



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

REGINALDO BATISTA DA SILVA JUNIOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO GRAFENO E SEUS
DERIVADOS COM ÊNFASE NOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS: ESTADO DA
ARTE**

MOSSORÓ

2023

REGINALDO BATISTA DA SILVA JUNIOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO GRAFENO E SEUS
DERIVADOS COM ÊNFASE NOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS: ESTADO DA
ARTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à comissão avaliadora da disciplina TCC III, do Departamento de Química, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Suely Souza Leal de Castro

Coorientador: Prof. Dr. Keurison Figueredo Magalhães

MOSSORÓ

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

S586s Silva Junior, Reginaldo Batista da
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO
GRAFENO E SEUS DERIVADOS COM ÊNFASE NOS
PROCESSOS ELETROQUÍMICOS: ESTADO DA ARTE. /
Reginaldo Batista da Silva Junior. - Mossoró, 2023.
39p.

Orientador(a): Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro.
Monografia (Graduação em Química). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.

1. Grafeno. 2. Óxido de grafeno. 3. Óxido de grafeno
reduzido. I. Castro, Suely Souza Leal de. II. Universidade
do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

REGINALDO BATISTA DA SILVA JUNIOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO GRAFENO E SEUS
DERIVADOS COM ÊNFASE NOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS: ESTADO DA
ARTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à comissão avaliadora da disciplina TCC III, do Departamento de Química, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Aprovada em: ____/____/____

Banca examinadora

Prof.^a Dr.^a Suely Souza Leal de Castro (Orientadora)
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof.^a Ma. Kelânia Freire Martins Mesquita
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof.^a Dr.^a Janete Jane Fernandes Alves
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Aos meus pais Reginaldo e Maria, por tudo que fizeram por mim. À Sther por todo o suporte emocional. Aos meus amigos do curso Darlon e Richard.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por todo o auxílio que me forneceram durante minha trajetória acadêmica.

À minha orientadora Suely por todas as oportunidades, discussões e aconselhamentos para a elaboração deste trabalho.

Aos amigos da universidade: Bergson Rodrigues, Darlon Freire, Igor Gledson, Kefton David e Richard de Oliveira por todo o apoio durante o curso.

À colega de laboratório Crislânia Carla pela ajuda em todos os projetos desenvolvidos no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica.

Aos professores do curso por todos os ensinamentos.

RESUMO

A alotropia do carbono possibilita a formação de diversas estruturas com características distintas. Uma dessas formas se chama grafeno e foi sintetizada em 2004 pelos ganhadores do prêmio Nobel de Física Andre Geim e Konstantin Novoselov, utilizando o método de esfoliação mecânica ou método Fita Scotch. O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido são materiais derivados do grafeno, com algumas alterações em suas estruturas, como a presença de grupos oxigenados nos planos e cantos, fornecendo outros tipos de propriedades ao grafeno. As características dos grafenóides, apelido dado ao conjunto de materiais baseados no grafeno, são fascinantes. Estes apresentam excelentes propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. Com base nisso, diversas pesquisas desde 2004 foram elaboradas para a síntese, caracterização e aplicação destes materiais. Os métodos eletroquímicos mostram-se muito úteis para estes processos, devido à sua relativa simplicidade, rapidez e por ser uma metodologia considerada ambientalmente amigável. Portanto, este trabalho provê uma visão geral sobre os métodos de síntese, caracterização e aplicação dos grafenóides, com vistas a evidenciar a viabilidade e relevância desses materiais carbonáceos a partir de uma perspectiva de eletroquímica. As informações reunidas nesta revisão deixam evidente que o grafeno e seus derivados são materiais extremamente promissores, com grande potencial para solucionar problemas da sociedade, considerando a enorme possibilidade de aplicações existentes.

Palavras-chave: grafeno; óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido.

ABSTRACT

The allotropy of carbon enables the formation of different structures with different characteristics. One of its forms is called graphene, and it was synthesized in 2004 by Nobel Prize winners in physics Andre Geim and Konstantin Novoselov, using the method of mechanical exfoliation or Scotch Tape method. Graphene oxide and reduced graphene oxide are materials derived from graphene, with some changes in their structures, such as the presence of oxygenated groups in the planes and corners, also providing other types of properties to graphene. The characteristics of graphenoids, nickname given to the set of materials based on graphene, are fascinating. These have excellent mechanical, electrical and optical properties. Based on this, several studies since 2004 have been carried out for the synthesis, characterization and application of these materials. The electrochemical methods are very useful for these processes, due to their relative simplicity, speed and for being a methodology considered environmentally friendly. Therefore, this work provides an overview of the methods of synthesis, characterization and application of graphenoids, with a view to highlighting the viability and relevance of these carbonaceous materials from an electrochemical perspective. The information gathered in this review makes it clear that graphene and its derivatives are extremely promising materials, with great potential to solve societal problems, considering the enormous possibility of existing applications.

Keywords: graphene; graphene oxide; reduced graphene oxide.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Álcool polivinílico
AP	Aplicação de potencial fixo
BIL	Baterías de íon-lítio
BMPTF2N	<i>N-Butyl,methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide</i>
CA	Cronoamperometria
CP	Cronopotenciometria
CPA	Carbonato de propileno anidro
DDB	Diamante dopado com boro
DRX	Difração de raios-X
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
EI	Eletrodo impresso
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FC	Fibra de carbono
FG	Flocos de grafite
FOG	Folha de grafite
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GETA	Grafite esfoliado em temperatura ambientes
HG	Haste de grafite
I_{p_a}	Corrente de pico anódica
I_{p_c}	Corrente de pico catódica
IR	Queda ôhmica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NA	Acetonitrila
NCM-AF	Nanotubos de carbono multicamadas-ácido fosfotúngstico
NGDS	Nanofolhas de grafeno dopadas com enxofre
OG	Óxido de grafeno
OG _{Er}	Óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido
OGR	Óxido de grafeno reduzido
PEDOT:PSS	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)</i>
PG	Papel de grafite
PP	Polarização potenciodinâmica

Pt/C	Carbono modificado com platina
ST	Solução-tampão
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica
VPD	Voltametria de pulso diferencial
VVL	Voltametria de varredura linear
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	METODOLOGIA	15
3.1	Pesquisa sobre o grafeno	15
3.2	Pesquisa sobre o óxido de grafeno	15
3.3	Pesquisa sobre o óxido de grafeno reduzido	15
4	CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO GRAFENO E SEUS DERIVADOS	16
4.1	O grafeno	16
4.2	O óxido de grafeno	17
4.3	O óxido de grafeno reduzido	18
5	MÉTODOS DE SÍNTESE	20
5.1	Esfoliação mecânica	20
5.2	Deposição química via vapor	20
5.3	Método de crescimento epitaxial	20
5.4	Redução térmica e química do óxido de grafeno	21
5.5	Redução eletroquímica do óxido de grafeno	21
5.6	Esfoliação eletroquímica do grafite	22
6	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	25
6.1	Métodos de caracterização dos grafenóides	25
6.2	Métodos de caracterização eletroquímica	25
7	APLICAÇÕES	29
7.1	Baterias	29
7.2	Sensores e biossensores eletroquímicos	29
7.3	Células solares	30
8	CONCLUSÕES	31
	REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

O carbono, devido à sua capacidade de formar estruturas complexas, é um importante elemento não só na química orgânica, mas em todas as áreas, sendo a base da existência da vida. A alotropia do carbono possibilita a formação de uma variedade de materiais com diferentes características, como por exemplo a dureza do material, que é classificada pela escala de Mohs, com valores de dureza que variam de 1 a 10, representando baixa e alta dureza, respectivamente. Dentre os alótropos tridimensionais do carbono, está presente o diamante, de valor 10 na escala de Mohs, e grande valor de mercado. Há também o grafite, que é facilmente riscável, valor entre 1 e 2 na mesma escala de dureza, e de preço acessível (HALDAR; TISLJAR, 2013). A forma unidimensional e zero dimensional do carbono são os nanotubos de carbono e os fulerenos, respectivamente. A forma bidimensional, entretanto, não havia sido sintetizada até 2004, quando dois físicos obtiveram o grafeno, um novo alótropo do carbono com duas dimensões, dureza maior que 10 Mohs e outras características excepcionais (KATSNELSON, 2007; LIU, J. *et al.*, 2013; GEIM; NOVOSELOV, 2007; ZHOU, C. 2015). Esta descoberta estimulou a realização de uma variedade de pesquisas e o desenvolvimento dos métodos de produção, assim como a capacidade de ajustar facilmente as propriedades de superfície, levou à produção de diferentes materiais relacionados (MUNUERA *et al.*, 2022).

O grafeno, o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGr), também conhecidos como grafenóides, são materiais bidimensionais que chamaram atenção nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades como, por exemplo, a grande área superficial, a alta condutividade elétrica e a estabilidade (SEGUNDO; VILAR, 2016; GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015; SIHOMBING *et al.*, 2023; POTTS, *et al.*, 2011). Entretanto, os métodos de síntese desses materiais são usualmente baseados na utilização de reagentes químicos tóxicos e/ou processos demorados, como a deposição química via vapor, crescimento epitaxial, esfoliação mecânica e redução química ou térmica do óxido de grafite (SINGH, R.; TRIPATHI, 2018; MBAYACHI *et al.*, 2021). Assim, a síntese por métodos eletroquímicos tem atraído a atenção dos pesquisadores, pois se apresenta como uma alternativa ambientalmente amigável e de formação de grafenóides de alta qualidade e com ótimo rendimento, de maneira simples e rápida (GUO *et al.* 2009).

Entre as diversas subdivisões na química, a eletroquímica ocupa um espaço bastante distinto das demais áreas. Isso porque ela atua na intersecção entre a energia elétrica e a energia química, preocupando-se com o estudo das reações de oxirredução ocorridas em escala atômica (WARNER, 2019), ou seja, se baseia em transferência de elétrons no meio. Em pesquisas

voltadas para a área de eletroquímica, é extremamente comum a utilização de reações eletródicas, que utilizam um metal ou semicondutor, chamado de eletrodo, que é mergulhado na solução contendo o analito, o qual irá interagir com a superfície do eletrodo promovendo a transferência eletrônica (PLETCHER, 2001). Este tipo de reação pode ser empregado para fins como a eletrodegradação, uma área que tem como princípio o uso de reações eletródicas para degradar compostos tóxicos em substâncias menos nocivas ou não-tóxicas por meio de reações de oxirredução. Outro emprego deste tipo de técnica eletródica está na detecção e determinação de substâncias, dessa forma, o composto reage eletricamente com o eletrodo afim de coletar dados dessa interação; este ramo da eletroquímica é chamado de eletroanálise. A eletroquímica tem ganhado destaque quanto à síntese de grafeno pela redução do OG ou esfoliação eletroquímica do grafite, pois estes métodos não utilizam reagentes tóxicos ou nocivos à saúde humana ou à natureza, além de obter grafenóides de alta qualidade de maneira rápida, fácil e a um baixo custo (LIU, C. *et al.*, 2011; PARVEZ *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2021). Além disso, os métodos eletroquímicos também são eficazes quanto à caracterização, pois fornecem dados como a porosidade do material, resistividade e mobilidade eletrônica (LEE, J. *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021; LOUDIKI *et al.*, 2022).

Quanto as aplicações, os grafenóides surgem como uma alternativa para o aprimoramento de baterias íon-lítio e íon-sódio, com boa estabilização mesmo após diversos ciclos (MBAYACHI *et al.*, 2021; SHIMOI; KOMATSU, 2021; MIKHAYLOV *et al.*, 2022). Além disso, eles são frequentemente os materiais preferidos para sensores eletroquímicos ultrasensíveis, obtendo amplas faixas de detecção e quantificação de analitos, boa seletividade e limites de detecção extremamente baixos (GAO, N. *et al.*, 2023; HUANG *et al.*, 2023). Os grafenóides também desempenham papéis importantes na geração de energia solar, ao serem aplicados como corantes sensibilizadores em células fotovoltaicas, melhorando a eficiência de conversão de energia (MEHMOOD *et al.*, 2020; MBAYACHI *et al.*, 2021; PANDIAN; SIVAKUMAR 2023).

Portanto, o grafeno e seus derivados têm sido considerados materiais de fronteira para os avanços futuros das tecnologias. Este artigo de revisão abrange os métodos de síntese, caracterização e aplicação desses materiais com foco na abordagem eletroquímica, com o objetivo de evidenciar a viabilidade e relevância desses materiais carbonáceos a partir de uma perspectiva de eletroquímica. Para esta revisão foram priorizados os trabalhos publicados nos últimos 5 anos e na primeira seção do artigo são apresentados os atributos do grafeno e de seus derivados; na seção seguinte são descritos os principais métodos de síntese, particularmente os

eletroquímicos; na sequência estão os métodos de caracterização mais comuns; e na seção final são apresentadas as principais conclusões.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma revisão bibliográfica abordando os recentes avanços quanto aos métodos eletroquímicos de síntese, caracterização e aplicação do grafeno e seus derivados.

2.2 Objetivos específicos

- Descrever as principais características e propriedades dos grafenóides;
- Relatar sobre os métodos de síntese eletroquímica utilizados para produzir estes materiais;
- Apresentar os métodos de caracterização eletroquímica dos grafenóides;
- Descrever sobre as aplicações eletroquímicas do grafeno e seus derivados.

3 METODOLOGIA

3.1 Pesquisa sobre o grafeno

O principal *site* utilizado para a busca de artigos de pesquisa foi o ScienceDirect, com as palavras-chave: *graphene; graphene electrochemical synthesis; graphene eletrochemical characterization e graphene eletrochemical applications.*

Os artigos mais recentes foram priorizados, entretanto, também foram utilizados artigos com mais de 5 anos de publicação, devido à sua relevância para o trabalho. Foi utilizado um filtro para selecionar as pesquisas que fossem da área da química.

3.2 Pesquisa sobre o óxido de grafeno

Utilizando o ScienceDirect, foram buscados trabalhos científicos com as palavras-chave: *graphene oxide; graphene oxide electrochemical synthesis; graphene oxide eletrochemical characterization e graphene oxide eletrochemical applications.*

Os mesmos critérios para a seleção de documentos sobre grafeno foram priorizados nesta etapa.

3.3 Pesquisa sobre o óxido de grafeno reduzido

Utilizando o ScienceDirect, foram buscados trabalhos científicos com as palavras-chave: *reduced graphene oxide; reduced graphene oxide electrochemical synthesis; reduced graphene oxide eletrochemical characterization e reduced graphene oxide eletrochemical applications.*

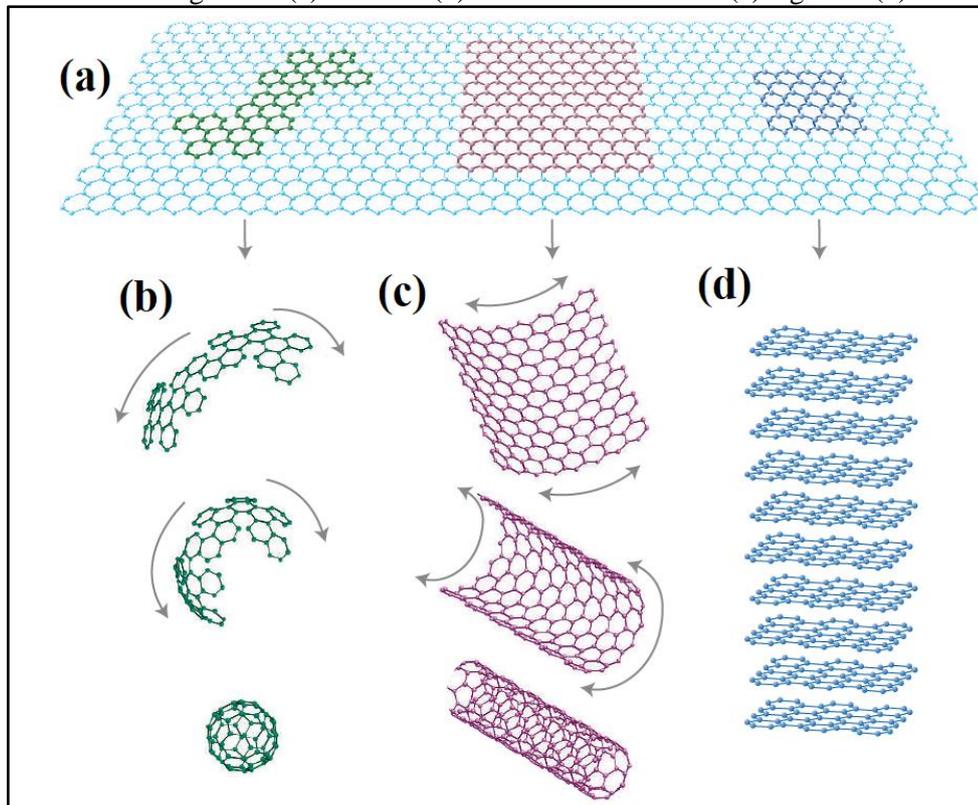
Os mesmos critérios para a seleção de documentos sobre grafeno foram priorizados nesta etapa.

4 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO GRAFENO E SEUS DERIVADOS

4.1 O grafeno

O grafeno é um dos alótropos do carbono e consiste em uma única camada plana de átomos de carbono com ligações sp^2 , em que sua estrutura é densamente empacotada e entrelaçada em uma geometria semelhante à um favo de mel, como representado na Figura 1a. A atenção a este material cresceu a partir de 2004, ao ser sintetizado a partir da esfoliação mecânica do grafite pelos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel de Física do ano de 2010 (RAZAQ *et al.*, 2022). Esse material é o precursor de várias estruturas gráficas de diferentes dimensionalidades, como o fulereno (Figura 1b), nanotubos de carbono (Figura 1c) e grafite (Figura 1d), com dimensões 0D, 1D e 3D, respectivamente (LIU, J. *et al.*, 2013; GEIM; NOVOSELOV, 2007). Os tipos de ligações e sua configuração eletrônica fornecem propriedades impressionantes, como por exemplo a excelente condutividade térmica, a alta elasticidade e a resistência mecânica (LIU, W. *et al.*, 2014).

FIGURA 1 - O grafeno (a) fulereno (b) nanotubo de carbono (c) e grafite (d).



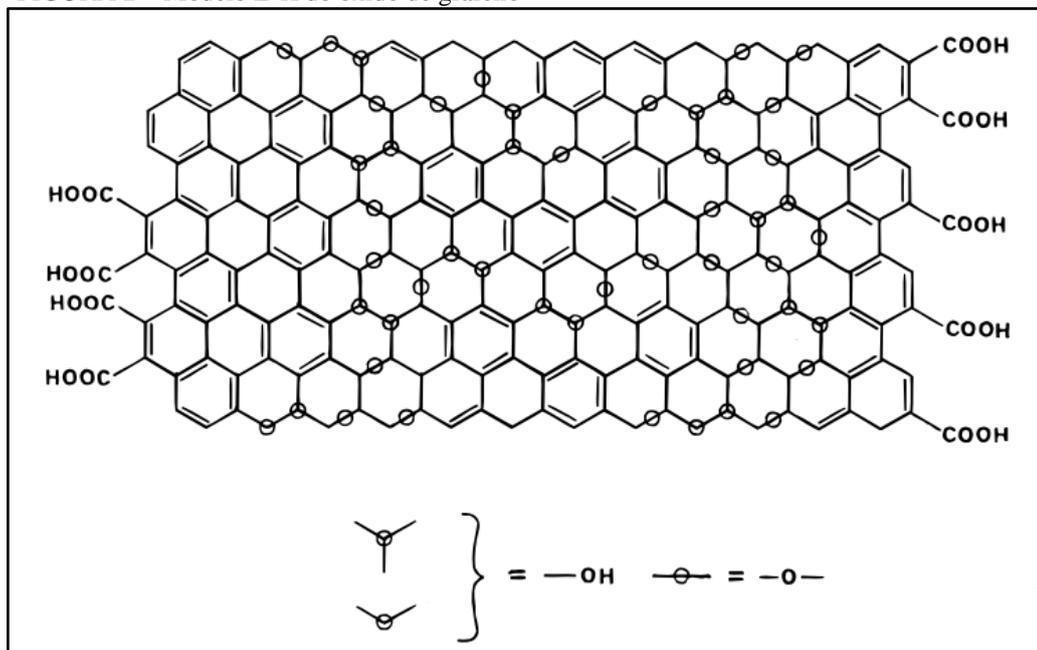
Fonte: Adaptado de GEIM; NOVOSELOV (2007)

Uma das propriedades elétricas do grafeno é ser um semicondutor sem intervalo de spin, em que suas quasipartículas de baixa energia podem ser descritas utilizando a equação de Dirac na forma hamiltoniana (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Outra característica do grafeno é a ocorrência do Efeito Hall quântico mesmo em temperatura ambiente, tendo em vista que esse efeito é comumente alcançado com baixos valores de temperatura (NOVOSELOV *et al.*, 2007). A condutividade térmica do grafeno a 25 °C atinge $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, além de apresentar uma grande área superficial de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, condutividade elétrica de até $2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ e mobilidade eletrônica de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$, que são excelentes características para a aplicação em transistores e sensores eletroquímicos, por exemplo (GAO, N. *et al.*, 2023; LIU; LIU, 2023; SEGUNDO; VILAR, 2016). O grafeno é quase totalmente transparente, absorvendo apenas 2,3% da luz, e sua estrutura permite propriedades óticas ultrarrápidas, além suportar uma tensão máxima de 130 GPa (WEI; KIVIOJA, 2013; SEGUNDO; VILAR, 2016).

4.2 O óxido de grafeno

O óxido de grafeno é considerado um produto intermediário durante a síntese do grafeno. Estudos consideram a sua estrutura defeituosa e esta é comumente considerada como uma folha de grafeno com carbonos fazendo ligações do tipo sp^2 e sp^3 com outros carbonos e também com oxigênios de maneira desordenada, formando hidroxilas fenólicas, grupos epóxidos, carbonilas ou carboxilas (MKHOYAN *et al.*, 2009; SINGH, J. *et al.*, 2023). O modelo mais antigo proposto para o OG foi apresentado por Hofmann e Holst (1939) e consiste de uma estrutura de grafite com grupos epóxidos do tipo 1-2-éter e 1-3-éter dispostos aleatoriamente pela sua estrutura. Ao decorrer dos anos, outros cientistas propuseram modelos estruturais mais bem elaborados, como Scholz e Boehm (1969) que demonstraram a presença de ligações C=C e C-C desordenadas e com grupos hidroxila e carbonila, porém, a ausência de grupos epóxido. A estrutura mais recente foi proposta por Liu, Q. *et al.* (2018) e indica a existência de cetonas e carboxilas abundantes nos cantos e dobras da estrutura, enquanto que hidroxilas e epóxidos se concentram na região planar do OG. Além disso, há lactonas e anidridos em menor quantidade nas regiões periféricas da folha do OG. Entretanto, o modelo mais bem aceito e utilizado no meio científico, devido à sua boa interpretação em comparação a outros estudos, é o modelo proposto por Lerf *et al.* (1998) representado pela Figura 2, e denominado como modelo L-K, que confirma a presença de grupos epóxido do tipo 1-2-éter e grupos hidroxila na região central da estrutura, enquanto que nas extremidades há uma maior incidência de grupos carboxila e fenol (SUN, 2019).

FIGURA 2 – Modelo L-K do óxido de grafeno



Fonte: LERF *et al.* (1998)

Devido à presença destes grupos oxigenados por toda a estrutura, o OG é considerado fortemente hidrofílico (STANKOVICH *et al.*, 2006). Além disso, devido à sua estrutura similar ao do grafeno, aliado à presença de grupos funcionais localizados por toda a estrutura, fornece propriedades ópticas, químicas e elétricas fascinantes, como por exemplo a utilização do OG como isolante, por conta da extensa presença de ligações sp^3 e a alta densidade eletrônica pelos átomos de oxigênio que aumentam a diferença de energia entre os estados eletrônicos (GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015). Possui resistência a tensão máxima de 40 GPa e baixa condutividade térmica de $0,5$ à $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (AJALA *et al.*, 2022).

As propriedades elétricas do óxido de grafeno são menos atrativas quando comparadas às do grafeno, mas a presença dos grupos oxigenados no OG auxilia na possibilidade de ligação ou substituição destes oxigênios com nanomateriais de óxidos metálicos, para aplicações relacionadas à energia, assim como aprimorar a performance eletroquímica em sensores (AJALA *et al.*, 2022; GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015). Além disso, o OG apresenta potencialidade quanto ao aumento da durabilidade de células fotovoltaicas orgânicas (IWAN; CHUCHMALA, 2012).

4.3 O óxido de grafeno reduzido

O óxido de grafeno reduzido é comumente obtido a partir da redução do OG, seja por processos elétricos, térmicos ou químicos (PRATAMA; DWANDARU, 2020). A estrutura química do OGr varia de acordo com seu método de obtenção, perdendo hidroxilas e grupos carbonila e carboxila ao ser submetida a uma redução induzida por voltagem (FAUCETT *et al.*, 2017), não tendo quase nenhum grupo funcional quando termicamente reduzida em atmosfera de argônio (BRYCHT *et al.*, 2018) ou com apenas grupos hidroxila em sua estrutura quando quimicamente reduzido (MOLINA *et al.*, 2013). Suas propriedades condutivas, mecânicas e optoeletrônicas são semelhantes à do grafeno, devido à ausência parcial dos grupos funcionais em sua estrutura. Os grupos funcionais presentes no óxido de grafeno reduzido também agem como agentes estabilizantes, pois evitam os processos de agregação de espécies químicas (ZHANG, Yunong *et al.*, 2023). Além disso, o OGr também dispõe de uma grande área superficial e resistência à reações químicas, sendo possível utilizá-lo na fabricação de membranas eletrolíticas de polímero (SIHOMBING *et al.*, 2023; POTTS, *et al.*, 2011). Adicionalmente, o OGr pode ser utilizado na fabricação de sensores flexíveis para uma ampla gama de aplicações (HU *et al.*, 2022).

5 MÉTODOS DE SÍNTESE

Entre os métodos de obtenção do grafeno e seus derivados, os mais comuns são a esfoliação mecânica, a deposição química via vapor, o crescimento epitaxial em SiC e a redução (química, térmica ou eletroquímica) do OG para óxido de grafeno reduzido (SINGH, R.; TRIPATHI, 2018).

5.1 Esfoliação mecânica

O primeiro método de obtenção do grafeno se deu pelo processo de esfoliação mecânica e é comumente chamado de método Fita Scotch. Ele tem como princípio o uso de uma fita adesiva para separar as camadas do grafite a fim de isolar o grafeno, de diversos tamanhos, que aderem à fita. A extração do material ocorre utilizando substratos como acetona e os flocos de grafeno, de alta qualidade, podem ser observados por microscópio óptico. Entretanto, este método, além de lento, obtém uma quantidade muito pequena do material, tornando sua utilização comercial inviável (EDWARDS; COLEMAN, 2013; MBAYACHI *et al.*, 2021).

5.2 Deposição química via vapor

O processo de síntese por deposição química via vapor envolve uma série de combinações entre moléculas de gás e a superfície de um substrato, que ficam em uma câmara com certas condições de temperatura, pressão e fluxo do gás (MBAYACHI *et al.*, 2021). Os átomos de carbono são provenientes de uma fonte de carbono externo e o filme de grafeno é então formado em uma chapa de metal por um processo de transferência. Durante este processo, há danos na estrutura do grafeno, como buracos e inserção de átomos diferentes de carbono, que influenciam nas propriedades eletrônicas do material produzido (LIU, Q. *et al.*, 2018).

5.3 Método de crescimento epitaxial

No método de crescimento epitaxial, o grafeno é formado pela sublimação do átomo de silício (Si) de substratos de carbeto de silício (SiC) em alta temperatura. Para evitar contaminações durante este processo, o aquecimento é comumente feito em um ambiente de vácuo ultra-alto. O grafeno, entretanto, interage fortemente com o SiC, havendo a necessidade

de outras metodologias para a sua extração por completo, podendo prejudicar a sua estrutura e, consequentemente, as suas propriedades (EDWARDS; COLEMAN, 2013; YU *et al.*, 2011).

5.4 Redução térmica e química do óxido de grafeno

A redução térmica do óxido de grafeno é usualmente efetuada em temperaturas acima de 1000 °C, em atmosfera de ar ou argônio, submetendo o material à um choque térmico. Também há a possibilidade de reduzir o OG aumentando a temperatura de forma gradual em um ambiente contendo gás inerte ou ar atmosférico (BRYCHT *et al.*, 2018; AKHAVAN, 2010). Já a redução química do OG ocorre pela utilização de agentes redutores, como por exemplo o hidrossulfito ou hidrazina, que removem os grupos oxigenados da estrutura (MOLINA *et al.*, 2013).

5.5 Redução eletroquímica do óxido de grafeno

O método que consiste em reduzir eletroquimicamente o OG é dividido em dois tipos, a redução eletroquímica de uma etapa e a de duas etapas. A primeira ocorre via redução direta do OG em uma suspensão coloidal, produzindo uma fina camada de óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido (OG_{Er}) na superfície do eletrodo. Este método pode ser efetinado tanto por meio da voltametria, como também pela amperometria (TOH *et al.*, 2014). Já no método que envolve duas etapas, o óxido de grafeno é primeiro depositado na superfície do eletrodo e então é reduzido na presença de uma solução tampão ou eletrólito suporte. Ambos os tipos de preparação podem ser efetuados num sistema eletroquímico padrão de três eletrodos e não necessitam de agentes redutores. A aplicação de potencial é feita por uma fonte de energia e em determinados potenciais há a remoção dos grupos oxigenados da estrutura do OG.

O OG_{Er} possui vantagens em aplicações eletroquímicas, pois os grupos funcionais e defeitos gerados na estrutura do material aumentam a atividade catalítica eletroquímica (ZHOU, A. *et al.*, 2022). Assim como afirma Guo *et al.* (2009) em seu estudo de redução eletroquímica do óxido de grafeno por voltametria cíclica (VC), esta metodologia é rápida e verde, não havendo solventes tóxicos que contaminam o material ou o meio ambiente. Os autores também reportam que é possível verificar a desoxigenação do OG à medida que se aumenta o tempo de redução eletroquímica, pois a capacitância do eletrodo diminui devido ao aumento da condutividade do OG_{Er} gerado. Outros estudos demonstram que a redução eletroquímica do OG também ocorre ao empregar técnicas como polarização potenciodinâmica (PP)

(SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; ASADIAN, 2016), voltametria de varredura linear (VVL) (PING *et al.*, 2011) e aplicação de potencial fixo (AP) (ZHOU, M. *et al.*, 2009; TOLEDO; COUTO; FERREIRA, 2017), em uma variedade de eletrólitos suporte, soluções-tampão e eletrodos. A Tabela 1 mostra os tipos de redução eletroquímica encontrados na literatura.

TABELA 1 – Estudos de redução eletroquímica do óxido de grafeno

Técnica eletroquímica	Eletrodo de trabalho	Eletrodo de referência	Contra eletrodo	Eletrólito suporte	Potencial aplicado	Referência
Redução por VC	ECV	Ag/AgCl	Fio de Pt	NaOH	0 à 0,5 V	CHERNYSHEVA <i>et al.</i> , 2021
Redução por VC	ECV	ECS	Fio de Pt	ST (KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄)	0 à -1,5 V	GUO <i>et al.</i> , 2009
Redução por VVL	EI/GO	Ag/AgCl	Fio de Pt	ST (Na ₂ HPO ₄)	0 à -1,2 V	PING <i>et al.</i> , 2011
Redução por PP	Espuma de Ni	Ag/AgCl	Folha de Pt	NaOH	-0,5 à -1,5 V	SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; ASADIAN, 2016
Redução por AP	ECV/GO	Ag/AgCl	Fio de Pt	ST (NaH ₂ PO ₄ /NaH ₂ PO ₄)	-0,9 V	ZHOU, M. <i>et al.</i> , 2009
Redução por AP	FC	Ag/AgCl	Fio de Pt	LiClO ₄	-1,25 V	TOLEDO; COUTO; FERREIRA, 2017

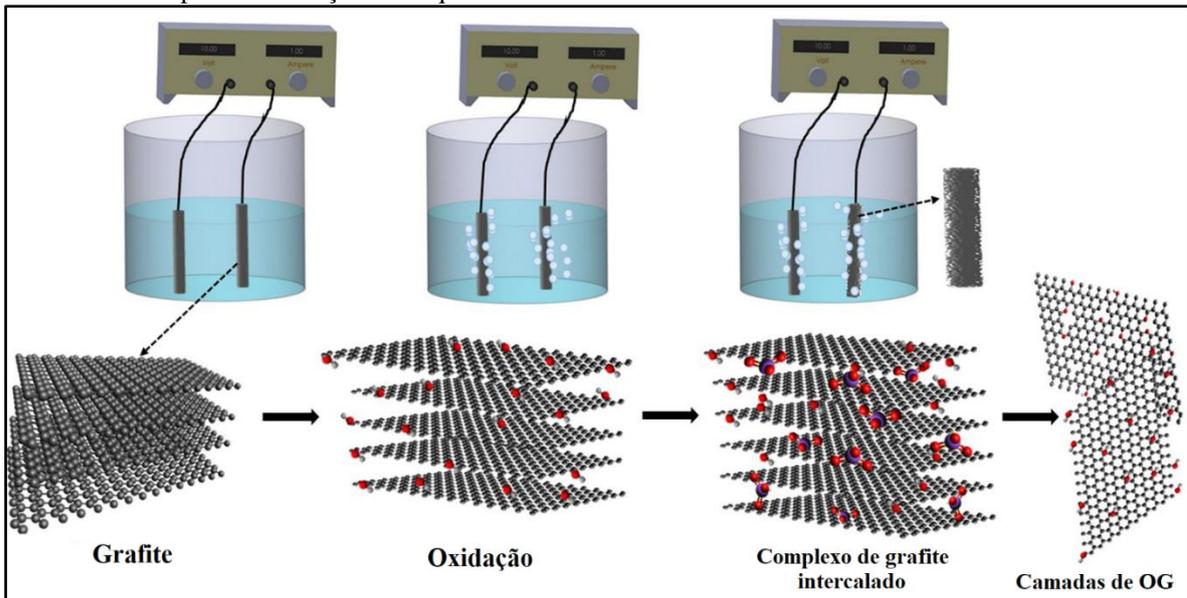
Fonte: Autoria própria

5.6 Esfoliação eletroquímica do grafite

A esfoliação eletroquímica do grafite como forma de obtenção de grafeno e OG recentemente atraiu atenção por conta de seu alto rendimento, baixo-custo, rapidez, facilidade e sustentabilidade, além de produzir OG de alta qualidade e em grande escala (LIU, C. *et al.*, 2011; PARVEZ *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2021). Adicionalmente, este método de síntese requer parâmetros altamente controláveis, como tempo de esfoliação, potencial aplicado, tipo de eletrodo e outros. Na Figura 3 encontra-se representada a progressão da esfoliação eletroquímica do grafite para produzir OG. O processo envolve as seguintes etapas: i) a polarização do eletrodo de grafite, fazendo com que os íons, sob efeito do campo elétrico aplicado, se movam para o eletrodo, onde ocorre a transferência de carga para continuar o fluxo de corrente; ii) a interação dos íons com a superfície do eletrodo promove a funcionalização/oxidação do grafite com grupos de oxigênio; iii) a funcionalização aumenta a

distância entre camadas adjacentes de grafeno e promove a intercalação de ânions no espaço interlamelar; e iv) a doação de elétrons pelas espécies aniônicas, que se convertem em gases sendo liberados na superfície do eletrodo, enquanto a esfoliação das folhas de óxido de grafeno forma uma dispersão estável no eletrólito (BIRANJE *et al.*, 2023).

FIGURA 3 - Etapas da esfoliação eletroquímica



Fonte: Adaptado de BIRANJE *et al.* (2023)

Este método apresenta dois principais tipos de esfoliação, a catódica e a anódica. A anódica é comumente utilizada devido sua simplicidade e rápida obtenção do óxido de grafeno, porém, há um aumento considerável nos defeitos da estrutura do material, definida pelos altos valores da razão I_D/I_G obtidos por espectroscopia Raman; I_D/I_G é a razão entre as intensidades das bandas espectrais D (relacionada aos defeitos) e G (banda presente em materiais de grafite/grafeno completamente isentos de defeitos) da estrutura de carbono. Em contrapartida, os materiais obtidos pelo processo catódico usualmente apresentam menos grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, altos valores de razão C/O, e uma razão I_D/I_G com valores menores, próximos à zero (DAS *et al.*, 2022). Apesar disso, a esfoliação catódica necessita de eletrólitos específicos, como por exemplo eletrólitos que contenham sais quaternários de amônio, que dificultam a intercalação, limitando a eficiência de esfoliação (WU *et al.*, 2022).

O método de esfoliação eletroquímica, seja anódica ou catódica, faz uso de dois eletrodos que ficam imersos em uma solução eletrolítica, que pode variar sua composição e concentração de acordo com o objetivo do estudo. Um exemplo da influência da concentração nos produtos pode ser visto no estudo de Lowe *et al.* (2019), ao utilizar diferentes concentrações

de eletrólito suporte de H₂SO₄ para a esfoliação anódica. Os autores notaram que eletrólitos mais diluídos formavam óxidos de grafeno de estrutura menos cristalina e menos oxidada, quando comparados com a esfoliação utilizando ácido sulfúrico mais concentrado como eletrólito. Zhang, Yuan *et al.* (2023) reportam diferentes rendimentos obtidos por diferentes composições de eletrólito em seu estudo de co-esfoliação catódica e anódica. A Tabela 2 resume as condições operacionais usadas em pesquisas envolvendo a síntese eletroquímica do grafeno e óxido de grafeno, bem como as relações C/O e I_D/I_G obtidas.

TABELA 2 – Estudos baseados na esfoliação eletroquímica do grafite

Tipo de esfoliação eletroquímica	Ânodo	Cátodo	Eletrólito	Potencial aplicado (V)	Corrente aplicada (A)	Tempo (h)	I _D /I _G	C/O (%)	Referência
Anódica	GETA	Fio de Pt	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	8,0 à 15,0	—	1 à 4	1,08	2,4	YU <i>et al.</i> , 2022
Anódica	HG	HG	Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	11,0	—	1	—	—	LOUDIKI <i>et al.</i> , 2022
Anódica	FOG	Fio de Pt	NH ₄ H ₂ PO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	15,0	—	—	1,49	3,2	CHEN <i>et al.</i> , 2023
	FOG	Fio de Pt	H ₂ SO ₄ 98%	2,2 e 15,0	—	—	1,68	2,4	
	FG	Fio de Pt	NH ₄ H ₂ PO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	15,0	—	—	1,94	2,4	
Anódica	FOG	Folha de Pt	Na ₂ S ₂ O ₃ + H ₂ SO ₄ 5:1	15,0	—	2	1,21	—	LEE, J. <i>et al.</i> , 2019
Anódica	DDB/FG	Fio de Pt	H ₂ SO ₄ 2 à 16 mol L ⁻¹	—	0,016	3 à 16	1,6 à 1,2	—	LOWE <i>et al.</i> , 2019
Anódica	FG	Fio de Pt	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	10,0	—	1	1,52	3,65	CHEN <i>et al.</i> , 2021
	FOG	Fio de Pt	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	10,0	—	1	0,67	5,65	
Anódica	HG	HG	FeSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	15,0	—	0,5	—	—	ANURAG; KUMAR, 2021
Catódica	HG	Folha de Pt	BMPTF2N	15 à 30	—	10	0,05	2,7	YANG <i>et al.</i> , 2013
Catódica	Folha da Pt	PG	K ₂ SO ₄ /AP 0,05 mol L ⁻¹	5,0	—	2	0,07	3,02	DAS <i>et al.</i> , 2022
Anódica	FG	FG	NBu ₄ PF ₆ /CPA 0,1 mol L ⁻¹	15	—	2	0,052	46,62	ZHANG, Yuan <i>et al.</i> , 2023
Catódica	FG	FG	NBu ₄ PF ₆ /CPA 0,1 mol L ⁻¹	15	—	2	0,038	47,31	
Anódica	FG	FG	NBu ₄ PF ₆ /NA 0,1 mol L ⁻¹	5	—	12	0,214	6,1	WU <i>et al.</i> , 2022
Catódica	FG	FG	NBu ₄ PF ₆ /NA 0,1 mol L ⁻¹	5	—	12	0,284	1,9	

Fonte: Autoria própria

AP = Álcool polivinílico; BMPTF2N = *N-Butyl, methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide*; CPA = Carbonato de propileno anidro; DDB = Diamante dopado com boro; FG = Flocos de grafite; FOG = Folha de grafite; GETA = Grafite esfoliado em temperatura ambiente; HG = Haste de grafite; NA = Acetonitrila; PG = Papel de grafite.

6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

6.1 Métodos de caracterização dos grafenóides

A caracterização do grafeno e seus derivados é uma importante etapa em qualquer estudo, pois possibilita a obtenção de informações relevantes quanto a estrutura do material sintetizado. Os métodos mais utilizados são difração de raios-X (DRX) para verificar o tamanho dos flocos, espectroscopia Raman para detectar os defeitos na estrutura, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para determinar a composição elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar as propriedades morfológicas, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para determinar os grupos oxigenados no material e espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) para verificar a absorbância resultante das transições $p-\pi^*$ do carbono (LEI, *et al.*, 2021; MBAYACHI, 2021). Em relação aos métodos eletroquímicos, eles permitem avaliar os efeitos dos grupos oxigenados assim como a microestrutura superficial dos eletrodos de grafeno e de óxidos de grafeno, sob a cinética de resposta dos eletrodos (SOUSA, 2018; BROWNSON *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2006).

6.2 Métodos de caracterização eletroquímica

Os métodos voltamétricos se baseiam na corrente obtida em função do potencial aplicado, gerando curvas corrente-potencial, denominadas de voltamogramas. Nestes métodos, três eletrodos são empregados, sendo eles o eletrodo de trabalho, o de referência e o contra eletrodo. É no eletrodo de trabalho onde as reações redox acontecem e é nele onde os materiais de grafeno e derivados são usados ou depositados, a partir de diferentes técnicas, como *drop-coating* ou adsorção (GUO *et al.*, 2009). O eletrodo de referência tem um potencial exatamente conhecido e que permanece constante durante o experimento; são exemplos o eletrodo de Ag/AgCl e o eletrodo de calomelano. Já no contra-eletrodo, que comumente é um fio ou uma placa de platina, flui a corrente junto ao eletrodo de trabalho, para evitar voltamogramas distorcidos em soluções de elevada resistência elétrica, devido à queda ôhmica (IR) se tornar significativa durante o aumento da corrente (SKOOG *et al.*, 2014).

Na técnica de voltametria de varredura linear (VVL), as velocidades de varredura geralmente variam de 2 à 5 mV s^{-1} e uma pequena corrente é obtida, na faixa dos microamperes (SKOOG *et al.*, 2014). Para a caracterização do grafeno e derivados, a técnica fornece informações relevantes, como a densidade de corrente limite do sistema, a resistência de curto-

circuito de membranas e os potenciais limites de eletrólitos suporte. Chen *et al.* (2021) mostram valores de densidade de corrente limite de 5.5 mA cm^{-2} e resistência de curto-circuito de $123 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ao utilizar uma membrana com OG como material eletródico; e Das *et al.* (2022) utilizaram a VVL para verificar o potencial limite de um eletrólito suporte à base de gel em seu estudo, obtendo um potencial máximo de 1,2 V.

O método de caracterização eletroquímica mais comumente encontrado em artigos relacionados à síntese do grafeno e de seus derivados é a voltametria cíclica. O design da célula eletroquímica é exatamente o mesmo da voltametria de varredura linear. Porém, diferentemente da VVL, na VC a varredura de potencial é feita em uma direção até um potencial de inversão selecionado e, a partir deste ponto, a varredura é feita na direção contrária, enquanto a corrente é medida, por isso a característica cíclica (SKOOG *et al.*, 2014). Esta técnica é utilizada para o monitoramento de reações dos intermediários e produtos formados no eletrodo. Além disso, utilizam-se reações redox em eletrólitos ou moléculas de comportamento eletroquímico bem estabelecido e conhecido na literatura para a verificação do material sintetizado. Um exemplo de composto utilizado para este fim é o par hexacianoferrato (II) de potássio/hexacianoferrato (III) de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), que apresenta reversibilidade em sua reação redox (SKOOG *et al.*, 2014). Para a caracterização do grafeno e derivados, usando o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, a razão entre os picos anódico e catódico (I_p_a/I_p_c) é analisado, em que valores próximos de 1,0 são adequados, pois demonstram a reversibilidade da reação redox da molécula, como demonstra Loudiki *et al.* (2022), obtendo um valor de 1,034 ao utilizar um eletrodo de lápis grafite modificado com OGr; o voltamograma obtido apresentou ótima simetria e uma resposta de corrente quatro vezes maior quando comparado com eletrodo de grafite sem modificação.

A técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) é geralmente mais sensível quando comparada às outras voltametrias, apresentando limites de detecções menores, em torno de duas a três ordens de grandeza menores quando comparado à VVL, por exemplo. Este método consiste em controlar o potencial aplicado em um pulso periódico em uma varredura linear ou em forma de escada (SKOOG *et al.*, 2014). Na caracterização do grafeno, é usualmente aplicada para verificar os limites de detecção e a taxa de recuperação de analitos obtidos pelos eletrodos baseados em grafeno; Ling *et al.* (2013) alcançaram valores de $1,14 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e média de 101,60%, respectivamente, ao utilizar um eletrodo de carbono vítreo (ECV) dopado com óxido de grafeno reduzido-nanotubos de carbono multicamadas-ácido fosfotúngstico (OGr-NCM-AF) na detecção de dopamina. Este estudo mostrou também ótima seletividade e sensibilidade ao obter dois picos bem definidos de uma solução contendo ácido ascórbico e dopamina.

Outra forma de caracterização eletroquímica muito encontrada na literatura é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), uma poderosa ferramenta para avaliar resistência ôhmica, transferência de carga e porosidade do material (WANG *et al.*, 2021; LOUDIKI *et al.*, 2022). Utiliza-se o mesmo design de três eletrodos e moléculas ou eletrólitos de comportamento bem estabelecido, semelhante à técnica de VC. Loudiki *et al.* (2022) reportaram que o eletrodo de grafite apresenta maior resistência à transferência de carga (impedância de 300 e 400 mV) do que o eletrodo de grafite modificado com OGr, que apresenta menor resistência devido à melhoria da mobilidade eletrônica por conta da estrutura entrelaçada do grafeno. A variação de porosidade também foi calculada neste estudo, obtendo valores de 0,94 e 1,52 para o eletrodo sem modificação e modificado, respectivamente. Zhang, Yuan *et al.* (2023) quantificaram tanto as resistências ôhmicas da solução quanto a transferência de carga, com valores respectivos a 2,24 e 1,26 Ω , utilizando o grafeno como material eletrodico. Outro estudo demonstrou a diminuição da impedância de $10^{11} \Omega \text{ cm}^2$ em um tecido de poliéster sem OGr para $23,15 \Omega \text{ cm}^2$ com o material depositado; foi observado uma diminuição na resistência elétrica e na resistividade da folha (MOLINA *et al.*, 2013).

A técnica de cronoamperometria (CA) se define pela aplicação de um potencial constante no eletrodo de trabalho, enquanto a medida da corrente é registrada em função do tempo (MORTIMER, 2017). Neste processo, o potencial é ajustado de modo que a espécie química de interesse não seja nem oxidada nem reduzida, para que a corrente seja controlada por difusão (BAUR, 2007). Poucos estudos utilizam esta técnica como forma de caracterização. Lee, J. *et al.* (2019) utilizaram o método para verificar a estabilidade e tolerância do metanol, comparando os eletrodos de carbono modificado com platina (Pt/C) e de nanofolhas de grafeno dopadas com enxofre (NGDS), obtendo, após 330 minutos, uma corrente relativa de 92,7% e 97,0%, respectivamente, indicando a vantagem do eletrodo a base de grafeno.

A cronopotenciometria (CP), em contrapartida, se dá pela aplicação de uma corrente constante sobre o eletrodo de trabalho, a fim de registrar o potencial em função do tempo (MORTIMER, 2017). O valor de corrente ajustado deve ser feito para que o fluxo de espécies eletroativas seja suficiente para suprir a corrente aplicada. Há um momento, chamado de tempo de transição, em que o fluxo das espécies redox não consegue manter a corrente e o potencial muda, de modo que outras espécies são reduzidas ou oxidadas, sendo geralmente o solvente ou eletrólito (BAUR, 2007). Chen *et al.* (2021) demonstraram a maior estabilidade do eletrodo de fibra de Polibenzimidazol modificado com OG ao utilizar a CP por 70 horas nas densidades de corrente de 0.6 A cm^{-2} e 1 A cm^{-2} , relatando uma queda de 11,4% e 16,5%, respectivamente, enquanto que a fibra sem modificação decaiu para 16,9% e 33,3% nas mesmas densidades.

Na Tabela 3 são apresentados os estudos que utilizaram caracterizações eletroquímicas e quais as técnicas eletroquímicas usadas.

TABELA 3 – Métodos eletroquímicos de caracterização dos grafenóides encontrados na literatura

Referências	VVL	VC	VPD	EIE	CA	CP	Material
MOLINA <i>et al.</i> , 2013		X		X			OGr
SHAO <i>et al.</i> , 2012		X					OG
ZHANG, Yuan <i>et al.</i> , 2023		X		X			Grafeno
YU <i>et al.</i> , 2022		X					OG
LOUDIKI <i>et al.</i> , 2022	X	X		X			OGr
CHEN <i>et al.</i> , 2023				X			OGF
LEE, J. <i>et al.</i> , 2019		X			X		Grafeno
CHEN <i>et al.</i> , 2021	X			X		X	OG
YANG <i>et al.</i> , 2013		X		X			Grafeno
DAS <i>et al.</i> , 2022	X	X					Grafeno
DEVADAS <i>et al.</i> , 2014		X	X	X			OGr
SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; ASADIAN, 2016		X		X		X	OGr
PENG <i>et al.</i> , 2011		X				X	OGr
LÓPES-OYAMA <i>et al.</i> , 2018				X			OGr
LING <i>et al.</i> , 2013		X	X	X			OGr
GUO <i>et al.</i> , 2009		X	X	X			OGr

Fonte: Autoria própria

7 APLICAÇÕES

O grafeno e seus derivados são materiais extremamente promissores, com potenciais aplicações tanto para o aperfeiçoamento de tecnologias existentes quanto para a criação de novas tecnologias. Alguns exemplos são: (bio)sensores ultrasensíveis, membranas de alta eficiência para purificação de água ou separação de elementos, armazenamento e produção de energia (aprimoramento de baterias e painéis solares), dissipadores de calor e filmes protetores e materiais mais leves e resistentes, sendo descritas a seguir algumas aplicações eletroquímicas.

7.1 Baterias

Devido à sua grande área superficial, o grafeno tem sido utilizado para o aprimoramento de baterias íon-lítio (BIL), ao ser empregado como ânodo ao invés do tradicional grafite (MBAYACHI *et al.*, 2021; SHIMOI; KOMATSU, 2021). Também há estudos como o de Imae *et al.* (2022), que sintetizaram compósitos de silicone-grafeno, por meio de técnicas ambientalmente seguras, para a aplicação de ânodos de BIL. Os autores perceberam uma melhoria significativa quanto aos ciclos de carga e descarga, tendo desempenhos comparáveis aos métodos de obtenção de BIL, mais caras e complexas. Já Lee, Y. D. *et al.* (2022) sintetizaram amostras de poliamida com filmes de OG para servirem como separadores de eletrodos em bateria de íon-enxofre, obtendo-se alta eficiência coulombiana e ciclos bem estabilizados, mesmo em cargas e descargas de alta velocidade. Filme de esfarelita (ZnS) também pode ser aplicado no OGr para servir como ânodo em baterias de íon-sódio, apresentando boa taxa de performance, assim como excelente estabilidade de ciclo (MIKHAYLOV *et al.*, 2022).

7.2 Sensores e biossensores eletroquímicos

Por conta das excelentes propriedades elétricas do grafeno e seus derivados, muitas pesquisas podem ser encontradas a respeito da utilização desses materiais na construção de (bio)sensores eletroquímicos ultrasensíveis. Como exemplos, Huang *et al.* (2023) utilizaram nanocompósitos de OGr com outros materiais para modificação de eletrodo de carbono vítreo, melhorando significativamente os limites de detecção e a faixa linear de trabalho, obtendo valores de $0,015 \text{ nmol L}^{-1}$ e $0,025\text{-}500 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente, para a detecção do metronidazol; e Zhang, L. *et al.* (2023) utilizaram um eletrodo baseado em OGr para a detecção

de quercetina em uma faixa de detecção de 5 a 2600 nmol L⁻¹. O grafeno também pode ser utilizado como material auxiliar para o aprimoramento da detecção, como mostra Liu e Liu (2023) ao detectarem a alfafetoproteína em uma concentração de 3,7 pg mL⁻¹. Compósitos de óxido de grafeno foram empregados na modificação do eletrodo de carbono vítreo para aumentar a sua atividade eletrocatalítica para a determinação de NO₂⁻, obtendo uma faixa linear de trabalho de 1 à 200 µmol L⁻¹, com limite de detecção de 0,345 µg mL⁻¹ (ANINDYA *et al.*, 2023). Gao, N. *et al.* (2023) apresentaram um transistor eletroquímico de grafeno para o monitoramento de glicose não-invasivo, obtendo uma faixa de trabalho de 10 nmol L⁻¹ a 25 mmol L⁻¹ e um limite de detecção de 10 nmol L⁻¹. Ainda, é possível detectar a proteína do SARS-CoV-2 a partir da utilização de transistores baseados em grafeno-óxido de grafeno como biosensores, resultando em uma detecção em cerca de 20 minutos, alcançando uma faixa de 10 fg mL⁻¹ a 100 pg mL⁻¹, com limite de detecção aproximado de 8 fg mL⁻¹ (GAO, J. *et al.*, 2022).

7.3 Células solares

Atualmente, as células solares desempenham um importante papel quanto à produção de energia elétrica e o grafeno surge como uma forma de impulsionar a eficiência de células fotovoltaicas (MBAYACHI *et al.*, 2021). Alguns estudos indicam a utilização de compósitos contendo grafeno (contraeletrodo de polianilina/grafeno) como uma alternativa para a produção em larga escala de células solares sensibilizadas por corante (MEHMOOD *et al.*, 2020). Outros usam compósitos com grafeno para fabricação de contraeletrodos para melhorar a performance de células solares sensibilizadas por pontos quânticos, demonstrando maior estabilidade comparado a outros eletrodos (MONIKA *et al.*, 2022). Ishikawa *et al.* (2021) relatam uma melhora de 9,4% na eficiência máxima de uma célula solar à base de grafeno contendo sete camadas. A pesquisa de Pandian e Sivakumar (2023) mostra um aumento de 5,59% na eficiência máxima da célula solar sensibilizada por corante empregando nanopartículas de perovskita BaSnO₃ envoltas em OGr. Sharma *et al.* (2023) reportam um aumento de 11,22% da eficiência máxima de células solares de silício híbrido quando PEDOT:PSS modificado com óxido de grafeno, como uma eficiente camada de transporte de buracos, foi empregado. Já Get *et al.* (2022) reportam sobre a grande potencialidade do grafeno para a fabricação de junções para células solares, devido ao seu fácil processamento e por ser um dispositivo de arquitetura simples, obtendo-se ligeiras melhorias na performance da célula.

8 CONCLUSÕES

Neste artigo de revisão foi dada uma visão geral sobre o grafeno e seus derivados, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Suas propriedades, estruturas e tipos de ligações foram apresentadas; e os métodos de síntese, caracterização e aplicação, principalmente os voltados à área de eletroquímica, foram relatados. O destaque alcançado por esses materiais deve-se às suas excelentes propriedades químicas e físicas, como alta resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica aprimorada, além de ser um material quase totalmente transparente, absorvendo pouco mais de 2% da luz. Sua síntese pode ser feita via processos como esfoliação mecânica e processos químicos e eletroquímicos, sendo este último bastante vantajoso por não utilizar reagentes tóxicos e nocivos à natureza. Adicionalmente, os processos eletroquímicos se sobressaem pela facilidade de produção em larga escala e com boa qualidade de material, de maneira simplificada e com relativa rapidez. Os métodos eletroquímicos também fornecem informações relevantes quanto às suas propriedades, possibilitando caracterizá-los em termos de porosidade, condutividade elétrica, resistividade e estabilidade. Quando os grafenóides são empregados como material eletródico, os métodos eletroquímicos melhoram a sua performance em termos de limites de detecção, faixas de quantificação, densidade de corrente limite e entre outros. As aplicações dos materiais à base de grafeno se mostram promissoras; eles têm sido aplicados para o aprimoramento de diversos tipos de baterias, para a fabricação de sensores eletroquímicos ultrasensíveis e para o aumento da eficiência de conversão de energia de placas solares. Portanto, a revisão da literatura deixa evidente que o grafeno e seus derivados são materiais extremamente promissores. Embora as inovações nesse campo guardem grandes desafios, o grafeno e seus derivados têm grande potencial para solucionar problemas da sociedade, considerando a enorme possibilidade de aplicações existentes.

REFERÊNCIAS

- AJALA, O. J. *et al.* A critical review on graphene oxide nanostructured material: Properties, Synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 18, n. 100673, dez. 2022.
- AKHAVAN, O. *et al.* The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. **Carbon**, v. 48, n. 2, p. 509-519, fev. 2010.
- ANINDYA, W. *et al.* Electrochemical sensor based on graphene oxide/PEDOT:PSS composite modified glassy carbon electrode for environmental nitrite detection. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 3, mar. 2023.
- ANURAG, K.; KUMAR; S. R. Synthesis of graphene through electrochemical exfoliation technique in aqueous medium. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, n. 1, p. 2695-2699, fev. 2021.
- BAUR, J. E. Diffusion Coefficients. *In*: ZOSKI C. G. **Handbook of Electrochemistry**. 1ª ed. Las Cruces: Elsevier, 2007. p. 829-848.
- BIRANJE, P. M. *et al.* Kinetic study of graphene oxide synthesis by electrochemical exfoliation of graphite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 119, p. 335-345, nov. 2023.
- BROWNSON, D. A. C. *et al.* Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs. quasi-graphene. **Nanoscale**, v. 6, n. 1607, jan. 2014.
- BRYCHT, M. *et al.* Synthesis and characterization of the thermally reduced graphene oxide in argon atmosphere, and its application to construct graphene paste electrode as a naptalam electrochemical sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1035, p. 22-31, dez. 2018.
- CHEN, J. *et al.* One step electrochemical exfoliation of natural graphite flakes into graphene oxide for polybenzimidazole composite membranes giving enhanced performance in high temperature fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 491, n. 229550, fev. 2021.
- CHEN, J. *et al.* Synthesis of phosphonated graphene oxide by electrochemical exfoliation to enhance the performance and durability of hightemperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Energy Chemistry**, v. 76, p. 448-458, jan. 2023.
- CHERNYSHEVA, D. V. *et al.* One step simultaneous electrochemical synthesis of NiO/multilayer graphene nanocomposite as an electrode material for high performance supercapacitors. **Mendeleev Communications**, v. 31, n. 2, p. 160-162, abr. 2021.
- DAS, P. *et al.* Rapid fabrication of high-quality few-layer graphene through gel-phase electrochemical exfoliation of graphite for high-energy-density ionogel-based micro-supercapacitors. **Carbon**, v. 196, p. 203-212, ago. 2022.
- DEVADAS, B. *et al.* Electrochemical Preparation of a Reduced Graphene Oxide/Ruthenium Oxide Modified Electrode and Its Application to the Simultaneous Determination of Serotonin and Melatonin. **Science of Advanced Materials**, v. 6, p. 1-9, ago. 2014.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38-51, 2023.

FAUCETT, A. C. *et al.* Evolution, structure, and electrical performance of voltage-reduced graphene oxide, **FLATCHEM**, v. 1, p. 42-51, jan. 2017.

GAO, J. *et al.* Graphene oxide-graphene Van der Waals heterostructure transistor biosensor for SARS-CoV-2 protein detection. **Talanta**, v. 240, n. 123197, abr. 2022.

GAO, N. *et al.* Graphene electrochemical transistor incorporated with gel electrolyte for wearable and non-invasive glucose monitoring. **Analytica Chimica Acta**, v. 1239, n. 340719, jan. 2023.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, mar. 2007.

GET, R. *et al.* Design and fabrication of graphene/CdS Schottky junction for photovoltaic solar cell applications. **Optik**, v. 266, n. 169560, set. 2022.

GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209-220, mar. 2015.

GUO, H. *et al.* A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. **ACS NANO**, v. 3, n. 9, p. 2653-2659, ago. 2009.

HALDAR, S. K.; TISLJAR, J. **Introduction to mineralogy and petrology**. 1^a ed. Amsterdam, Elsevier, 2013.

HOFMANN, U.; HOLST, R. Uber die Saurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **EurJIC**, v. 72, n. 4, p. 754-771.

HU, Q. *et al.* Reduced graphene oxide-based composites for wearable strain-sensing applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 345, n. 113767, out. 2022.

HUANG, J. *et al.* Ultrasensitive determination of metronidazole using flower-like cobalt anchored on reduced graphene oxide nanocomposite electrochemical sensor. **Microchemical Journal**, v. 188, n. 108444, mai. 2023.

ISHIKAWA, R. *et al.* Layer dependency of graphene layers in perovskite/graphene solar cells. **Carbon**, v. 172, p. 597-601, fev. 2021.

IWAN, A.; CHUCHMALA, A. Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1805-1828, dez. 2012.

Ji, X. *et al.* Oxygenated Edge Plane Sites Slow the Electron Transfer of the Ferro-/Ferricyanide Redox Couple at Graphite Electrodes. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 1337-1344, 2006.

KATSNELSON, M. I. Graphene: Carbon in Two Dimensions. **Materials Today**, v. 10, p. 20-27, fev. 2007.

LEE, J. *et al.* Top-down synthesis of S-doped graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite: Metal-free bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions. **Electrochimica Acta**, v. 313, p. 1-9, ago. 2019.

LEE, Y. D. *et al.* Polyimide hybrid membranes with graphene oxide for lithium–sulfur battery separator applications. **Polymer**, v. 255, n. 125110, ago. 2022.

LEI, Y. *et al.* Electrochemical characterization of graphene-type materials obtained by electrochemical exfoliation of grafite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 887, n. 115084, abr. 2021.

LERF, A. *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 4477-4482, mar. 1998.

LING, Y. *et al.* A facile one-step electrochemical fabrication of reduced graphene oxide–mutilwall carbon nanotubes–phospotungstic acid composite for dopamine sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 693, p. 9-15, mar. 2013.

LIU, C. *et al.* Direct Electrodeposition of Graphene Enabling the One-Step Synthesis of Graphene–Metal Nanocomposite Films. **Small**, v. 7, n. 9, p. 1203-1206, abr. 2011.

LIU, C.; LIU, T. A graphene-assisted electrochemical sensor for detection of alpha-fetoprotein in serum. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 4, mar. 2023.

LIU, J. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core. **RSC Advances**, n. 29, abr. 2013.

LIU, Q. *et al.* Chemical vapor deposition graphene of high mobility by gradient growth method on an 4H-SiC (0 0 0 1) substrate. **Applied Surface Science**, v. 454, p. 68-73, out. 2018.

LIU, W. *et al.* Synthesis and Characterization of Graphene and Carbon Nanotubes: A Review on the Past and Recent Developments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1171-1185, jul. 2014.

LÓPEZ-OYAMA, A. B. *et al.* Electrochemical alternative to obtain reduced graphene oxide by pulse potential: Effect of synthesis parameters and study of corrosion Properties. **Diamond and Related Materials**, v. 88, p. 167-188, set. 2018.

LOUDIKI, A. *et al.* Preparation of graphene samples via electrochemical exfoliation of pencil electrode: Physico-electrochemical Characterization. **Applied Surface Science Advances**, v. 7, n. 100195, fev. 2022.

LOWE, S. E. *et al.* The role of electrolyte acid concentration in the electrochemical exfoliation of graphite: Mechanism and synthesis of electrochemical graphene oxide. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 3, p. 215-223, set. 2019.

MBAYACHI, V. B. *et al.* Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, n. 100163, jan. 2021.

MEHMOOD, U. *et al.* Effect of graphene contents in polyaniline/graphene composites counter electrode material on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Solar Energy**, v. 196, p. 132-136, jan. 2020.

MIKHAYLOV, A. A. *et al.* Green synthesis of zinc sulfide-reduced graphene oxide composite and its application in sodium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 910, n. 164769, jul. 2022.

MKHOYAN, K. A. *et al.* Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. **Nano Letters**, v. 9, n. 3, p. 1058-1063, fev. 2009.

MOLINA, J. *et al.* Electrochemical characterization of reduced graphene oxide-coated polyester fabrics. **Electrochimica Acta**, v. 93, p. 44-52, mar. 2013.

MONIKA, S. *et al.* Graphene quantum dots and CuS microflowers anchored rGO composite counter electrode for the enhanced performance of quantum dot sensitized solar cells. **Diamond and Related Material**, v. 125, n. 109033, mai. 2022.

MORTIMER, R. J. Spectroelectrochemistry, Methods and Instrumentation. *In*: LINDON, J.; TRANTER, G.; KOPPENAL, D. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3^a ed. Oxford: Elsevier, 2017 p. 172-177.

MUNUERA, J. *et al.* A review on sustainable production of graphene and related life cycle assessment. **2D Materials**, v. 9, n. 1, 2022.

NOVOSELOV, K. S. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. **Science**, v. 315, n. 5817, mar. 2007.

PANDIAN, S. A.; SIVAKUMAR, M. Hoisting photovoltaic performance of perovskite BaSnO₃ nanoparticles wrapped reduced graphene oxide: Efficient photoelectrode for dye-sensitized solar cell. **Materials Today: Proceedings**, fev. 2023.

PARVEZ, K. *et al.* Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. **Journal of The American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083-6091, 2014.

PENG, X. *et al.* Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. **Carbon**, v. 49, n. 11, p. 3488-3496, set. 2011.

PING, J. *et al.* Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 28, n. 1, 204-209, out. 2011.

PLETCHER, D. *et al.* Introduction to the fundamental concepts of electrochemistry. *In*: PLETCHER, D. *et al.* **Instrumental Methods in Electrochemistry**. 1^a ed. Cambridge: Elsevier, 2001 p. 15-41.

POTTS, J. R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, jan. 2011.

PRATAMA, B. W.; DWANDARU, W. S. B. Synthesis of reduced graphene oxide based on thermally modified liquid-phase exfoliation. **Nano Express**, v. 1, n. 1, abr. 2020.

RAZAQ, A. *et al.* Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. **Materials**, v. 15, n. 1012, jan. 2022.

SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 369, p. 327-340, out. 1969.

SEGUNDO, J. E. D. V.; 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, jan. 2016.

SHAHROKHIAN, S.; MOHAMMADI, R.; ASADIAN, E. One-step fabrication of electrochemically reduced graphene oxide/nickel oxide composite for binder-free supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 39, p. 17496-17505, out. 2016.

SHAO, J. *et al.* Hybridization of graphene oxide and carbon nanotubes at the liquid/air. **Chemical Communications**, v. 31, 2012.

SHARMA, R. K. *et al.* Graphene oxide modified PEDOT:PSS as an efficient hole transport layer for enhanced performance of hybrid silicon solar cells. **Surfaces and Interfaces**, v. 36, n. 102577, fev. 2023.

SHIMOI, N.; KOMATSU, M. Application of exfoliated graphene as conductive additive for lithium-ion secondary batteries. **Powder Technology**, v. 390, p. 268-272, set. 2021.

SIHOMBING, Y. A. *et al.* Effect of reduced graphene oxide (rGO) in chitosan/Pahae natural zeolite-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 6, p. 252-259, 2023.

SINGH, J. *et al.* Role of green chemistry in synthesis and modification of graphene oxide and its application: A review study. **Chemical Physics Impact**, v. 6, n. 100185, jun. 2023.

SINGH, R.; TRIPATHI, C. C. Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 973-979, 2018.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 9^a ed. São Paulo, Editora Thomson, 2014.

SOUSA, N. C. O. **Esfoliação eletroquímica de grafite natural com eletrólito multifuncional para obtenção de estruturas de grafeno**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.

STANKOVICH, S. *et al.* Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282-286, jul. 2006.

SUN, L. Structure and synthesis of graphene oxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 10, p. 2251-2260, out. 2019.

TOH, S. Y. *et al.* Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 422-434, set. 2014.

TOLEDO, W. D.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Redução eletroquímica do óxido de grafeno sobre fibra de carbono para aplicação em supercapacitor. *In: Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais*, 8. (WETE), 2017, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2017.

WANG, S. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 4, jun. 2021.

WARNER, J. T. Electrochemistry basics. *In: WARNER, J. T. Lithium-Ion Battery Chemistries: A primer*. 1^a ed. Cambridge: Elsevier, 2019 p. 17-41.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, n. 21, 2013.

WU, J. *et al.* Efficient preparation of high-quality graphene via anodic and cathodic simultaneous electrochemical exfoliation under the assistance of microwave. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 1422-1431, fev. 2022.

YANG, Y. *et al.* Electrochemically Cathodic Exfoliation of Graphene Sheets in Room Temperature Ionic Liquids N-Butyl, methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Their Electrochemical Properties. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 9-16, dez. 2013.

YU, Q. *et al.* Electrochemical synthesis of graphene oxide from graphite flakes exfoliated at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 598, n. 153788, out. 2022.

ZHANG, L. *et al.* Ultrasensitive quercetin electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/ β -cyclodextrin/graphene quantum dots/molybdenum trioxide composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 658, n. 130757, fev. 2023.

ZHANG, Yuan *et al.* Synthesis of high-quality graphene by electrochemical anodic and cathodic co-exfoliation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 461, n. 141985, abr. 2023.

ZHANG, Yunong *et al.* Influence of the chemically reduced graphene oxide interface on the antioxidant multienzyme properties of Prussian blue nanoparticles. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 52, n. 100689, jan. 2023.

ZHOU, A. *et al.* Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications. **Carbon**, v. 191, p. 301-332, mai. 2022.

ZHOU, C. *et al.* Recent Advances in Graphene Preparation Methods. **Materials Science Forum**, v. 814, p. 3-12, 2015.

ZHOU, M. *et al.* Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. **Chemistry**, v. 15, p. 6116-6120, 2009.

