para os rGOs produzidos com as frutas da região amazônica com as respectivas razões entre as bandas D e G.

No geral todas as amostras apresentaram resultados favoráveis para as reduções. Para o tempo de 20 min de extração, a amostra que apresentou o melhor resultado foi a amostra produzida com extrato natural de tucumã. Seguida da amostra controle e extrato natural produzido com extrato natural de açaí.

As amostras produzidas com o tempo de extração de 30 min que apresentaram os melhores resultados foram as amostras produzidas com extratos naturais de açaí, ácido ascórbico, tucumã e cupuaçu. Para o tempo de extração de 40 min, as amostras que apresentaram melhores resultados foram ácido ascórbico, tucumã, cupuaçu e açaí.

No que se refere a relação de intensidade D para G, os valores encontrados para todos os rGOs foram inferiores a 1 ( $I_D/I_G < 1$ ). Quando o valor desta razão é inferior a 1, significa menores defeitos nas estruturas grafitadas contendo as desordens causados nas bordas das folhas de carbono (269). Além disso, é considerado que rGO contém estados de ligações C-O aumentadas através do plano basal. A literatura apresenta resultados similares quando aplicados a rGO produzido com materiais naturais (125, 117).

A amostra produzida com extrato natural de cupuaçu com o tempo de 20 min apresentou algumas bandas além do padrão. Bem como, o espectro correspondente à amostra produzida com extrato de açaí com o tempo de 40 min. Tal característica para estes fatos pode ser justificada por causa das impurezas da matéria orgânica, visto que foi a única que apresentou este comportamento. Ainda que esse comportamento tenha ocorrido, foi calculada a relação entre as bandas  $I_D/I_G$  da amostra de açaí. Essa amostra foi a que apresentou a menor relação entre as bandas  $I_D/I_G$ , no valor de 0,88 o que, de acordo com a literatura ainda corresponde a uma redução efetiva do GO para o rGO (270). Consolidando os resultados obtidos nessa pesquisa e realizando uma comparação com a literatura tem-se os dados apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Comparativo dos valores obtidos para a razão  $I_D/I_G$  na literatura e os obtidos nesta pesquisa.

Agente Redutor	$I_D/I_G$	Referência
Platanus orientalis	0,73	Xing et al.(117)
Folha de cereja	0,94	Lee e Kim(125)
Folha de Caju	0,84	Mahata et al.(97)
Figos	0,79	Ansari e Siddiqui(106)
Bactérias <i>Escherichia coli</i>	0,97	Akhavan e Ghaderi(38)
Suco de Cebola	0,39	Kumar et al.(270)
Glicose	0,97	Akhavan e Ghaderi(38)
Açaí	0,94*	Presente Pesquisa
Cupuaçu	0,93*	
Tucumã	0,96*	
Ácido Ascórbico	0,98	

\*Média correspondente aos valores obtidos nas amostras.

Os resultados obtidos nesta pesquisa são similares a rGOs produzidos com extratos naturais de plantas e frutas ao redor do mundo. É notado que nesses casos as razões entre as bandas  $I_D/I_G$  apresentaram um valor menor que um. Caracterizando um material com menos defeitos estruturais e uma melhor rede gráfica (271).

Portanto considerando os fatos sobre a redução do rGO, e ao que tange a técnica de espectroscopia Raman, pode-se considerar que amostra que apresentou melhor resultado foi a amostra produzida com extrato natural de açaí com o tempo de 30 min extração.

#### 4.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e superfície das folhas de GO foram analisadas por MEV e podem ser observadas na Figura 57. Foram avaliadas amostras de GO com concentrações de 0,50 e 0,25 mg/mL Figura 57(a) e Figura 57(b), respectivamente. Além disso, é possível observar que as folhas de GO tiveram um empilhamento maior em algumas partes, ou seja, em algumas regiões as amostras ficaram sobrepostas. Tal característica corrobora com os dados obtidos na banda 2D da espectroscopia Raman que corresponde ao espalhamento de segunda ordem da banda D e pode trazer informações sobre o número de camadas de grafeno (271, 87).

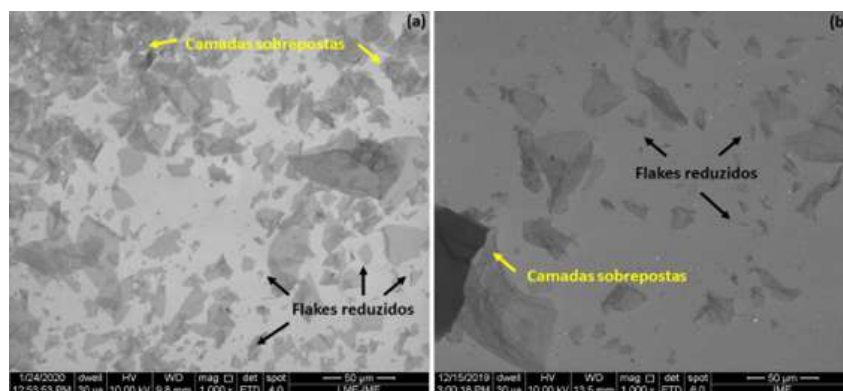


Figura 57 – Micrografias obtidas no MEV para as amostras de GO (a) Concentração de 0,50 mg/mL e (b) Concentração de 0,25 mg/mL, ambas destacando as regiões que foram sobrepostas e os flocos reduzidos.

Ainda de acordo com a Figura 57, verifica-se que as amostras apresentaram as folhas com tamanhos reduzidos e isso pode estar relacionado ao tempo de sonicação, centrifuga ou devido ao spin coating, que é capaz de reduzir o tamanho do GO (87, 88). Sobreleva-se outra característica muito importante é que a região central das folhas de grafeno apresenta uma superfície lisa e plana enquanto que a região mais próxima das bordas apresentam os dobramentos. Isso pode estar correlacionado com a automontagem via forças de van der Waals durante o processo de redução Figura 58 (272).

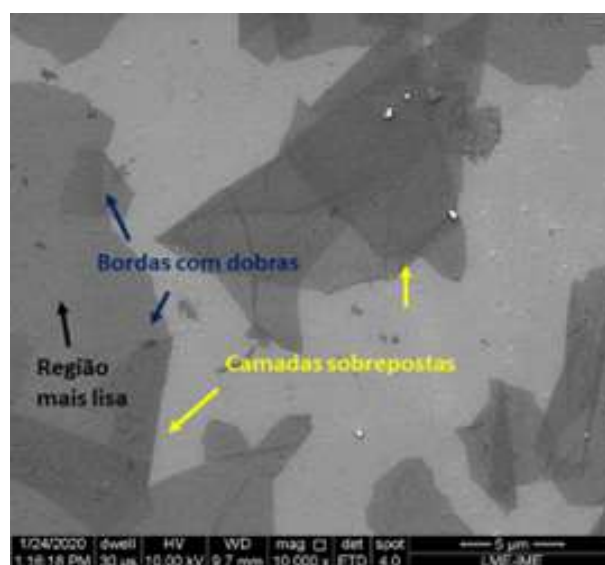


Figura 58 – Micrografias obtidas no MEV para as amostras de GO com concentração de 0,50 mg/mL.

Além disso, varrendo a amostra com concentração de 0,25 mg/mL é encontrado um floco de GO com uma característica muito favorável, um floco de GO com a folha bem aberta e quase isenta de amassada. Essa folha é apresentada na Figura 59 e possui uma dimensão de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . É possível observar que ela apresenta uma característica muito fina, similar ao que Li et al.(85) encontraram em sua pesquisa.

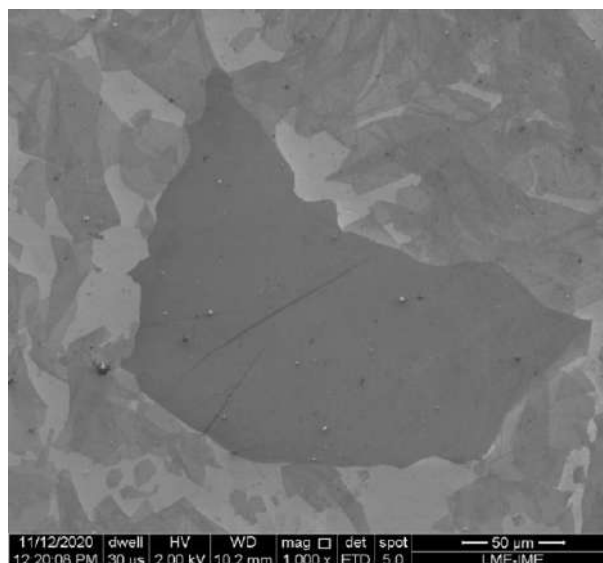


Figura 59 – Folha de GO quase isenta de amassada e com característica muito fina.

A morfologia e superfície das folhas de rGO produzidas com extratos naturais com frutas da região amazônica também foram analisadas por MEV e podem ser observadas nas figuras a seguir. A Figura 60 apresenta as imagens obtidas para o rGO produzido com a extração de 20 min. As magnificações utilizadas foram de 10.000 e 50.000x.

A imagem apresenta característica das folhas bem abertas, em especial a amostra produzida com extrato natural de tucumã. A dobra na extremidade da folha (Figura 60.f) pode ter sido do processo de centrifugação do GO para o rGO. A amostra de cupuaçu e açaí também apresentaram a característica de uma fina folha de rGO, o que caracteriza uma redução favorável para as amostras produzidas com frutas ricas em polifenóis da região amazônica.



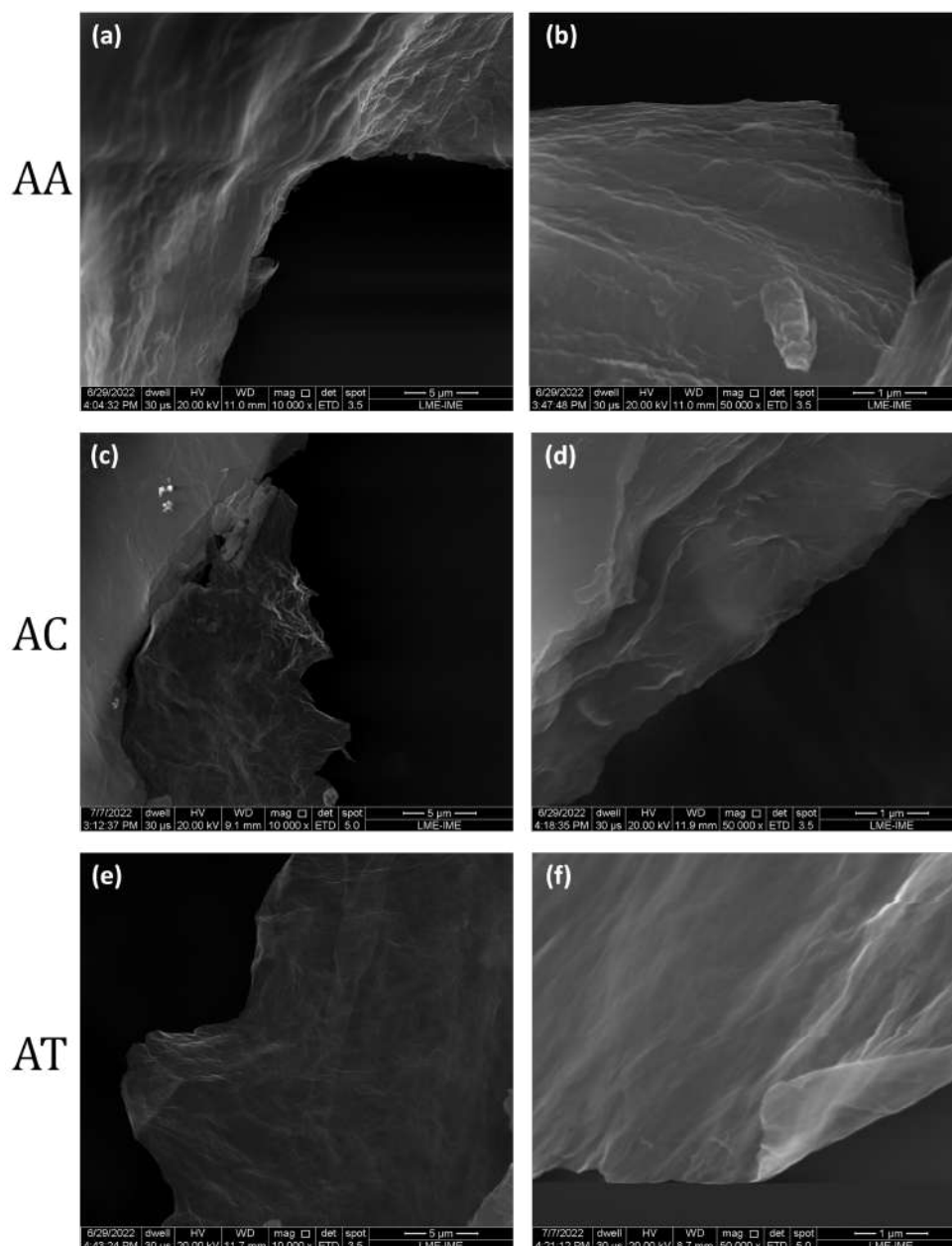


Figura 60 – Imagens obtidas no MEV para as amostras produzidas com 20 min de extração (a) AA-10.000x, (b) AA-50.000x, (c) AC-10.000x, (d) AC-50.000x, (e) AT-10.000x, (f) AT-50.000x.

A morfologia e superfície das folhas de rGO produzidas com extratos naturais com frutas da região amazônica com o tempo de extração de 30 min, estão apresentadas na Figura 61. As amostras estão apresentadas com as magnificações de 10.000 e 50.000x. Todas as amostras apresentaram características favoráveis para a redução. O tempo de 30 min de extração apresentou que as amostras que ficaram melhores foram: açaí, tucumã e cupuaçu. Um destaque para a amostra de açaí, a Figura 61(a), que teve a folha mais aberta que as demais.

Enquanto que a morfologia e superfície das amostras produzidas com o tempo de 40 min de extração estão apresentadas na Figura 62. Para este tempo notou-se que as

amostras que apresentaram os melhores resultados foram as amostras produzidas com extratos naturais de: cupuaçu, tucumã e açai.

A amostra de cupuaçu foi a que apresentou uma folhagem mais aberta, seguida da amostra de tucumã. Vale-se destacar que a amostra produzida com o extrato de tucumã no tempo de 40 min, Figura 62(e), apresentou a característica de uma outra camada de folhas abaixo da imagem que foi capturada. Este fato pode ser justificado e corrobora com o resultado obtido na técnica de Espectroscopia Raman na qual verificou-se os empilhamentos das amostras produzidas. Sobreleva-se que ainda que esta folha tenha a característica de um empilhamento, ainda está dentro dos parâmetros obtidos para empilhamentos de camadas para o rGO (255, 68).

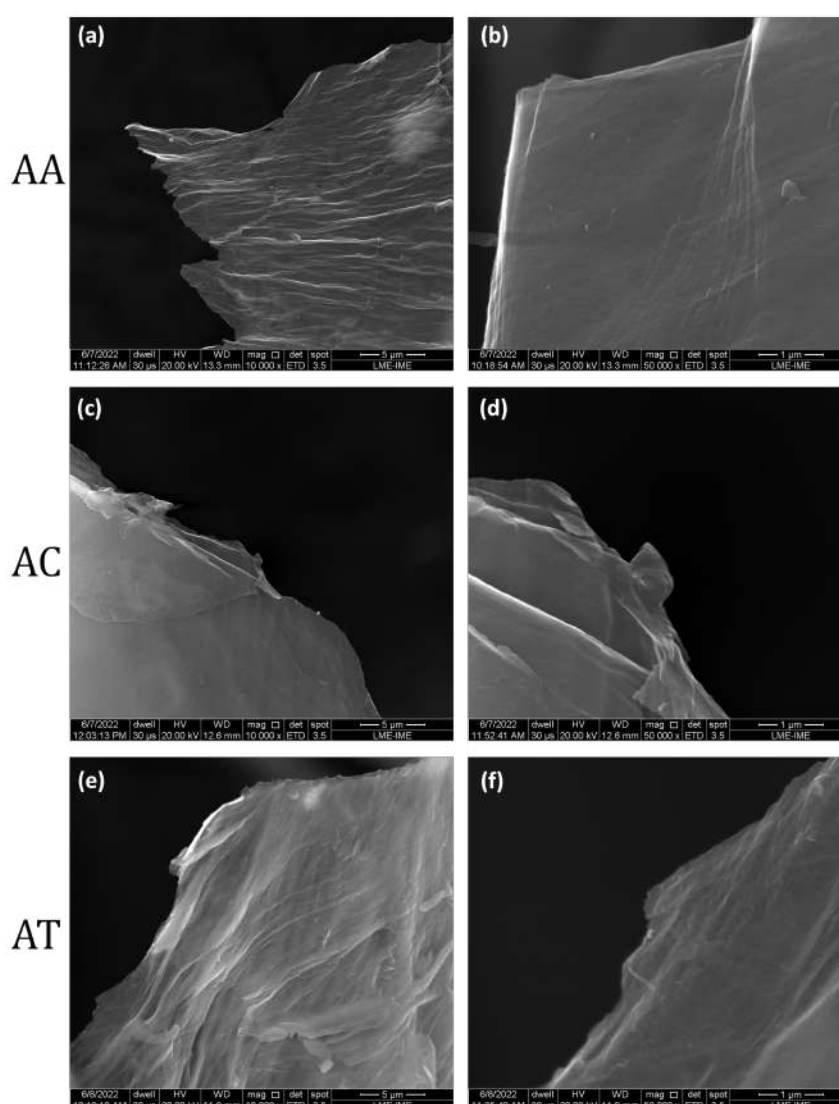


Figura 61 – Imagens obtidas no MEV para as amostras produzidas com 30 min de extração (a) AA-10.000x, (b) AA-50.000x, (c) AC-10.000x, (d) AC-50.000x, (e) AT-10.000x, (f) AT-50.000x.

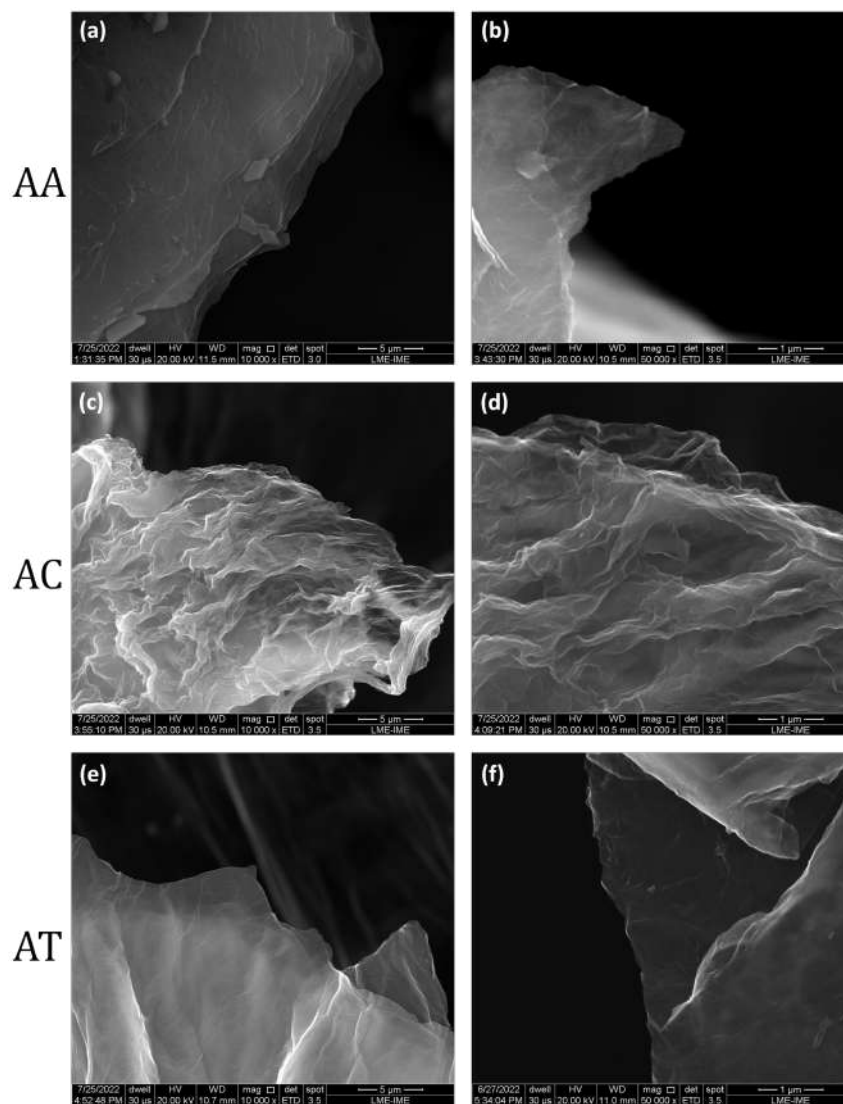


Figura 62 – Imagens obtidas no MEV para as amostras produzidas com 40 min de extração (a) AA-10.000x, (b) AA-50.000x, (c) AC-10.000x, (d) AC-50.000x, (e) AT-10.000x, (f) AT-50.000x.

Enquanto que a amostra controle produzida com ácido ascórbico está apresentada na Figura 63. As imagens também foram obtidas com as mesmas magnificações das amostras produzidas com extratos naturais produzidos com frutas da região amazônica. As imagens apresentam as magnificações de 10.000 e 50.000x.

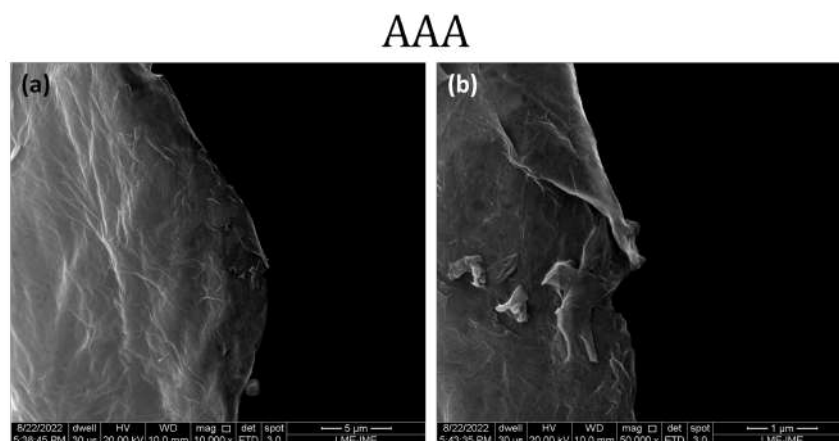


Figura 63 – Imagens obtidas no MEV para a amostra controle AAA com as magnificações de (a) AAA-10.000x e (b) AAA-50.000x.

Ao realizar a comparação entre a amostra controle e as amostras produzidas com extratos naturais, nota-se que as folhas de rGO com os polifenóis da Amazônia tiveram a característica de folhas mais abertas e menos amassadas que a amostra controle (AAA).

No geral as amostras produzidas com extratos naturais de tucumã apresentaram características mais favoráveis que a amostra controle. Entretanto, todas as amostras apresentaram poucas camadas e uma característica mais translúcida. Nota-se que as diferenças das amostras para os tempos de extração foram ínfimas, onde todos os tempos analisados tiveram as características de reduções, isto é, folhas abertas, translúcidas, pouco amassadas e com boas qualidades. Portanto, o tempo de extração não apresentou uma variação das amostras produzidas com extratos naturais da Amazônia.

#### 4.3.7 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

A morfologia das amostras também foi analisada por MET. Esta é uma das técnicas mais aplicadas para verificar se realmente as amostras que foram produzidas apresentam poucas camadas. Nesta técnica é possível definir as melhores amostras como aquelas que apresentam uma característica como um véu de seda ultrafino (273). As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 64.

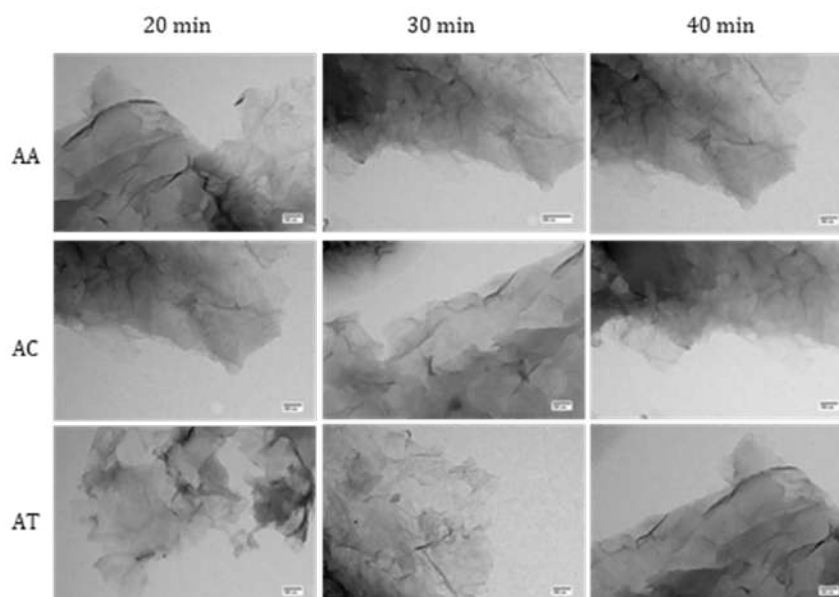


Figura 64 – Imagens de MET obtidas para as amostras de rGO produzidas com as frutas da região amazônica.

A técnica de MET permitiu observar que em todas as amostras as folhas ficaram bem abertas. Para o tempo de 20 min de extração a amostra que apresentou a folha mais fina foi a amostra de tucumã, entretanto essa amostra apresentou um tamanho menor quando comparada as outras amostras produzidas com o mesmo tempo. A amostra produzida com extrato natural de cupuaçu apresentou uma característica de uma folha maior e mais aberta. Enquanto que a amostra de açaí também apresentou uma folha bem fina e extensa, porém a amostra também apresentou uma característica maior de dobras e amassada. Portanto, conclui-se que para o tempo de 20 min de extração a amostra que apresentou as melhores características foi a amostra produzida com extrato natural de cupuaçu.

Para o tempo de 30 min de extração pode-se caracterizar que as amostras apresentaram características similares ao tempo de 20 min. Entretanto, para o tempo de 30 min as amostras que apresentaram melhores resultados foram as amostras produzidas com extratos naturais de cupuaçu, tucumã e açaí. A amostra de tucumã novamente apresentou a característica de uma folha mais fina, entretanto quando comparada com as demais ela foi a que apresentou os menores tamanhos. A amostra de rGO produzida com cupuaçu apresentou uma imagem muito boa e com leves dobras na folha. A amostra produzida com açaí foi a que apresentou uma possível característica de outra camada sobreposta. Portanto para o tempo de 30 min de extração, a amostra que apresentou melhores características quanto a redução foi a amostra de cupuaçu.

O tempo de 40 min de extração apresentou características mais favoráveis para as amostras de açaí, tucumã e cupuaçu. A amostra de açaí para este tempo teve uma característica mais favorável, onde as folhas ficaram bem abertas. A amostra de tucumã também

ficou bem translúcidas e com algumas dobras. A amostra de cupuaçu, aparentemente tem uma característica de sobreposição. As imagens obtidas para a amostra controle, estão apresentadas na Figura 65.

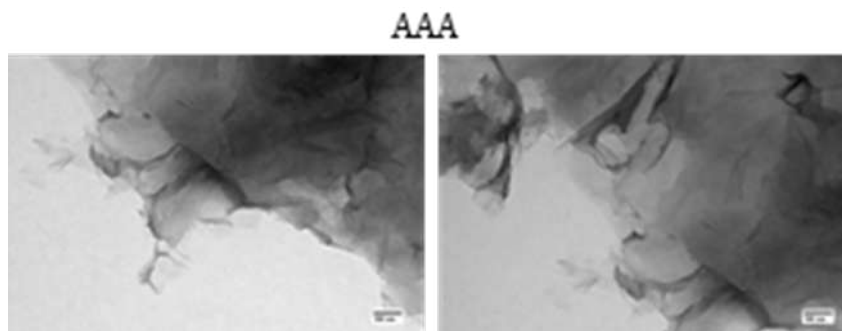


Figura 65 – Imagens de MET obtidas para a amostra controle produzida com ácido ascórbico.

A amostra controle produzida com ácido ascórbico sintético apresentou uma característica de dobras bem maior quando comparada com as outras amostras produzidas com extratos naturais de frutas ricas em polifenóis. O que caracteriza que os resíduos da biomassa do açaí, cupuaçu e tucumã podem ser utilizados como agentes redutores de rGO.

## 5 CONCLUSÃO

Os estudos sobre as formas de produção do GO e rGO estão consolidados e crescem a cada ano, sempre com abordagens inovadoras e meios mais simples para reduzir os custos de produção do material. A presente pesquisa permitiu abrir uma gama de possibilidades ao estudar os resíduos da biomassa amazônica. Os resultados apresentaram que os subprodutos das frutas Amazônicas podem ser aplicados como uma “rota verde” de produção do rGO. Além disso, notou-se que ao caracterizar a matéria prima obtida nos resíduos da biomassa estes materiais podem ser utilizados para aplicações que vão muito além das cosméticas e farmacológicas. E que após o consumo da polpa da fruta, estes subprodutos que seriam descartados em um lixo comum, podem gerar recursos financeiros para a região norte do país. Podem-se destacar que as conclusões obtidas nesta pesquisa foram que:

- As matérias primas apresentaram as características esperadas para resíduos da biomassa, bem como:

- o As bandas bem específicas e características no espectro de FTIR. Comprovando que os dados para os resíduos da biomassa que possuem ligações de hidroxilas, carboxilas e anéis aromáticos em sua composição.

- o O DRX da biomassa foi encontrado a característica de halo amorfo para todas as amostras. O comportamento das amostras foi bem similar umas das outras, exceto para o resíduo da biomassa da casca de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) e este fato pode ser referente a contribuição de planos cristalográficos de estrutura cristalina da celulose sobreposta na reflexão alargada de estrutura não cristalina, característico do material amorfo (hemicelulose e lignina).

- o Foi observado que a técnica de espectroscopia Raman quando aplicada a para resíduos da biomassa podem corroborar muito para os dados obtidos nos espectros de FTIR. Essa técnica permitiu verificar muito mais que as bandas D e G dos materiais que possuem carbono como estrutura principal. Em cada banda destacada nos espectros obtidos das amostras pôde ser explicado de qual constituinte e a que atribuição esta banda representa.

- o A TG das matérias primas definiu em cada estágio a perda de seus constituintes. O primeiro estágio apresentou a perda de água, enquanto que o segundo estágio apresentou a perda de celulose e hemicelulose, para o terceiro estágio houve a perda de lignina e para o quarto estágio apresentou apenas as cinzas da pirolise das amostras de degradação no processo térmico.

- o A morfologia das matérias primas foi observada em três condições, in natura, MO e MEV, e para cada uma delas foi visto as características específicas de cada resíduo

da biomassa. As sementes de açaí apresentaram as fibras que envolvem as sementes. O cupuaçu bem solto e particulado. E o tucumã apresentou uma característica mais úmida e aglomerada devido os seus constituintes de ácidos graxos.

- Os extratos naturais foram produzidos pelo UAE e apresentaram os resultados favoráveis para todas as atividades analisadas. O extrato natural que apresentou maior quantidade de rendimento, em quase todas as condições submetidas, foi a amostra produzida com os resíduos da casca de tucumã.

- As extrações de espécie-tipo foram realizadas de maneira efetiva para cada uma das frutas analisadas.

- As amostras foram caracterizadas pelas atividades antioxidantes e para cada uma das análises foi obtido:

- o A amostra que apresentou maior quantidade de fenóis totais foi o resíduo da semente de açaí chegando a um valor de até 337 mgEAG. E em contrapartida a que apresentou menor quantidade de FT foi a amostra de cupuaçu apresentando um valor de 20,80 mgEAG.

- o A atividade antioxidante frente aos radicais livres de DPPH e ABTS apresentaram uma oscilação de resultados mais favoráveis. Os resultados variaram nas análises para os resíduos de casca de cupuaçu e casca de tucumã. No geral para o ABTS o cupuaçu apresentou os melhores resultados, enquanto que para o DPPH o tucumã apresentou os melhores resultados.

- As caracterizações do GO e dos rGOs produzidos nessa pesquisa foram comparados em paralelo com os resultados obtidos para as duas amostras, onde pode-se destacar os resultados:

- o As amostras de rGO, para todas as frutas analisadas e para todos os tempos de extração submetidos, apresentaram uma resistência a degradação térmica maior que a amostra de GO. E dentre elas, a que apresentou resultado mais favorável foi a amostra de produzida com resíduo da casca de tucumã no tempo de 30 min.

- o Os espectros obtidos para o FTIR para todas as amostras apresentaram as reduções nas bandas. Essas reduções nas bandas são correlacionadas com a remoção dos grupos oxigenados que estão nas bordas das folhas de GO. As três frutas apresentaram características bem semelhantes, mas dentre elas a que apresentou o melhor resultado foi a amostra de rGO produzida com extrato natural de cupuaçu com extração de 40 min.

- o A técnica de Raman apresentou resultados favoráveis para todas as amostras, onde todas as amostras apresentaram as bandas D e G características de rGOs. Dentre essas a que apresentou resultado mais favorável foi a amostra produzida com extrato natural de açaí no tempo de extração de 30 min.



o O espectro de UV-vis apresentou as diferenças nas bandas de GO e rGO comprovando que todas as amostras realizaram a redução do GO. Além disso, um destaque para a banda de absorção na região de 230 nm que foi devido a ligação dupla de carbono.

o A técnica de DRX permitiu dar informações precisas sobre as amostras de GO e as amostras de rGO. A técnica informou dados como a distância interplanar e tamanho de cristalito. No geral as amostras de rGO apresentaram uma distância interplanar de 0,35 nm e o tamanho de cristalito foi de aproximadamente 1,6 nm.

o A morfologia das amostras de rGO apresentaram características de folhas bem abertas e pouco amassadas. Pode-se considerar que as dobras que continham nas folhas podem ser decorrentes do processo de centrifugação na hora de produzir o GO e rGO. Em todos os casos analisados, as amostras apresentaram morfologias melhores que a amostra produzida com ácido ascórbico.

Por fim, pode-se afirmar que os resíduos inseríveis da biomassa amazônica, que seriam descartados no meio ambiente, podem ter aplicações para a produção de rGO. Permitindo gerar recurso financeiro em subprodutos que podem ser utilizados para diversas aplicações na grande área de engenharia.

## REFERÊNCIAS

- 1 BUNDY, F.; BASSETT, W.; WEATHERS, M.; HEMLEY, R.; MAO, H.; GONCHAROV, A. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, Elsevier, v. 34, n. 2, p. 141–153, 1996.
- 2 SALES, B. M. C. Síntese e caracterização de materiais à base de carbono para aplicação como sensor de gás. 2019.
- 3 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- 4 GRAFENO. <<https://www.wikiwand.com/pt/Grafeno>>. Acessado em 25/03/2021.
- 5 SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.
- 6 CEPEDA, L. F.; OYERVIDES, J. F.; MARINES, L. R.; GALINDO, A. S.; LÓPEZ, L. I. L. *Grafeno, el material del futuro. Síntesis y propiedades*. [S.l.]: CienciAcierta, 2017.
- 7 SILVA, K. D.; HUANG, H.-H.; JOSHI, R.; YOSHIMURA, M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, Elsevier, v. 119, p. 190–199, 2017.
- 8 YAHIA, E. M.; CARRILLO-LOPEZ, A. *Postharvest physiology and biochemistry of fruits and vegetables*. [S.l.]: Woodhead publishing, 2018.
- 9 VUOLO, M. M.; LIMA, V. S.; JUNIOR, M. R. M. Phenolic compounds: Structure, classification, and antioxidant power. In: *Bioactive compounds*. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 33–50.
- 10 GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 2, p. 374–381, 2007.
- 11 IBGE. *Normas de apresentação tabular*. 3. ed. Rio de Janeiro: Centro de Documentação e Disseminação de Informações. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1993. Acesso em: 21 ago 2013.
- 12 PEREIRA, A. C.; LIMA, A. M.; DEMOSTHENES, L. C. d. C.; OLIVEIRA, M. S.; COSTA, U. O.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N.; RODRIGUEZ, R. J. S.; DEUS, J. F. d.; PINHEIRO, W. A. Ballistic performance of ramie fabric reinforcing graphene oxide-incorporated epoxy matrix composite. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 11, p. 2711, 2020.
- 13 HOU, D.; LIU, Q.; CHENG, H.; ZHANG, H.; WANG, S. Green reduction of graphene oxide via lycium barbarum extract. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 246, p. 351–356, 2017b.
- 14 SURESH, D.; NETHRAVATHI, P.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S. et al. Spinach assisted green reduction of graphene oxide and its antioxidant and dye absorption properties. *Ceramics International*, Elsevier, v. 41, n. 3, p. 4810–4813, 2015.

- 15 COBOS, M.; GONZÁLEZ, B.; FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D. Study on the effect of graphene and glycerol plasticizer on the properties of chitosan-graphene nanocomposites via in situ green chemical reduction of graphene oxide. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 114, p. 599–613, 2018.
- 16 OUSALEH, H. A.; CHARTI, I.; SAIR, S.; MANSOURI, S.; ABBOUD, Y.; BOUARI, A. E. Green and low-cost approach for graphene oxide reduction using natural plant extracts. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 30, p. 803–808, 2020.
- 17 KURT, B. Z.; DURMUS, Z.; SEVGI, E. In situ reduction of graphene oxide by different plant extracts as a green catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 44, n. 48, p. 26322–26337, 2019.
- 18 HAACK, M. d. S. Caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia raman. 2017.
- 19 TONG, Y.; BOHM, S.; SONG, M. et al. Graphene based materials and their composites as coatings. *Austin Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 1003–1019, 2013.
- 20 DIMIEV, A.; KOSYNKIN, D. V.; ALEMANY, L. B.; CHAGUINE, P.; TOUR, J. M. Pristine graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 5, p. 2815–2822, 2012.
- 21 ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.
- 22 PARK, S.-H.; KIM, H.-S. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 26, n. 20, p. 205601, 2015.
- 23 VAJTAI, R. *Springer handbook of nanomaterials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 24 SERRANO-LUJÁN, L.; VÍCTOR-ROMÁN, S.; TOLEDO, C.; SANAHUJA-PAREJO, O.; MANSOUR, A. E.; ABAD, J.; AMASSIAN, A.; BENITO, A. M.; MASER, W. K.; URBINA, A. Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 1, n. 2, p. 179, 2019.
- 25 COSSUTTA, M.; MCKECHNIE, J.; PICKERING, S. J. A comparative lca of different graphene production routes. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 24, p. 5874–5884, 2017.
- 26 RAJITHA, K.; MOHANA, K. N. Application of modified graphene oxide–polycaprolactone nanocomposite coating for corrosion control of mild steel in saline medium. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 241, p. 122050, 2020.
- 27 GAN, R.-Y.; CHAN, C.-L.; YANG, Q.-Q.; LI, H.-B.; ZHANG, D.; GE, Y.-Y.; GUNARATNE, A.; GE, J.; CORKE, H. Bioactive compounds and beneficial functions of sprouted grains. In: *Sprouted grains*. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 191–246.

- 28 WIJAYA, R.; ANDERSAN, G.; SANTOSO, S. P.; IRAWATY, W. Green reduction of graphene oxide using kaffir lime peel extract (*Citrus hystrix*) and its application as adsorbent for methylene blue. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 667, 2020.
- 29 MERUGU, R. Green synthesis approach to fabricate nanomaterials. In: *Nanomaterials in Biofuels Research*. [S.l.]: Springer, Singapore, 2020. p. 75–113.
- 30 FADIL, Y.; DINH, L. N.; YAP, M. O.; KUCHEL, R. P.; YAO, Y.; OMURA, T.; AREGUETA-ROBLES, U. A.; SONG, N.; HUANG, S.; JASINSKI, F. et al. Ambient-temperature waterborne polymer/rGO nanocomposite films: effect of rGO distribution on electrical conductivity. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 51, p. 48450–48458, 2019a.
- 31 FADIL, Y.; AGARWAL, V.; JASINSKI, F.; THICKETT, S. C.; MINAMI, H.; ZETTERLUND, P. B. Electrically conductive polymer/rGO nanocomposite films at ambient temperature via miniemulsion polymerization using GO as surfactant. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 14, p. 6566–6570, 2019b.
- 32 CAI, Y.; FADIL, Y.; JASINSKI, F.; THICKETT, S. C.; AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Miniemulsion polymerization using graphene oxide as surfactant: In situ grafting of polymers. *Carbon*, Elsevier, v. 149, p. 445–451, 2019.
- 33 DONG, L.; YANG, J.; CHHOWALLA, M.; LOH, K. P. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 23, p. 7306–7316, 2017.
- 34 WEI, Z.; WANG, D.; KIM, S.; KIM, S.-Y.; HU, Y.; YAKES, M. K.; LARACUENTE, A. R.; DAI, Z.; MARDER, S. R.; BERGER, C. et al. Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 328, n. 5984, p. 1373–1376, 2010.
- 35 WANG, Y.; SHI, Z.; YIN, J. Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 3, n. 4, p. 1127–1133, 2011.
- 36 ABDULLAH, M.; ZAKARIA, R.; ZEIN, S. Green tea polyphenol-reduced graphene oxide: derivatisation, reduction efficiency, reduction mechanism and cytotoxicity. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 65, p. 34510–34518, 2014.
- 37 MANCHALA, S.; TANDAVA, V.; JAMPAIAH, D.; BHARGAVA, S. K.; SHANKER, V. Novel and highly efficient strategy for the green synthesis of soluble graphene by aqueous polyphenol extracts of eucalyptus bark and its applications in high-performance supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 7, n. 13, p. 11612–11620, 2019.
- 38 AKHAVAN, O.; GHADERI, E. *Escherichia coli* bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 5, p. 1853–1860, 2012.
- 39 WANG, X.; HAO, L.; ZHANG, C.; CHEN, J.; ZHANG, P. High efficient anti-cancer drug delivery systems using tea polyphenols reduced and functionalized graphene oxide.

*Journal of Biomaterials applications*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 31, n. 8, p. 1108–1122, 2017.

40 ARAÚJO, F. F. de; FARIAS, D. de P.; NERI-NUMA, I. A.; PASTORE, G. M. Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential. *Food chemistry*, Elsevier, p. 127535, 2020.

41 GIADA, M. Food phenolic compounds: main classes, sources and their antioxidant power. *Oxidative stress and chronic degenerative diseases-A role for antioxidants*, InTech, v. 2013, p. 87–112, 2013.

42 YAMAGUCHI, K. K. de L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; VEIGA-JUNIOR, V. F. da. Amazon acai: chemistry and biological activities: a review. *Food chemistry*, Elsevier, v. 179, p. 137–151, 2015.

43 DIAS, J. D. M.; ABREU, V. K. G.; PEREIRA, A. L. F.; LEMOS, T. D. O.; SANTOS, L. H. D.; SILVA, V. K. L. D.; MOTA, A. S. D. B. Desenvolvimento e avaliação das características físico-químicas e da aceitação sensorial de doce em massa de cupuaçu. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v. 36, n. 1, 2019.

44 MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R.; CECCHIN, D.; COSTA, J. M.; XAVIER, G. C.; CARMO, D. d. F. do; MONTEIRO, S. N. Durability of coating mortars containing açai fibers. *Case studies in construction materials*, Elsevier, v. 13, p. e00406, 2020.

45 MESQUITA, A. de L.; BARRERO, N. G.; FIORELLI, J.; CHRISTOFORO, A. L.; FARIA, L. J. G. D.; LAHR, F. A. R. Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (*euterpe oleracea* mart.) fruit: A new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 112, p. 644–651, 2018.

46 COÏSSON, J.; TRAVAGLIA, F.; PIANA, G.; CAPASSO, M.; ARLORIO, M. Euterpe oleracea juice as a functional pigment for yogurt. *Food research international*, Elsevier, v. 38, n. 8-9, p. 893–897, 2005.

47 MUÑIZ-MIRET, N.; VAMOS, R.; HIRAOKA, M.; MONTAGNINI, F.; MENDEL-SOHN, R. O. The economic value of managing the açai palm (*euterpe oleracea* mart.) in the floodplains of the amazon estuary, pará, brazil. *Forest Ecology and Management*, Elsevier, v. 87, n. 1-3, p. 163–173, 1996.

48 ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G. D.; DOMENICO, M. D.; GALDINO, W. V. D. A.; ANDERSEN, S. L. F.; ALVES, R. F.; SENA, R. F. D. Exploring açai seed (*euterpe oleracea*) pyrolysis using multi-component kinetics and thermodynamics assessment towards its bioenergy potential. *BioEnergy Research*, Springer, p. 1–17, 2020.

49 POMPORTES, L.; DAVRANCHE, K.; HAYS, A.; BRISSWALTER, J. et al. Effect of a creatine-guaraná complex on muscular power and cognitive performance in high-level athletes. *Science & Sports*, Elsevier Ltd, v. 30, n. 4, p. 188–195, 2015.

50 ROUT, D. R.; SENAPATI, P.; SUTAR, H.; SAU, D. C.; MURMU, R. Graphene oxide (go) supported palladium (pd) nanocomposites for enhanced hydrogenation. *Graphene*, Scientific Research Publishing, v. 8, n. 3, p. 33–51, 2020.

- 51 KOGEL, J. E.; TRIVEDI, N. C.; BARKER, J.; KRUKOWSKI, S. Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses. society for mining, metallurgy, and exploration. *Inc., Littleton, Colorado, USA*, 2006.
- 52 HARBEN, P. W. World distribution of industrial mineral deposits. *The Industrial Minerals Handbook*, p. 15–31, 1995.
- 53 SAMPAIO, J. A.; BRAGA, P. F. A.; DUTRA, A. J. B. Grafita. In: . [S.l.]: CETEM, 2008.
- 54 FIGUEIREDO, J. B. Caracterização mineralógica, física e termobarométrica de minérios de grafita da província gráfitica bahia-minas. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- 55 ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- 56 GOZZO, C. B. Estudo da série lani1-xfexo3 e folhas de grafite pirolítico em reações de desprendimento de oxigênio. Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- 57 HAMMES, G. Modelagem matemática e fabricação de estruturas piezoresistivas usando grafite. 2016.
- 58 SERP, P.; MACHADO, B. *Nanostructured carbon materials for catalysis*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2015.
- 59 BORCHARDT-OTT, W. Fundamentals of crystal chemistry. In: *Crystallography*. [S.l.]: Springer, 2011. p. 245–275.
- 60 HURLBUT, C. S.; KLEIN, C. et al. *Manual of mineralogy (after James D. Dana)*. [S.l.]: Wiley, 1977.
- 61 LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. *sumário mineral*. [S.l.]: Departamento Nacional de Produção Mineral / ISSN: 0101 2053, 2012.
- 62 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 63 LIBRARY, W. O. (Ed.). *Grafeno e óxido de grafeno: síntese, propriedades e aplicações*.
- 64 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- 65 EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.
- 66 KHAN, M.; AL-MARRI, A. H.; KHAN, M.; MOHRI, N.; ADIL, S. F.; AL-WARTHAN, A.; SIDDIQUI, M. R. H.; ALKHATHLAN, H. Z.; BERGER, R.; TREMEL, W. et al. Pulicaria glutinosa plant extract: a green and eco-friendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 46, p. 24119–24125, 2014.

- 67 SINGH, A.; AHMED, B.; SINGH, A.; OJHA, A. K. Photodegradation of phenanthrene catalyzed by rgo sheets and disk like structures synthesized using sugar cane juice as a reducing agent. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 204, p. 603–610, 2018.
- 68 KUILA, T.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 52–71, 2013.
- 69 PRIYADARSINI, S.; MOHANTY, S.; MUKHERJEE, S.; BASU, S.; MISHRA, M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Springer, v. 8, n. 2, p. 123–137, 2018.
- 70 FENG, H.; CHENG, R.; ZHAO, X.; DUAN, X.; LI, J. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2013.
- 71 MOON, I. K.; LEE, J.; RUOFF, R. S.; LEE, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 1, p. 1–6, 2010.
- 72 ROBINSON, J. T.; PERKINS, F. K.; SNOW, E. S.; WEI, Z.; SHEEHAN, P. E. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3137–3140, 2008.
- 73 MORIMOTO, N.; KUBO, T.; NISHINA, Y. Tailoring the oxygen content of graphite and reduced graphene oxide for specific applications. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2016.
- 74 PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- 75 ALAZMI, A.; RASUL, S.; PATOLE, S. P.; COSTA, P. M. Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide. *Polyhedron*, Elsevier, v. 116, p. 153–161, 2016.
- 76 BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; ARES, P.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 275–282, 2012.
- 77 SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 294, p. 458–477, 2016.
- 78 JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.
- 79 CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 64, p. 225–229, 2013.
- 80 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

- 81 DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.
- 82 POH, H. L.; ŠANĚK, F.; AMBROSI, A.; ZHAO, G.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphenes prepared by staudenmaier, hofmann and hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 11, p. 3515–3522, 2012.
- 83 COROS, M.; POGACEAN, F.; TURZA, A.; DAN, M.; BERGHIAN-GROSAN, C.; PANA, I.-O.; PRUNEANU, S. Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 119, p. 113971, 2020.
- 84 LIAO, R.; TANG, Z.; LEI, Y.; GUO, B. Polyphenol-reduced graphene oxide: mechanism and derivatization. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 42, p. 20740–20746, 2011.
- 85 LI, C.; ZHUANG, Z.; JIN, X.; CHEN, Z. A facile and green preparation of reduced graphene oxide using eucalyptus leaf extract. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 422, p. 469–474, 2017.
- 86 THAKUR, S.; DAS, G.; RAUL, P. K.; KARAK, N. Green one-step approach to prepare sulfur/reduced graphene oxide nanohybrid for effective mercury ions removal. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 15, p. 7636–7642, 2013.
- 87 ISMAIL, Z. Green reduction of graphene oxide by plant extracts: a short review. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 18, p. 23857–23868, 2019.
- 88 KURT, B. Z.; DURMUS, Z.; SEVGI, E. In situ reduction of graphene oxide by different plant extracts as a green catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 44, n. 48, p. 26322–26337, 2019.
- 89 IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. a review. *Environmental chemistry letters*, Springer, v. 18, n. 3, p. 703–727, 2020.
- 90 ZHOU, Y.; BAO, Q.; TANG, L. A. L.; ZHONG, Y.; LOH, K. P. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 21, n. 13, p. 2950–2956, 2009.
- 91 LI, B.; JIN, X.; LIN, J.; CHEN, Z. Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 189, p. 128–134, 2018.
- 92 FIRDHOUSE, M. J.; LALITHA, P. Phyto-reduction of graphene oxide using the aqueous extract of eichhornia crassipes (mart.) solms. *International Nano Letters*, Springer, v. 4, n. 4, p. 103–108, 2014.
- 93 MADDINEDI, S. B.; MANDAL, B. K.; VANKAYALA, R.; KALLURU, P.; PAMANJI, S. R. Bioinspired reduced graphene oxide nanosheets using terminalia chebula seeds extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 145, p. 117–124, 2015.



- 94 AL-MARRI, A. H.; KHAN, M.; SHAIK, M. R.; MOHRI, N.; ADIL, S. F.; KUNIYIL, M.; ALKHATHLAN, H. Z.; AL-WARTHAN, A.; TREMEL, W.; TAHIR, M. N. et al. Green synthesis of pd@ graphene nanocomposite: catalyst for the selective oxidation of alcohols. *Arabian Journal of Chemistry*, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 835–845, 2016.
- 95 CHETTRI, P.; VENDAMANI, V.; TRIPATHI, A.; PATHAK, A. P.; TIWARI, A. Self assembly of functionalised graphene nanostructures by one step reduction of graphene oxide using aqueous extract of artemisia vulgaris. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 362, p. 221–229, 2016.
- 96 SHUBHA, P.; NAMRATHA, K.; APARNA, H.; ASHOK, N.; MUSTAK, M.; CHATTERJEE, J.; BYRAPPA, K. Facile green reduction of graphene oxide using ocimum sanctum hydroalcoholic extract and evaluation of its cellular toxicity. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 198, p. 66–72, 2017.
- 97 MAHATA, S.; SAHU, A.; SHUKLA, P.; RAI, A.; SINGH, M.; RAI, V. K. Bio-inspired unprecedented synthesis of reduced graphene oxide: a catalytic probe for electro-/chemical reduction of nitro groups in an aqueous medium. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 3, p. 2067–2073, 2018.
- 98 HEGDE, M. B.; MOHANA, K. N. A sustainable and eco-friendly polymer based graphene oxide nanocomposite anti-corrosion coating on mild steel. *ChemistrySelect*, Wiley Online Library, v. 5, n. 4, p. 1506–1515, 2020.
- 99 TAVAKOLI, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; MOHANDÉS, F. et al. Green synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 63, p. 51–57, 2015.
- 100 UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; BHATTACHARYA, G.; SAHA, S.; BARMAN, A.; ROY, S. S. Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Materials Letters*, Elsevier, v. 160, p. 355–358, 2015.
- 101 SADHUKHAN, S.; GHOSH, T. K.; RANA, D.; ROY, I.; BHATTACHARYYA, A.; SARKAR, G.; CHAKRABORTY, M.; CHATTOPADHYAY, D. Studies on synthesis of reduced graphene oxide (rgo) via green route and its electrical property. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 79, p. 41–51, 2016.
- 102 HOU, D.; LIU, Q.; CHENG, H.; LI, K. Graphene synthesis via chemical reduction of graphene oxide using lemon extract. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 17, n. 9, p. 6518–6523, 2017a.
- 103 MASCARENHAS, F. C.; SYKAM, N.; SELVAKUMAR, M.; MAHESHA, M. Green reduction of graphene oxide using indian gooseberry (amla) extract for gas sensing applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 8, n. 2, p. 103712, 2020.
- 104 KARTICK, B.; SRIVASTAVA, S. et al. Green synthesis of graphene. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 13, n. 6, p. 4320–4324, 2013.
- 105 HASHMI, A.; SINGH, A.; KHAN, A. A. P.; ASIRI, A. M. Novel and green reduction of graphene oxide by capsicum annum: Its photo catalytic activity. *Journal of Natural Fibers*, Taylor & Francis, p. 1–16, 2020.

- 106 ANSARI, M. Z.; SIDDIQUI, W. A. Deoxygenation of graphene oxide using biocompatible reducing agent ficus carica (dried ripe fig). *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Springer, v. 8, n. 4, p. 431–440, 2018.
- 107 ZAID, R. M.; CHONG, F. C.; TEO, E. Y. L.; NG, E.-P.; CHONG, K. F. Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 560–569, 2015.
- 108 TRAN, D. N.; KABIRI, S.; LOSIC, D. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. *Carbon*, Elsevier, v. 76, p. 193–202, 2014.
- 109 BO, Z.; SHUAI, X.; MAO, S.; YANG, H.; QIAN, J.; CHEN, J.; YAN, J.; CEN, K. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2014.
- 110 JIANG, Z.; JIN, H.; SUN, S.; CHEN, C.; ZHANG, J.; GUO, Z.; LIU, X. Effects of gallic acid biofabricated rgo nanosheets combined with radiofrequency radiation for the treatment of renal cell carcinoma. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 93, p. 846–852, 2018.
- 111 NOWROOZI, N.; FARAJI, S.; NOURALISHAHI, A.; SHAHROUSVAND, M. Biological and structural properties of graphene oxide/curcumin nanocomposite incorporated chitosan as a scaffold for wound healing application. *Life Sciences*, Elsevier, v. 264, p. 118640, 2021.
- 112 WANG, C.-I.; PERIASAMY, A. P.; CHANG, H.-T. Photoluminescent c-dots@ rgo probe for sensitive and selective detection of acetylcholine. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 85, n. 6, p. 3263–3270, 2013.
- 113 ZHANG, M.; CHOI, C.; HUO, R.; GU, G. H.; HONG, S.; YAN, C.; XU, S.; ROBERTSON, A. W.; QIU, J.; JUNG, Y. et al. Reduced graphene oxides with engineered defects enable efficient electrochemical reduction of dinitrogen to ammonia in wide ph range. *Nano Energy*, Elsevier, v. 68, p. 104323, 2020.
- 114 SUNIL, K.; SUVARNA, S.; NAIRY, R. K.; CHETHAN, G.; MUSTAK, M.; YEROL, N. Facile, cost-effective and eco-friendly synthesis of carbonyl-rich partially reduced graphene oxide using glucose as a sole precursor. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 2, n. 8, p. 1–8, 2020.
- 115 SRIVASTAVA, S. K.; OGINO, C.; KONDO, A. Green synthesis of thiolated graphene nanosheets by alliin (garlic) and its effect on the deposition of gold nanoparticles. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 12, p. 5986–5989, 2014.
- 116 ANASDASS, J. R.; KANNAIYAN, P.; RAGHAVACHARY, R.; GOPINATH, S. C.; CHEN, Y. Palladium nanoparticle-decorated reduced graphene oxide sheets synthesized using ficus carica fruit extract: A catalyst for suzuki cross-coupling reactions. *PLoS One*, Public Library of Science San Francisco, CA USA, v. 13, n. 2, p. e0193281, 2018.
- 117 XING, F.-Y.; GUAN, L.-L.; LI, Y.-L.; JIA, C.-J. Biosynthesis of reduced graphene oxide nanosheets and their in vitro cytotoxicity against cardiac cell lines of catla catla. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Elsevier, v. 48, p. 110–115, 2016.

- 118 WENG, X.; WU, J.; MA, L.; OWENS, G.; CHEN, Z. Impact of synthesis conditions on pb (ii) removal efficiency from aqueous solution by green tea extract reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 359, p. 976–981, 2019.
- 119 CHANDU, B.; MOSALI, V. S. S.; MULLAMURI, B.; BOLLIKOLLA, H. B. A facile green reduction of graphene oxide using annona squamosa leaf extract. *Carbon letters*, Korean Carbon Society, v. 21, p. 74–80, 2017.
- 120 YE, W.; LI, X.; LUO, J.; WANG, X.; SUN, R. Lignin as a green reductant and morphology directing agent in the fabrication of 3d graphene-based composites for high-performance supercapacitors. *Industrial crops and products*, Elsevier, v. 109, p. 410–419, 2017.
- 121 HAN, W.; NIU, W.-Y.; SUN, B.; SHI, G.-C.; CUI, X.-Q. Biofabrication of polyphenols stabilized reduced graphene oxide and its anti-tuberculosis activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Elsevier, v. 165, p. 305–309, 2016.
- 122 AMORIM, P. H. O. *Caracterização térmica e estudo de polimorfismo de fármacos antihipertensivos da classe dos  $\beta$ -bloqueadores: nadolol e atenolol*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012.
- 123 DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, Molecular Diversity Preservation International, v. 15, n. 10, p. 7313–7352, 2010.
- 124 AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K.; MOHAMED, A.; SAHENA, F.; JAHURUL, M.; GHAFOOR, K.; NORULAINI, N.; OMAR, A. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of food engineering*, Elsevier, v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013.
- 125 LEE, G.; KIM, B. S. Biological reduction of graphene oxide using plant leaf extracts. *Biotechnology progress*, Wiley Online Library, v. 30, n. 2, p. 463–469, 2014.
- 126 HATAMIE, S.; AKHAVAN, O.; SADRNEZHAAD, S. K.; AHADIAN, M. M.; SHIROLKAR, M. M.; WANG, H. Q. Curcumin-reduced graphene oxide sheets and their effects on human breast cancer cells. *Materials science and engineering: C*, Elsevier, v. 55, p. 482–489, 2015.
- 127 NETO, M. L.; AGRA, K.; FILHO, J. S.; JORGE, F. Tddft calculations and photoacoustic spectroscopy experiments used to identify phenolic acid functional biomolecules in brazilian tropical fruits in natura. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 193, p. 249–257, 2018.
- 128 ALMEIDA, D. F. L. d. S. *Estudo das vias metabólicas das plantas na síntese de pigmentos naturais*. Tese (Doutorado), 2017.
- 129 ANKU, W. W.; MAMO, M. A.; GOVENDER, P. P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic compounds-natural sources, importance and applications*, InTech London, p. 419–443, 2017.
- 130 ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos-uma breve revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)*, Instituto Adolfo Lutz, v. 66, n. 1, p. 01–09, 2007.

- 131 LEE, S.-J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K.-G. Identification of volatile components in basil (*ocimum basilicum* l.) and thyme leaves (*thymus vulgaris* l.) and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, Elsevier, v. 91, n. 1, p. 131–137, 2005.
- 132 PIETTA, P.; MINOGGIO, M.; BRAMATI, L. Plant polyphenols: Structure, occurrence and bioactivity. In: *Studies in natural products chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2003. v. 28, p. 257–312.
- 133 SHAHIDI, F.; NACZK, M. Foods phenolics. sources, chemistry, effects, application. tecnnomic, publishing co. *Inc Eds. Lancaster, Pennsylvania, USA*, 1995.
- 134 BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition reviews*, Oxford University Press Oxford, UK, v. 56, n. 11, p. 317–333, 1998.
- 135 CHEYNIER, V. Phenolic compounds: from plants to foods. *Phytochemistry reviews*, Springer, v. 11, n. 2, p. 153–177, 2012.
- 136 SANTOS, D. Y. A. C. d. *Botânica aplicada: metabólicos secundários na interação planta-ambiente*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015.
- 137 ROSA, M. de O.; MACHADO, F. de S.; FRUSCIANTE, M. R.; GUTIERREZ, L. L. P.; FUNCHAL, C. Efeito protetor do resveratrol na doença de alzheimer. *Revista Brasileira Multidisciplinar*, v. 20, n. 1, p. 174–193, 2017.
- 138 ISLAM, M. T. Oxidative stress and mitochondrial dysfunction-linked neurodegenerative disorders. *Neurological research*, Taylor & Francis, v. 39, n. 1, p. 73–82, 2017.
- 139 MANOHARAN, S.; GUILLEMIN, G. J.; ABIRAMASUNDARI, R. S.; ESSA, M. M.; AKBAR, M.; AKBAR, M. D. The role of reactive oxygen species in the pathogenesis of alzheimer’s disease, parkinson’s disease, and huntington’s disease: a mini review. *Oxidative medicine and cellular longevity*, Hindawi, v. 2016, 2016.
- 140 HUANG, W.-Y.; CAI, Y.-Z.; ZHANG, Y. Natural phenolic compounds from medicinal herbs and dietary plants: potential use for cancer prevention. *Nutrition and cancer*, Taylor & Francis, v. 62, n. 1, p. 1–20, 2009.
- 141 JAFARI, S.; SAEIDNIA, S.; ABDOLLAHI, M. Role of natural phenolic compounds in cancer chemoprevention via regulation of the cell cycle. *Current pharmaceutical biotechnology*, Bentham Science Publishers, v. 15, n. 4, p. 409–421, 2014.
- 142 KUSIRISIN, W.; SRICHAIRATANAKOOL, S.; LERTTRAKARNNON, P.; LAI-LERD, N.; SUTTAJIT, M.; JAIKANG, C.; CHAIYASUT, C. Antioxidative activity, polyphenolic content and anti-glycation effect of some thai medicinal plants traditionally used in diabetic patients. *Medicinal chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 5, n. 2, p. 139–147, 2009.
- 143 ZHAO, B. Natural antioxidants protect neurons in alzheimer’s disease and parkinson’s disease. *Neurochemical Research*, Springer, v. 34, n. 4, p. 630–638, 2009.
- 144 KURIN, E.; ATANASOV, A. G.; DONATH, O.; HEISS, E. H.; DIRSCH, V. M.; NAGY, M. Synergy study of the inhibitory potential of red wine polyphenols on vascular smooth muscle cell proliferation. *Planta medica*, Georg Thieme Verlag KG, v. 78, n. 08, p. 772–778, 2012.

- 145 SCHAUSS, A. G.; WU, X.; PRIOR, R. L.; OU, B.; PATEL, D.; HUANG, D.; KABABICK, J. P. Phytochemical and nutrient composition of the freeze-dried amazonian palm berry, euterpe oleracea mart.(acai). *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 54, n. 22, p. 8598–8603, 2006.
- 146 BARBOSA, P. O.; PALA, D.; SILVA, C. T.; SOUZA, M. O. de; AMARAL, J. F. do; VIEIRA, R. A. L.; FOLLY, G. A. de F.; VOLP, A. C. P.; FREITAS, R. N. de. Açai (euterpe oleracea mart.) pulp dietary intake improves cellular antioxidant enzymes and biomarkers of serum in healthy women. *Nutrition*, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 674–680, 2016.
- 147 PESSOA, T. S.; FERREIRA, L. E. de L.; SILVA, M. P. da; NETO, L. M. P.; NASCIMENTO, B. F. do; FRAGA, T. J. M.; JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTI, J. V.; SOBRINHO, M. A. da M. Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. *Journal of cleaner production*, Elsevier, v. 240, p. 118047, 2019.
- 148 MARTINOT, J. F.; PEREIRA, H. d. S.; SILVA, S. C. P. d. Coletar ou cultivar: as escolhas dos produtores de açai-da-mata (euterpe precatoria) do amazonas. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, SciELO Brasil, v. 55, n. 4, p. 751–766, 2017.
- 149 PARENTE, V.; JÚNIOR, A. O.; COSTA, A. Projeto potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica–açai. *Manaus/AM: Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA) e Instituto Superior de Administração e Economia ISAE/Fundação Getúlio Vargas (FGV)*, 2003.
- 150 MARTINEZ, R. M.; GUIMARÃES, D. d. A. B.; BERNIZ, C. R.; ABREU, J. P. d.; ROCHA, A. P. M. d.; MOURA, R. S. d.; RESENDE, A. C.; TEODORO, A. J. Açai (euterpe oleracea mart.) seed extract induces cell cycle arrest and apoptosis in human lung carcinoma cells. *Foods*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 11, p. 178, 2018.
- 151 YAMAGUCHI, K. K. de L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; VEIGA-JUNIOR, V. F. da. Amazon acai: chemistry and biological activities: a review. *Food chemistry*, Elsevier, v. 179, p. 137–151, 2015.
- 152 PESSOA, T. S.; FERREIRA, L. E. de L.; SILVA, M. P. da; NETO, L. M. P.; NASCIMENTO, B. F. do; FRAGA, T. J. M.; JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTI, J. V.; SOBRINHO, M. A. da M. Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. *Journal of cleaner production*, Elsevier, v. 240, p. 118047, 2019.
- 153 MELO, P. S.; SELANI, M. M.; GONÇALVES, R. H.; PAULINO, J. de O.; MASSARIOLI, A. P.; ALENCAR, S. M. de. Açai seeds: An unexplored agro-industrial residue as a potential source of lipids, fibers, and antioxidant phenolic compounds. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 161, p. 113204, 2021.
- 154 MESQUITA, A. de L.; BARRERO, N. G.; FIORELLI, J.; CHRISTOFORO, A. L.; FARIA, L. J. G. D.; LAHR, F. A. R. Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (euterpe oleracea mart.) fruit: A new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 112, p. 644–651, 2018.

- 155 MONTEIRO, A. F.; MIGUEZ, I. S.; SILVA, J. P. R. B.; SILVA, A. S. da. High concentration and yield production of mannose from açai (euterpe oleracea mart.) seeds via mannanase-catalyzed hydrolysis. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.
- 156 NOGUEIRA, A. K. M.; SANTANA, A. C. d.; GARCIA, W. S. A dinâmica do mercado de açai fruto no estado do pará: de 1994 a 2009. *Revista Ceres*, SciELO Brasil, v. 60, n. 3, p. 324–331, 2013.
- 157 RUIZ, L.; RUIZ, L.; MACO, M.; COBOS, M.; GUTIERREZ-CHOQUEVILCA, A.-L.; ROUMY, V. Plants used by native amazonian groups from the nanay river (peru) for the treatment of malaria. *Journal of Ethnopharmacology*, Elsevier, v. 133, n. 2, p. 917–921, 2011.
- 158 BOURDY, G.; DEWALT, S.; MICHEL, L. C. D.; ROCA, A.; DEHARO, E.; MUÑOZ, V.; BALDERRAMA, L.; QUENEVO, C.; GIMENEZ, A. Medicinal plants uses of the tacana, an amazonian bolivian ethnic group. *Journal of ethnopharmacology*, Elsevier, v. 70, n. 2, p. 87–109, 2000.
- 159 MELO, P. S.; SELANI, M. M.; GONÇALVES, R. H.; PAULINO, J. de O.; MASSARIOLI, A. P.; ALENCAR, S. M. de. A ai seeds: An unexplored agro-industrial residue as a potential source of lipids, fibers, and antioxidant phenolic compounds. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 161, p. 113204, 2021.
- 160 CEDRIM, P. C. A. S.; BARROS, E. M. A.; NASCIMENTO, T. G. d. Propriedades antioxidantes do a ai (euterpe oleracea) na síndrome metab lica. *Brazilian Journal of Food Technology*, SciELO Brasil, v. 21, 2018.
- 161 MARTINS, G. R.; AMARAL, F. R. L. do; BRUM, F. L.; MOHANA-BORGES, R.; MOURA, S. S. de; FERREIRA, F. A.; SANGENITO, L. S.; SANTOS, A. L.; FIGUEIREDO, N. G.; SILVA, A. S. da. Chemical characterization, antioxidant and antimicrobial activities of a ai seed (euterpe oleracea mart.) extracts containing a-and b-type procyanidins. *LWT*, Elsevier, v. 132, p. 109830, 2020.
- 162 CANUTO, G.; XAVIER, A.; NEVES, L. C.; BENASSI, M. d. T. et al. Physical and chemical characterization of fruit pulps from amazonia and their correlation to free radical scavenger activity. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Sociedade Brasileira de Fruticultura, v. 32, n. 4, p. 1196–1205, 2010.
- 163 HASSIMOTTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 53, n. 8, p. 2928–2935, 2005.
- 164 RUFINO, M. S.; ALVES, R. E.; FERNANDES, F. A.; BRITO, E. S. Free radical scavenging behavior of ten exotic tropical fruits extracts. *Food Research International*, Elsevier, v. 44, n. 7, p. 2072–2075, 2011.
- 165 ZHU, F.; DU, B.; XU, B. Anti-inflammatory effects of phytochemicals from fruits, vegetables, and food legumes: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*, Taylor & Francis, v. 58, n. 8, p. 1260–1270, 2018.

- 166 CARVALHO, A. V.; SILVEIRA, T. Ferreira Ferreira da; MATTIETTO, R. d. A.; OLIVEIRA, M. d. S. Padilha de; GODOY, H. T. Chemical composition and antioxidant capacity of açai (euterpe oleracea) genotypes and commercial pulps. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Wiley Online Library, v. 97, n. 5, p. 1467–1474, 2017.
- 167 SILVEIRA, T. F. F. da; GODOY, H. T. Non-anthocyanin phenolic compounds in açai (e uterpe oleracea mart.) juice by ultrahigh-performance liquid chromatography-diode array detector (uhplc-dad): A multivariate optimization. *Journal of chromatographic science*, Oxford University Press, v. 57, n. 2, p. 139–148, 2019.
- 168 PACHECO-PALENCIA, L. A.; MERTENS-TALCOTT, S.; TALCOTT, S. T. Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from acai (euterpe oleracea mart.). *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 56, n. 12, p. 4631–4636, 2008.
- 169 OLIVEIRA, A. F. A.; MAR, J. M.; SANTOS, S. F.; JÚNIOR, J. L. da S.; KLUCZKOVSKI, A. M.; BAKRY, A. M.; BEZERRA, J. de A.; NUNOMURA, R. d. C. S.; SANCHES, E. A.; CAMPELO, P. H. Non-thermal combined treatments in the processing of açai (euterpe oleracea) juice. *Food chemistry*, Elsevier, v. 265, p. 57–63, 2018.
- 170 GORDON, A.; CRUZ, A. P. G.; CABRAL, L. M. C.; FREITAS, S. C. de; TAXI, C. M. A. D.; DONANGELO, C. M.; MATTIETTO, R. de A.; FRIEDRICH, M.; MATTA, V. M. da; MARX, F. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of açai fruits (euterpe oleraceae mart.) during ripening. *Food chemistry*, Elsevier, v. 133, n. 2, p. 256–263, 2012.
- 171 SILVA, F. M.; SILVA, C. L. Colour changes in thermally processed cupuaçu (theobroma grandiflorum) puree: critical times and kinetics modelling. *International journal of food science & technology*, Wiley Online Library, v. 34, n. 1, p. 87–94, 1999.
- 172 SILVA, L. F. R. da; GOMES, A. d. S.; CASTRO, D. R. G.; SOUZA, F. d. C. d. A.; MAR, J. M.; SILVA, L. S. da; SANCHES, E. A.; BEZERRA, J. d. A.; BAKRY, A. M.; CAMPELO, P. H. Ultrasound-assisted homogenization and gum arabic combined to physicochemical quality of cupuaçu juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, Wiley Online Library, v. 43, n. 9, p. e14072, 2019.
- 173 PEREIRA, A. L.; ABREU, V. K.; RODRIGUES, S. Cupuassu—theobroma grandiflorum. In: *Exotic fruits*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 159–162.
- 174 ALVES, R. M.; SILVA, C. R. d. S.; ALBUQUERQUE, P. S. B. d.; SANTOS, V. S. d. Phenotypic and genotypic characterization and compatibility among genotypes to select elite clones of cupuassu. *Acta Amazonica*, SciELO Brasil, v. 47, n. 3, p. 175–184, 2017.
- 175 LIMA, M. C. F. d. et al. Caracterização de substâncias fenólicas e alcaloides dos resíduos do cupuaçu (theobroma grandiflorum (willd. ex spreng.) schum). Universidade Federal do Amazonas, 2013.
- 176 FRANCO, M. R. B.; SHIBAMOTO, T. Volatile composition of some brazilian fruits: umbu-caja (spondias citherea), camu-camu (myrciaria dubia), araçá-boi (eugenia stipitata), and cupuaçu (theobroma grandiflorum). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 48, n. 4, p. 1263–1265, 2000.

- 177 HOMMA, A. K. O. Plant extractivism or plantation: what is the best option for the amazon? *estudos avançados*, SciELO Brasil, v. 26, n. 74, p. 167–186, 2012.
- 178 COHEN, K. d. O.; JACKIX, M. d. N. H. Estudo do liquor de cupuaçu. *Food Science and Technology*, SciELO Brasil, v. 25, n. 1, p. 182–190, 2005.
- 179 BRAGA, I. d. S. et al. Desenvolvimento de papinha infantil com cupuaçu (*theobroma grandiflorum*) e batata doce (*ipomoea batatas*). Brasil, 2020.
- 180 COSTA, R. Silva da; SILVA, N. de F.; ALVES, T. V. G.; SILVA, M. Fernandes da; BRASIL, D. do S. B.; RIBEIRO-COSTA, R. M.; CONVERTI, A.; SILVA, J. O. C. Antioxidant activity of an industrial cupuassu seed by-product: Molecular modeling of phenolic compounds. *Chemical engineering & technology*, Wiley Online Library, v. 42, n. 2, p. 397–406, 2019.
- 181 MELO, P. T. S.; NUNES, J. C.; OTONI, C. G.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de. Combining cupuassu (*theobroma grandiflorum*) puree, pectin, and chitosan nanoparticles into novel edible films for food packaging applications. *Journal of food science*, Wiley Online Library, v. 84, n. 8, p. 2228–2233, 2019.
- 182 BORGES, M. d. S. Avaliação de biomassas residuais produzidas no tocantins como potenciais matérias-primas para a biorrefinaria. Universidade Federal do Tocantins, 2020.
- 183 SANTOS, E. C. S. d.; SOUZA, R. C. R.; SEYE, O. et al. Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia. *Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural*, SciELO Brasil, 2004.
- 184 NAZARÉ, R. F. R. de; BARBOSA, W.; VIÉGAS, R. Processamento das sementes de cupuaçu para a obtenção de cupulate. *Embrapa Amazônia Oriental-Séries anteriores (INFOTECA-E)*, Belém, PA: EMBRAPA-CPATU, 1990., 1990.
- 185 VASCONCELOS, M.; SILVA, M.; MAIA, J.; GOTTLIEB, O. Estudo químico das sementes do cupuaçu. *Acta Amazonica*, SciELO Brasil, v. 5, n. 3, p. 293–295, 1975.
- 186 PEREIRA, A. L. F.; FEITOSA, W. S. C.; ABREU, V. K. G.; LEMOS, T. de O.; GOMES, W. F.; NARAIN, N.; RODRIGUES, S. Impact of fermentation conditions on the quality and sensory properties of a probiotic cupuassu (*theobroma grandiflorum*) beverage. *Food Research International*, Elsevier, v. 100, p. 603–611, 2017.
- 187 PUGLIESE, A. G.; TOMAS-BARBERAN, F. A.; TRUCHADO, P.; GENOVESE, M. I. Flavonoids, proanthocyanidins, vitamin c, and antioxidant activity of *theobroma grandiflorum* (cupuassu) pulp and seeds. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 61, n. 11, p. 2720–2728, 2013.
- 188 LOPES, R.; OLIVEIRA, M. d. S. P. de; CAVALLARI, M. M.; BARBIERI, R. L. *Palmeiras nativas do Brasil*. [S.l.]: Embrapa, 2015.
- 189 COSTA, J. R. d.; LEEUWEN, J. V.; COSTA, J. A. Tucumã-do-amazonas, *astrocaryum tucuma martius*. *Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica.*, pgs. 221-228, CIFOR, Imazon, 2005.
- 190 BACELAR-LIMA, C. G.; MENDONÇA, M. S. d.; BARBOSA, T. C. T. Morfologia floral de uma população de tucumã, *astrocaryum aculeatum meyer* (arecaceae) na amazônia central. *Acta Amazonica*, SciELO Brasil, v. 36, p. 407–412, 2006.



- 191 BROCHIER, J. Hulie naturellementt riche en caroténoides (astrocaryum vulgare mart). *París: JBA*, 2000.
- 192 DIDONET, A. A.; FERRAZ, I. D. K. O comércio de frutos de tucumã (astrocaryum aculeatum g. mey-arecaceae) nas feiras de manaus (amazonas, brasil). *Revista Brasileira de Fruticultura*, SciELO Brasil, v. 36, p. 353–362, 2014.
- 193 LIRA, H. N. F.; PORTELA, M. H. A.; JÚNIOR, S. D.; NETO, F. M. R.; QUEIROZ, S. R. B. de; SANTOS, S. L. B. dos. Study of tucumã (astrocaryum aculeatum) waste to produce biodiesel by conjugated processes. 2023.
- 194 OLIVEIRA, M.; OLIVEIRA, N. de; ABREU, L.; PARACAMPO, N. Astrocaryum aculeatum e a. vulgare: tucumã-do-amazonas e tucumã-do-pará. In: CORADIN, L.; CAMILLO, J.; VIEIRA, ICG (ed.). *Espécies nativas da flora . . .*, 2022.
- 195 MENDONÇA, I. M.; PAES, O. A.; MAIA, P. J.; SOUZA, M. P.; ALMEIDA, R. A.; SILVA, C. C.; JR, S. D.; FREITAS, F. A. de. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (astrocaryum aculeatum meyer): Parameters optimization study. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 130, p. 103–110, 2019.
- 196 KIELING, A. C.; SANTANA, G. P.; SANTOS, M. C. D.; NETO, J. C. D. M.; PINO, G. G. D.; SANTOS, M. D. D.; JR, S. D.; PANZERA, T. H. Wood-plastic composite based on recycled polypropylene and amazonian tucumã (astrocaryum aculeatum) endocarp waste. *Fibers and Polymers*, Springer, v. 22, n. 10, p. 2834–2845, 2021.
- 197 DIDONET, A. A.; ANTONIASSI, R.; BACK, G. R.; FARIA-MACHADO, A. F. de; WILHELM, A. E.; FERRAZ, I. D. K. Characterization of amount and quality of tucuman kernel oil as a potential biomass. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Wiley Online Library, v. 97, n. 9, p. 955–962, 2020.
- 198 FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, Elsevier, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.
- 199 LIRA, C. S.; BERRUTI, F. M.; PALMISANO, P.; BERRUTI, F.; BRIENS, C.; PÉCORA, A. A. Fast pyrolysis of amazon tucumã (astrocaryum aculeatum) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 99, p. 23–31, 2013.
- 200 JR, S. V. C. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber, São Paulo*, v. 430, n. 2004, 2004.
- 201 BLASIO, C. D. Thermogravimetric analysis (tga). In: *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. [S.l.]: Springer, 2019. p. 91–102.
- 202 MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- 203 VYAZOVKIN, S.; RIVES, V.; SCHICK, C. *Making impact in thermal sciences: overview of highly cited papers published in Thermochimica Acta*. [S.l.]: Elsevier, 2010. 1–5 p.

- 204 GEBREEGZIABHER, G.; ASEMAHEGNE, A.; AYELE, D.; DHAKSHNAMORTHY, M.; KUMAR, A. One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. *Materials Today Chemistry*, Elsevier, v. 12, p. 233–239, 2019.
- 205 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing, 1956.
- 206 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. *X-ray diffraction: a practical approach*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1998.
- 207 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons New York, 2018. v. 9.
- 208 MANORATNE, C.; ROSA, S.; KOTTEGODA, I. Xrd-hta, uv visible, ftir and sem interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite. *Material Science Research India*, v. 14, n. 1, p. 19–30, 2017.
- 209 GOLDSTEIN, J. *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- 210 GOLINEJAD, S.; MIRJALILI, M. H. Fast and cost-effective preparation of plant cells for scanning electron microscopy (sem) analysis. *Analytical Biochemistry*, Elsevier, v. 609, p. 113920, 2020.
- 211 MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos materiais: uma introdução*. [S.l.]: Editora E-papers, 2002.
- 212 SUGA, M.; ASAHINA, S.; SAKUDA, Y.; KAZUMORI, H.; NISHIYAMA, H.; NO-KUO, T.; ALFREDSSON, V.; KJELLMAN, T.; STEVENS, S. M.; CHO, H. S. et al. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. *Progress in Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 42, n. 1-2, p. 1–21, 2014.
- 213 GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2017.
- 214 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.
- 215 LEAL, L. H. M. *Fundamentos de microscopia*. [S.l.: s.n.], 2000.
- 216 REIMER, L. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. [S.l.]: IOP Publishing, 2000.
- 217 VERNON-PARRY, K. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, Elsevier, v. 13, n. 4, p. 40–44, 2000.
- 218 KOHL, H.; REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy*. [S.l.: s.n.], 2008.
- 219 SANTANA, S. *Microestrutura de um Aço Maraging 350 Submetido a Tratamentos Termomecânicos*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

- 220 HAYAT, M. *Basic techniques for transmission electron microscopy*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- 221 MALARD, L.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports*, Elsevier, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009.
- 222 FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 47–57, 2007.
- 223 WU, J.-B.; LIN, M.-L.; CONG, X.; LIU, H.-N.; TAN, P.-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 5, p. 1822–1873, 2018.
- 224 ROURKE, J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; WILSON, N. R. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 123, n. 14, p. 3231–3235, 2011.
- 225 FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P.; COSTA, A. P. d.; NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 22, 2017.
- 226 XU, B. J.; CHANG, S. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. *Journal of food science*, Wiley Online Library, v. 72, n. 2, p. S159–S166, 2007.
- 227 RODRIGUES, T.; GUIMARÃES, S.; RODRIGUES-DAS-DÔRES, R.; GABRIEL, J. Métodos de secagem e rendimento dos extratos de folhas de *Plectranthus barbatus* (boldo-da-terra) e *P. ornatus* (boldo-miúdo). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, SciELO Brasil, v. 13, p. 587–590, 2011.
- 228 QI, J.; ZHANG, S.; XIE, C.; LIU, Q.; YANG, S. Fabrication of erythrina senegalensis leaf extract mediated reduced graphene oxide for cardiac repair applications in the nursing care. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Taylor & Francis, v. 51, n. 1, p. 143–149, 2021.
- 229 SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, Am Soc Enol Viticulture, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.
- 230 BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.-E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, Elsevier, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.
- 231 NAZIR, M. S.; WAHJOEDI, B. A.; YUSSOF, A. W.; ABDULLAH, M. A. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 2161–2172, 2013.
- 232 SCHENZEL, K.; FISCHER, S. Raman spectroscopy—a rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs. *Cellulose*, Springer, v. 8, p. 49–57, 2001.

- 233 SILVA, A. M. P. d.; MARGALHO, D. E.; JUNIOR, D. S. C. Efeito da adição de resíduo do endocarpo de tucumã (*astrocaryum aculeatum*) em poliestireno de alto impacto (psai). *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 25, 2020.
- 234 QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 50, n. 18, p. 10424–10433, 2011.
- 235 FERNANDES, A.; CRUZ-LOPES, L.; ESTEVES, B.; EVTYUGIN, D. Microwaves and ultrasounds as emerging techniques for lignocellulosic materials. Preprints, 2023.
- 236 ZARDO, I.; SOBCZYK, A. de E.; MARCZAK, L. D. F.; SARKIS, J. Optimization of ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from sunflower seed cake using response surface methodology. *Waste and Biomass Valorization*, Springer, v. 10, p. 33–44, 2019.
- 237 FILHO, V. C.; YUNES, R. A. Estratégias para a obtenção de compostos farmacologicamente ativos a partir de plantas medicinais: conceitos sobre modificação estrutural para otimização da atividade. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 21, p. 99–105, 1998.
- 238 JEAN-MARIE, E.; JIANG, W.; BEREAU, D.; ROBINSON, J.-C. *Theobroma cacao* and *theobroma grandiflorum*: Botany, composition and pharmacological activities of pods and seeds. *Foods*, MDPI, v. 11, n. 24, p. 3966, 2022.
- 239 HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 2005.
- 240 TORRES, L. D. F. B.; CRUZ, J. N. Natural products from the amazon used by the cosmetic industry. In: *Drug Discovery and Design Using Natural Products*. [S.l.]: Springer, 2023. p. 525–537.
- 241 MORTON, L. W.; CACCETTA, R. A.-A.; PUDDEY, I. B.; CROFT, K. D. Chemistry and biological effects of dietary phenolic compounds: relevance to cardiovascular disease. *Clinical and experimental pharmacology and physiology*, Wiley Online Library, v. 27, n. 3, p. 152–159, 2000.
- 242 COSTA, R. S. d.; SANTOS, O. V. d.; LANNES, S. C. d. S.; CASAZZA, A. A.; ALIAKBARIAN, B.; PEREGO, P.; RIBEIRO-COSTA, R. M.; CONVERTI, A.; JÚNIOR, J. O. C. S. Bioactive compounds and value-added applications of cupuassu (*theobroma grandiflorum* schum.) agroindustrial by-product. *Food Science and Technology*, SciELO Brasil, v. 40, p. 401–407, 2019.
- 243 ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M. Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 33, p. 2202–2210, 2010.
- 244 RUFINO, M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de; MORAIS, S. M. de; SAMPAIO, C. d. G.; PÉREZ-JIMENEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre dp<sup>ph</sup>. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2007., 2007.

- 245 BERGAMASCHI, K. B. Capacidade antioxidante e composição química de resíduos vegetais visando seu aproveitamento. *Piracicaba: USP*, 2010.
- 246 FERREIRA, E. d. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. d. S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*astrocaryum vulgare mart*). *Alimentos e Nutrição Araraquara*, v. 19, n. 4, p. 427–433, 2009.
- 247 HABTE, A. T.; AYELE, D. W. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rgo) started from graphene oxide (go) using the tour method with different parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, v. 2019, 2019.
- 248 FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J.; VILLAR-RODIL, S.; SOLIS-FERNANDEZ, P.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. Vitamin c is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, 2010.
- 249 SIERADZKA, M.; ŚLUSARCZYK, C.; BINIAŚ, W.; FRYCZKOWSKI, R. The role of the oxidation and reduction parameters on the properties of the reduced graphene oxide. *Coatings*, MDPI, v. 11, n. 2, p. 166, 2021.
- 250 ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. Ftir spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, Taylor & Francis, v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016.
- 251 CHU, H.-J.; LEE, C.-Y.; TAI, N.-H. Green reduction of graphene oxide by hibiscus sabdariffa l. to fabricate flexible graphene electrode. *Carbon*, Elsevier, v. 80, p. 725–733, 2014.
- 252 EMIRU, T. F.; AYELE, D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, Taylor & Francis, v. 4, n. 1, p. 74–79, 2017.
- 253 HE, D.; PENG, Z.; GONG, W.; LUO, Y.; ZHAO, P.; KONG, L. Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 16, p. 11966–11972, 2015.
- 254 MORAES, H. S.; MALFATTI, C. R. M. Desenvolvimento de refrigerante com adição de extrato de baccharis dracunculifolia: Análises físico-químicas e antioxidantes. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 5, p. e26311528160–e26311528160, 2022.
- 255 TEWATIA, K.; SHARMA, A.; SHARMA, M.; KUMAR, A. Synthesis of graphene oxide and its reduction by green reducing agent. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 44, p. 3933–3938, 2021.
- 256 AKBARZADEH, S.; RAMEZANZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B.; BAHLAKEH, G. A green assisted route for the fabrication of a high-efficiency self-healing anti-corrosion coating through graphene oxide nanoplatfrom reduction by tamarindus indica extract. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 390, p. 122147, 2020.
- 257 PANICKER, N. J.; SAHU, P. P. Green reduction of graphene oxide using phytochemicals extracted from pomelo grandis and tamarindus indica and its supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 32, n. 11, p. 15265–15278, 2021.

- 258 GIJARE, M.; CHAUDHARI, S.; EKAR, S.; GARJE, A. Reduced graphene oxide based electrochemical nonenzymatic human serum glucose sensor. *ES Materials & Manufacturing*, Engineered Science Publisher, v. 14, p. 110–119, 2021.
- 259 PARVATHI, E.; ARJUN, G.; AKSHAYA, C.; DILRAJ, N.; DEEPAK, N. Novel mussaenda glabrata leaves extract for facile green synthesis of reduced graphene oxide with enhanced rhodamine b dye removal efficiency. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Elsevier, v. 30, p. 100868, 2022.
- 260 VERMA, S.; DAS, T.; PANDEY, V. K.; VERMA, B. Facile and scalable synthesis of reduced-graphene oxide using different green reducing agents and its characterizations. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, v. 129, p. 109361, 2022.
- 261 CHENG, H.; LIN, J.; SU, Y.; CHEN, D.; ZHENG, X.; ZHU, H. Green synthesis of soluble graphene in organic solvent via simultaneous functionalization and reduction of graphene oxide with urushiol. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 23, p. 100938, 2020.
- 262 THAKUR, S.; KARAK, N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 14, p. 5331–5339, 2012.
- 263 LEI, Y.; TANG, Z.; LIAO, R.; GUO, B. Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide. *Green chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 7, p. 1655–1658, 2011.
- 264 CHEN, D.; LI, L.; GUO, L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 32, p. 325601, 2011.
- 265 ANDONOVIC, B.; TEMKOV, M.; ADEMI, A.; PETROVSKI, A.; GROZDANOV, A.; PAUNOVIĆ, P.; DIMITROV, A. Laue functions model vs scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of xrd data. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria, 2014.
- 266 PAREDES, J.; VILLAR-RODIL, S.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.
- 267 DING, Y.; ZHANG, P.; ZHUO, Q.; REN, H.; YANG, Z.; JIANG, Y. A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under uv irradiation. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 21, p. 215601, 2011.
- 268 ZHAN, D.; NI, Z.; CHEN, W.; SUN, L.; LUO, Z.; LAI, L.; YU, T.; WEE, A. T. S.; SHEN, Z. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 49, n. 4, p. 1362–1366, 2011.
- 269 AKHAVAN, O. Graphene nanomesh by zno nanorod photocatalysts. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 7, p. 4174–4180, 2010.
- 270 KUMAR, S.; BHOROLUA, D.; OJHA, A. K.; KUMAR, A. Onion juice assisted green reduction of graphene oxide with tunable structural and optical properties: Effect of onion juice concentration and reaction temperature. *Advanced Materials Letters*, International Association of Advanced Materials, v. 10, n. 1, p. 58–66, 2019.

- 271 OLIVEIRA, A.; PEREIRA, A.; BETTIO, G.; TARLEY, C. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho. 2019.
- 272 HOU, D.; LIU, Q.; CHENG, H.; LI, K.; WANG, D.; ZHANG, H. Chrysanthemum extract assisted green reduction of graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 183, p. 76–82, 2016.
- 273 AUNKOR, M.; MAHBUBUL, I.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. The green reduction of graphene oxide. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 33, p. 27807–27828, 2016.

## ANEXO A – AMOSTRAS PRODUZIDAS PARA OS EXTRATOS NATURAIS.

Matéria Prima	Tempo (min)	Solvente (%)	Matéria Prima	Tempo (min)	Solvente (%)	Matéria Prima	Tempo (min)	Solvente (%)	
EO	20	60:40	CC	20	60:40	AC	20	60:40	
		70:30			70:30				
		90:10			90:10				
	30	60:40		30	60:40		30	70:30	
		70:30			70:30				
		90:10			90:10				
	40	60:40		40	40		60:40	40	60:40
		70:30					70:30		
		90:10					90:10		
Total de amostras para cada espécie:	9 amostras		9 amostras	9 amostras		9 amostras	9 amostras		
<b>TOTAL:</b>				<b>27 amostras</b>					



## ANEXO B – RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE FENÓLICOS TOTAIS.

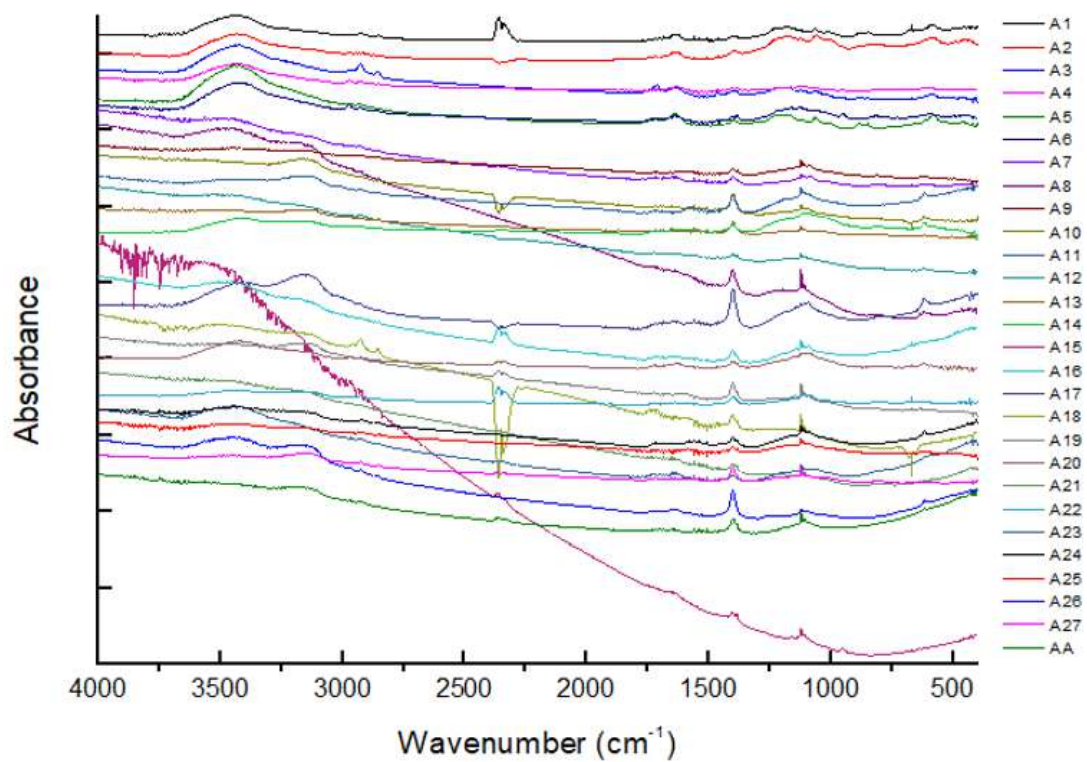
Amostra	% Inibição		Média	Desvio Padrão	ug eq.Ac G/ml		Média	Desvio Padrão
1	57,55	56,53	53,11	2,33	336,05	330,00	309,82	13,73
2	2,94	4,95	4,74	1,10	13,45	25,32	24,09	6,52
3	10,62	10,45	11,09	0,33	58,82	57,82	61,59	1,95
4	48,98	55,42	53,20	3,27	285,41	323,45	310,32	19,32
5	7,73	7,22	6,77	0,48	41,73	38,73	36,09	2,82
6	42,09	41,94	42,06	0,08	24,68	24,82	24,55	0,14
7	58,28	57,98	56,88	0,73	340,32	338,55	332,09	4,33
8	4,02	4,35	4,18	0,16	19,86	21,77	20,77	0,95
9	10,04	10,67	8,86	0,92	55,41	59,09	48,41	5,43
10	42,92	42,64	39,92	1,66	249,64	247,95	231,86	9,81
11	4,82	4,60	4,76	0,11	24,55	23,27	24,18	0,66
12	10,43	10,27	10,07	0,18	57,73	56,73	55,55	1,09
13	37,15	39,05	40,30	1,59	215,50	226,77	234,14	9,39
14	5,08	4,56	4,78	0,26	26,09	23,05	24,32	1,53
15	4,05	4,62	4,09	0,32	20,00	23,41	20,23	1,91
16	40,80	41,82	42,76	0,98	237,09	243,14	248,68	5,80
17	4,45	5,93	4,49	0,84	22,36	31,09	22,59	4,97
18	13,48	13,25	15,10	1,01	75,73	74,36	85,27	5,94
19	37,63	31,47	32,96	3,21	218,36	182,00	190,77	18,98
20	5,92	5,72	5,49	0,22	31,05	29,86	28,50	1,27
21	10,51	9,40	10,63	0,68	58,18	51,59	58,86	4,02
22	29,99	27,54	32,85	2,66	173,23	158,77	190,14	15,70
23	7,11	6,69	7,09	0,24	38,09	35,59	37,95	1,41
24	13,69	10,77	13,46	1,62	79,18	77,77	68,59	5,75
25	30,32	31,29	28,14	1,62	180,14	186,00	192,91	6,39
26	4,21	5,84	6,71	1,27	21,64	31,55	18,05	6,99
27	8,16	8,46	8,43	0,16	45,59	47,41	47,23	1,00

100ug/ml	Branco		Abs		Abs - Branco		% inibição		media	desvpad		
1	0,0495	0,0495	0,0555	0,0613	0,0566	0,0060	0,0118	0,0071	99,5044	99,4135	99,3144	0,2545
2	0,0459	0,0459	0,5957	0,5683	0,6114	0,5498	0,5224	0,5655	54,5858	53,2889	54,9079	1,8018
3	0,0528	0,0528	0,0762	0,0814	0,0796	0,0234	0,0286	0,0268	98,0671	97,6376	97,8303	0,2181
4	0,0498	0,0498	0,0515	0,0470	0,0510	0,0017	-0,0028	0,0012	99,8596	100,2313	99,9009	0,2037
5	0,0531	0,0531	0,4229	0,3921	0,3975	0,3698	0,3390	0,3444	69,4540	71,9981	71,5521	1,3585
6	0,0499	0,0499	0,0484	0,0509	0,0515	-0,0015	0,0010	0,0016	100,1239	99,9174	99,8678	0,1358
7	0,0529	0,0529	0,0505	0,0527	0,0511	-0,0024	-0,0002	-0,0018	100,1982	100,0165	100,1487	0,0939
8	0,0474	0,0474	0,5712	0,5766	0,5121	0,5238	0,5292	0,4647	56,7334	56,2873	58,2120	2,9557
9	0,0472	0,0472	0,1151	0,1224	0,1058	0,0679	0,0752	0,0586	94,3914	93,7884	94,4464	0,6872
10	0,0489	0,0489	0,0482	0,0474	0,0469	-0,0007	-0,0015	-0,0020	100,0578	100,1239	100,1652	0,0542
11	0,0517	0,0517	0,7318	0,7308	0,6800	0,6801	0,6791	0,6283	43,8228	43,9054	45,2766	2,4468
12	0,0467	0,0467	0,0850	0,1142	0,1040	0,0383	0,0675	0,0573	96,8364	94,4244	95,5092	1,2241
13	0,0544	0,0544	0,0554	0,0562	0,0525	0,0010	0,0018	-0,0019	99,9174	99,8513	99,9752	0,1608
14	0,0464	0,0464	0,6509	0,6521	0,6849	0,6045	0,6057	0,6385	50,0675	49,9683	47,2590	1,5936
15	0,0475	0,0475	0,5707	0,5569	0,5696	0,5232	0,5094	0,5221	56,7830	57,9229	56,8738	1,5936
16	0,0463	0,0463	0,0586	0,0589	0,0548	0,0123	0,0126	0,0085	98,9840	98,9592	99,2979	0,1888
17	0,0455	0,0455	0,5531	0,6141	0,5615	0,5076	0,5686	0,5160	58,0715	53,0328	57,3777	2,7309
18	0,0422	0,0422	0,0884	0,0912	0,0914	0,0462	0,0490	0,0492	96,1838	95,9525	96,0241	0,1385
19	0,0517	0,0517	0,0500	0,0520	0,0515	-0,0017	0,0003	-0,0002	100,1404	99,9752	100,0165	0,0860
20	0,0455	0,0455	0,4641	0,4154	0,4532	0,4186	0,3699	0,4077	65,4231	69,4457	66,3234	2,1111
21	0,0512	0,0512	0,0800	0,0785	0,0933	0,0288	0,0273	0,0421	97,6211	97,7450	97,2962	0,6729
22	0,0452	0,0452	0,0496	0,0493	0,0515	0,0044	0,0041	0,0063	99,6366	99,6613	99,4796	0,0985
23	0,0494	0,0494	0,1614	0,1766	0,2009	0,1120	0,1272	0,1515	90,7486	89,4931	87,4859	1,6457
23	0,0435	0,0435	0,2059	0,2211	0,2437	0,1624	0,1776	0,2002	82,0790	80,4017	77,9077	2,0989
24	0,0442	0,0442	0,0557	0,0575	0,0570	0,0115	0,0133	0,0128	98,7310	98,5323	98,5875	0,1025
25	0,0467	0,0467	0,0517	0,0494	0,0478	0,0050	0,0027	0,0011	99,4482	99,7021	99,8786	0,2163
26	0,0452	0,0452	0,5829	0,6128	0,5809	0,5377	0,5676	0,5357	40,6643	37,3648	39,6380	1,9718
27	0,0442	0,0442	0,0776	0,0922	0,1034	0,0334	0,0480	0,0592	96,3143	94,7032	94,8282	1,4276

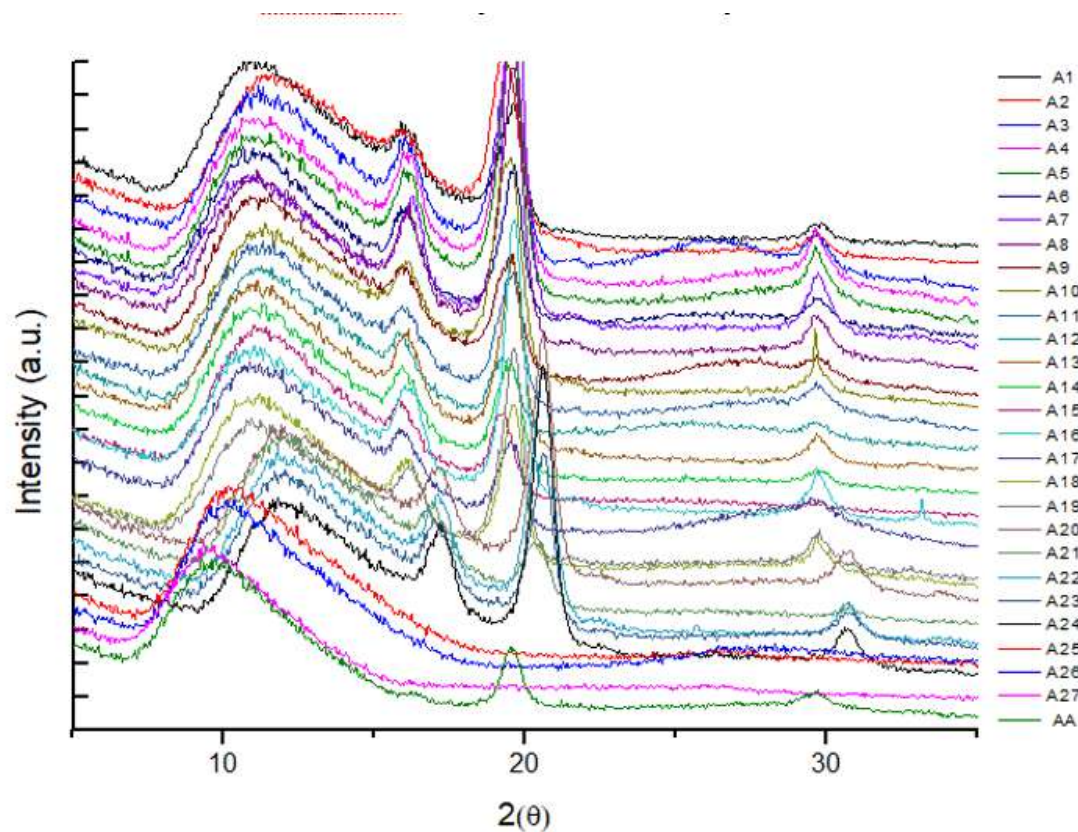
## Resultados obtidos na análise de DPPH:

<b>100ug/ml</b>	<b>% inibição</b>			<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
1	77,13218	75,98985	77,42834	76,9	0,8
2	45,08338	42,89391	42,58717	43,5	1,4
3	72,97536	71,45224	73,87441	72,8	1,2
4	75,0379	74,68886	74,08596	74,6	0,5
5	46,89208	43,66604	45,28435	45,3	1,6
6	72,61573	68,39544	68,52237	69,8	2,4
7	76,44466	74,08596	73,65229	74,7	1,5
8	29,28111	32,69753	32,48599	31,5	1,9
9	72,90132	73,21863	72,24553	72,8	0,5
10	76,42351	77,13218	77,17449	76,9	0,4
11	34,3793	30,64556	32,86676	32,6	1,9
12	70,54261	70,23587	72,3513	71,0	1,1
13	74,79463	74,69943	74,65712	74,7	0,1
14	37,52071	39,50922	39,37172	38,8	1,1
15	63,38187	64,37612	67,41177	65,1	2,1
16	76,36005	75,7783	76,36005	76,2	0,3
17	42,07947	38,64189	43,17949	41,3	2,4
18	70,77531	74,11769	73,19748	72,7	1,7
19	74,91098	75,29175	74,03307	74,7	0,6
20	55,449	56,17882	56,51729	56,0	0,5
21	61,26644	58,98177	57,13077	59,1	2,1
22	74,62539	75,73599	75,79946	75,4	0,7
23	60,40969	59,03466	59,45774	59,6	0,7
24	73,87171	73,23497	72,9962	73,4	0,5
25	74,14144	74,22103	75,01695	74,5	0,5
26	18,55084	14,8896	16,40185	16,6	1,8
27	66,86319	71,44857	70,59959	69,6	2,4

## ANEXO C –



## ANEXO D – DIFRATOGRAMA OBTIDO PARA TODAS AS AMOSTRAS PRODUZIDAS



Difratogramas obtidos por amostras de resíduo da biomassa Amazônica

