

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

PAULO CASTRO CARDOSO DA ROSA

**MACROESTRUTURAS POROSAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
DECORADAS COM PARTÍCULAS DE PRATA: UM ESTUDO TEÓRICO-
EXPERIMENTAL**

**Alegrete, RS
2021**

PAULO CASTRO CARDOSO DA ROSA

**MACROESTRUTURAS POROSAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
DECORADAS COM PARTÍCULAS DE PRATA: UM ESTUDO TEÓRICO-
EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin - UFPel

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Carolina Ferreira de Matos Jauris - Unipampa

Colaboração: Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva - FURB

**Alegrete, RS
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

R788m Rosa, Paulo Castro Cardoso da

Macroestruturas porosas de óxido de grafeno reduzido decoradas com partículas de prata: um estudo teórico-experimental / Paulo Castro Cardoso da Rosa.
118 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA, 2021.
"Orientação: José Rafael Bordin".

1. Grafeno tridimensional. 2. Partículas de Prata. 3. Nanocompósitos. I. Título.

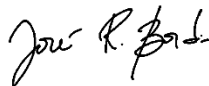
PAULO CASTRO CARDOSO DA ROSA

**MACROESTRUTURAS POROSAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
DECORADAS COM PARTÍCULAS DE PRATA: UM ESTUDO TEÓRICO-
EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Dissertação defendida e aprovada em: 07 de Janeiro de 2021.

Banca examinadora:



Prof. Dr. José Rafael Bordin
Orientador
UFPel



Prof^a. Dr^a. Carolina Ferreira de Matos Jauris
Coorientadora
UNIPAMPA



Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza
UFGD



Prof. Dr. Fernando Machado Machado
UFPel

Dedico este trabalho aos meus pais Paulo e Eluza.

AGRADECIMENTO

Agradeço imensamente a Deus e a Nossa Senhora por sempre me abençoarem e conduzirem minha vida com muito amor e carinho.

Aos meus orientadores, Professora Carolina e Professor Bordin, por todos os ensinamentos compartilhados, pela enorme paciência que tiveram comigo, mesmo nas minhas dificuldades, e pelo privilégio de trabalhar com dois pesquisadores fantásticos, os quais admiro muito como cientistas. Sou extremamente grato a vocês e, mesmo sem encontrar as palavras certas para agradecer, acho que o melhor que posso dizer é: muito obrigado!

A minha família, meus pais Paulo e Eluza, irmãos Lucas e Maurício e sobrinho Caio Joaquim, por tudo, mas principalmente por todo amor que sempre demonstraram, por me ajudarem em tudo que precisei e por compreenderem as minhas ausências.

A minha namorada Daninha, por ser a melhor namorada do mundo e sempre estar ao meu lado, me apoiando em absolutamente tudo. O teu amor foi fonte de motivação e inspiração para mim. Obrigado por ser tão especial.

A minha amiga, colega e parceira de todas as horas (literalmente), Mayara, por ser essa pessoa extraordinária, que me ajudou imensamente. Tenho muita honra de trabalhar com uma cientista excepcional como você. Obrigado por todos os momentos impagáveis que passamos juntos.

Aos amigos inúteis Bruna, Caiuan, Karol e Victor por serem mais que amigos e sempre estarem ao meu lado. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

A todos os irmão e amigos na fé que sempre rezaram por mim.

Aos amigos e colegas do GQMate, Ana Helena, Ana Júlia, Anna Paula, Cristiano, Fernanda, Gabriele e Marcos.

Aos grupos de pesquisa e professores que permitiram a realização das caracterizações, estudos teóricos e aplicações dos materiais em seus laboratórios: GQM – UFPR, CCAF – UFPel (Professor Mário Lúcio Moreira), Laboratório de Nanoestruturados – UNIPAMPA (Professor Wladimir Hernandez Flores), Bordin Lab – UFPel e GNEP – FURB (Professor Eduardo G. Cividini Neiva).

Ao apoio da UNIPAMPA, CNPq, FAPERGS e INCT.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Coloquei a pérola, meus irmãos, na palma da mão, para a poder examinar. Observei-a de uma parte e da outra: tinha um só aspecto nos dois lados. Assim é a busca do Filho, imperscrutável, porque ela é toda luz. Na sua nitidez eu vi o Nítido, que não se torna opaco; e na sua pureza, o símbolo grande do corpo de nosso Senhor, que é puro. Na sua indivisibilidade, vi a verdade, que é indivisível”.

(Hino “Sobre a Pérola” 1, 2-3).

Santo Efrém da Síria.

RESUMO

As macroestruturas porosas à base de espécies de grafeno possuem excelentes características, como alta porosidade, baixa densidade, grande área superficial específica e excelentes propriedades mecânicas, permitindo a esses materiais uma ampla gama de aplicações. Essas macroestruturas podem, ainda, ser decoradas com partículas metálicas, que as conferem novas características, como atividade catalítica e melhor desempenho eletroquímico. Para atingir ao máximo essas características, é fundamental estabelecer adequadamente a rota de síntese desses materiais, pois a metodologia de preparo influencia diretamente sua estrutura, propriedades e, conseqüentemente, sua aplicabilidade. Nesse sentido o presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de macroestruturas porosas à base de grafeno e decoradas com partículas de prata, obtidas em uma única etapa, avaliando experimental e teoricamente o efeito de variáveis sintéticas, como quantidade e ordem de adição de reagentes, na estrutura, propriedades e aplicabilidade. As macroestruturas foram obtidas a partir da redução termoquímica do óxido de grafeno (GO) na presença do precursor do metal, nitrato de prata, com e sem o surfactante brometo de cetiltriethylamônio (CTBA), e ainda variando a ordem de adição dos reagentes. Os materiais foram caracterizados por microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e análises termogravimétricas (TGA). Os estudos computacionais foram realizados utilizando simulações de dinâmica molecular, empregando modelos do tipo *Coarse Grained* (CG), com o efeito hidrofóbico representado implicitamente. O potencial de aplicação como sensor foi avaliado por meio da adição das macroestruturas em eletrodos de pasta de carbono e foram realizadas voltametria cíclica e cronoamperometria para detecção da furosemida. Imagens por MEV mostraram que a metodologia de síntese utilizada proporcionou a formação de macroestruturas porosas bem definidas de óxido de grafeno reduzido (rGO), decoradas com partículas de prata. Variações na presença ou ausência de surfactante, a ordem de adição do reagente promoveu mudanças na morfologia. Além disso, observou-se uma quantidade massiva de partículas de prata sobre o 3D-rGO, com diferentes formas (fios, esferas e cubos) e ampla dispersão de tamanhos, moldáveis de acordo com as variáveis sintéticas. Essas partículas estão localizadas preferencialmente nas bordas e dobras das folhas de rGO, principalmente na presença de surfactantes durante a síntese. Estudos de simulação computacional demonstram que a formação preferencial de partículas de prata nas bordas das folhas de grafeno é devida ao efeito geométrico da borda. Os dados de DRX indicam formação de partículas de prata e possivelmente óxido de prata, onde a proporção de cada espécie nas diferentes amostras varia de acordo com a síntese empregada. As curvas TGA indicam que os materiais mais estáveis termicamente são os sintetizados na ausência de CTAB e com maiores quantidades de prata. Tais resultados sugerem que a rede tridimensional de rGO forneceu uma excelente condição para a nucleação e crescimento das partículas de prata e que mudanças simples na rota de síntese utilizada para a produção de macroestruturas porosas baseadas em GO, como quantidade e ordem de adição de reagentes, permite projetar materiais com características e propriedades desejadas, melhorando seu desempenho em determinadas aplicações, podendo apresentar potencialidades para aplicação como sensor eletroquímico, conforme a rota de síntese utilizada.

Palavras-Chave: Grafeno tridimensional. Partículas de prata. Nanocompósitos.

ABSTRACT

Porous macrostructures based on graphene species have excellent characteristics, such as high porosity, low density, large specific surface area, and excellent mechanical properties, allowing these materials a wide range of applications. These macrostructures can also be decorated with metallic particles that provide new characteristics, such as catalytic activity and better electrochemical performance. To achieve these characteristics as much as possible, it is essential to properly establish the synthesis route for these materials, as the preparation methodology directly influences their structure, properties, and, consequently, their applicability. In this sense, the present work aimed at the one-step synthesis and characterization of porous macrostructures based on graphene and decorated with silver particles, evaluating experimentally and theoretically the effect of synthetic variables, such as quantity and order of addition of reagents, on the structure, properties, and applicability. The macrostructures were obtained from the thermochemical reduction of graphene oxide (GO) in the metal precursor, silver nitrate, and without the cetyltrimethylammonium bromide surfactant (CTBA), and varying the order of addition of the reagents. The materials were characterized by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). Computational studies were performed using molecular dynamics simulations, using Coarse-Grained (CG) models, with the hydrophobic effect represented implicitly. The potential for application as a sensor was evaluated by adding the macrostructures in carbon paste electrodes, and cyclic voltammetry and chronoamperometry were performed to detect furosemide. SEM images showed that the synthesis methodology used provided the formation of well-defined porous macrostructures of reduced graphene oxide (rGO), decorated with silver particles. Variations in the presence or absence of surfactant, the order of the reagent's addition promoted changes in morphology. Also, a massive amount of silver particles on the 3D-rGO, with different shapes (wires, spheres, and cubes) and a wide dispersion of sizes, moldable according to the synthetic variables. These particles are preferentially located on the edges and folds of the rGO sheets, especially in the presence of surfactants during synthesis. Computer simulation studies demonstrate that the preferential formation of silver particles at the edges of graphene sheets is due to the edge's geometric effect. The XRD data indicate the formation of silver particles and possibly silver oxide, where the proportion of each species in the different samples varies according to the synthesis employed. The TGA curves indicate that the most thermally stable materials are synthesized in the absence of CTAB and with higher amounts of silver. Such results suggest that the rGO three-dimensional network provided excellent conditions for the nucleation and silver particles' growth. Simple changes in the synthesis route used for the production of porous GO-based macrostructures, such as quantity and order of addition of reagents, allows you to design materials with desired characteristics and properties, improving their performance in specific applications and can present potentialities for application as an electrochemical sensor, according to the synthesis route used.

Keywords: Three-dimensional graphene. Silver particles. Nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas dos diferentes alótropos estáveis de carbono: (a) diamante; (b) carbono amorfo; (c) grafite; (d) fulereno-C60, (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.	21
Figura 2 – Estruturas de diferentes espécies de grafeno: grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	24
Figura 3 – Esquema da diferença entre espécies de grafeno 2D, grafeno 3D e nanocompósito de grafeno 3D e nanopartículas metálicas.....	27
Figura 4 – Estabilização de partículas por cargas (a) e estabilização de partículas por efeito estérico (b).....	28
Figura 5 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura de diferentes estruturas macroporosas baseadas em grafeno com partículas de prata conforme as referências (a) 23, (b) 22, (c) 102, (d) 107, (e) 106, (f) 108, (g) 110, (h) 105 e (i) 111	42
Figura 6 – Esquema resumido da preparação do óxido de grafeno a partir do nanografite.....	51
Figura 7 – Esquema resumido da síntese das diferentes macroestruturas.....	53
Figura 8 – (a) Fórmula estrutural do surfactante CTA ⁺ (sua cauda hidrofóbica é destacada). (b) Correspondência entre o modelo atomístico <i>coarse-grained</i> (Martini) do CTA ⁺	57
Figura 9 – Eletrodos de cobre modificados com a pasta de carbono.....	60
Figura 10 – Imagens topográficas AFM e perfis topográficos do óxido de grafeno utilizados nas sínteses das macroestruturas.	62
Figura 11 –Imagens fotográficas das macroestruturas após serem retiradas da autoclave (a), após a filtragem (b) e após o processo de secagem (c).....	63
Figura 12 – Difractogramas de raios X do grafite, óxido de grafeno (GO) e da macroestrutura formada de óxido de grafeno reduzido tridimensional (Controle).....	65
Figura 13 –Difractogramas de raios X dos materiais 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, CTAB + 10 Ag (a) e somente do CTAB (b).....	66
Figura 14 – Espectros Raman dos materiais GO, Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, 10 Ag + CTAB e 30 Ag + CTAB laser de Ar (λ de 514,5 nm).....	71

Figura 15 – Curvas TGA das diferentes macroestruturas coletadas em atmosfera de nitrogênio.....	74
Figura 16 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais controle (a1-a3), 10 Ag (b1-b3), 30 Ag (c1-c3), CTAB + 10 Ag (d1-d3), CTAB + 30 Ag (e1-e3), 10 Ag + CTAB (f1-f3) e 30 Ag +CTAB (g1-g3)	77
Figura 17 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais 10 Ag (a1-a2 e b1-b2) e 30 Ag (c1-c2)	81
Figura 18 –Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais CTAB + 10 Ag (a1-a2) e CTAB + 30 Ag (b1-b2)	83
Figura 19 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais 10 Ag +CTAB (a1-a2) e 30 Ag + CTAB (b1-b2)	85
Figura 20 – Perfil de concentração para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 0 mM surfactante CTAB.	87
Figura 21 – Perfil de concentração para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB	88
Figura 22 – Função da distribuição radial (a) para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 0 mM surfactante CTAB e (b) para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante	89
Figura 23 – Quadro de simulação lateral para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB	90
Figura 24 – Quadro de simulação tridimensional para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB.....	91
Figura 25 –Quadro de simulação superior para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB	92
Figura 26 – Representação do efeito geométrico da borda e da dobra da folha de rGO para nucleação de partículas de prata (a) e mesmo efeito observado via MEV (b)..	93
Figura 27 – Último ciclo de voltametria cíclica para cada amostra. A curva preta, marrom, verde, azul, vermelho, roxo, magenta e ciano representam, respectivamente: pasta de carbono não modificada, Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB +10 Ag, CTAB +30 Ag, 10 Ag + CTABe 30 Ag + CTAB. A direita, o mesmo voltamograma, porém com ênfase nas amostras de menor corrente.....	95

Figura 28 – Voltamogramas da amostra 10 Ag + CTAB: 1º, 5º, 10º, 20º e 27º ciclo. A curva preta indica o 1º ciclo e a flecha indica o avanço dos ciclos posteriores..... 96

Figura 29 – Corrente de pico de oxidação (0,4 V) por número de ciclos. A curva marrom, verde, azul, vermelho, roxo, magenta e ciano representam, respectivamente: Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB +10 Ag, CTAB +30 Ag, 10 Ag + CTAB e 30 Ag + CTAB..... 97

Figura 30 – A esquerda, cronoamperograma da amostra 10 Ag com pré-tratamento de 30 ciclos voltámetricos A direita, cronoamperograma da amostra 10 Ag + CTAB após 32 ciclos voltámetricos..... 98

Figura 31 – A esquerda, a curva analítica construída do cronoamperograma para a amostra 10 Ag. A direita, a comparação de sensibilidade entre as amostras: branco, Controle, 10 Ag e 30 Ag..... 99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 3D-rGO – Óxido de grafeno reduzido tridimensional
- AFM – Microscopia de força atômica
- BCP – Copolímero em bloco
- CG – Coarse Grained (sem tradução literal)
- CMC – Concentração crítica micelar
- CTAB – Brometo de cetiltriethylamônio
- CVD – Deposição química de vapor
- DRX – Difractometria de Raios-X
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de fourier
- Gr-O – Óxido de grafite
- GO – Óxido de grafeno
- LJ – Lennard Jones
- MD – Dinâmica molecular
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- NPs – Nanopartículas
- rGO – Óxido de grafeno reduzido
- SERS – Espalhamento Raman intensificado pela superfície
- SHMP – Hexametáfosfato de sódio
- TGA – Análise termogravimétrica
- TOPO – Óxido de tri-n-octilfosfina
- UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta Visível

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
2.3 Justificativa	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Materiais de carbono	21
3.2 Grafeno e seus derivados	22
3.3 Estruturas macroporosas baseadas em grafeno	24
3.4 Nanopartículas metálicas	27
3.5 Nanocompósitos entre estruturas macroporosas baseadas em grafeno e nanopartículas metálicas	30
3.5.1 Estruturas macroporosas baseadas em grafeno tridimensional com partículas de prata	34
3.6 Aplicações de macroestruturas 3D de grafeno com partículas como sensores de moléculas de interesse ambiental	43
3.7 Dinâmica Molecular	45
3.7.1 Dinâmica de Langevin	45
3.8 Estudos teóricos sobre automontagem	46
3.9 Adsorção de surfactantes	48
4 EXPERIMENTAL	50
4.1 Preparação do óxido de grafite	50
4.2 Preparação do óxido de grafeno	50
4.3 Síntese das macroestruturas baseadas em grafeno e decoradas com partículas de prata	51
4.3.1 Efeito da concentração do precursor metálico	52
4.3.2 Efeito da adição de surfactante CTAB	52
4.3.3 Efeito da mudança na ordem de adição dos reagentes durante a síntese ...	53
4.3.4 Denominação dos diferentes materiais	54
4.4 Técnicas de caracterização	55
4.4.1 Espectrofotometria UV-Vis	55
4.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	55
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.4.4 Difractometria de Raios-X (DRX)	56
4.4.5 Espectroscopia Raman	56
4.4.6 Análises termogravimétricas (TGA)	56
4.5 Estudo teórico	56

4.6 Sensores eletroquímicos	58
4.6.1 Reagentes e Materiais	59
4.6.2 Produção da pasta de carbono	59
4.6.3 Modificação dos eletrodos	59
4.6.4 Parâmetros eletroquímicos	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1 Caracterização.....	62
5.1.1 Microscopia de Força Atômica.....	62
5.1.2 Aspecto Físico das Macroestruturas.....	62
5.1.3 Difractometria de raios-X (DRX)	64
5.1.3.1 Efeito da adição do precursor metálico	65
5.1.3.2 Efeito da adição de surfactante CTAB	69
5.1.3.3 Efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese	69
5.1.4 Espectroscopia Raman.....	70
5.1.4.1 Efeito da adição da concentração do precursor metálico	71
5.1.4.2 Efeito da adição de surfactante CTAB	72
5.1.4.3 Efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese	72
5.1.5 Análises termogravimétricas	73
5.1.5.1 Efeito da adição do precursor metálico	74
5.1.5.2 Efeito da adição de surfactante CTAB	75
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5.1.6.1 Efeito da adição do precursor metálico	79
5.1.6.2 Efeito da adição de surfactante CTAB	82
5.1.6.3 Efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese	83
5.2 Simulações computacionais	86
5.3 Aplicação das macroestruturas como sensores eletroquímicos	94
6 CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

O carbono é um dos mais importantes elementos da tabela periódica, devido a sua ampla gama de aplicações, possuindo a capacidade de ligar-se a si mesmo e a um diverso número de outros elementos, por isso pode ser considerado um elemento versátil. Nos últimos anos têm aumentado a produção e a demanda por nanomateriais de carbono, pois eles apresentam características e propriedades excelentes e diversificadas, ideais para inúmeras aplicações.

Dentre os alótropos sintéticos do carbono encontra-se o grafeno, que consiste em um bloco monoatômico bidimensional com a espessura de um átomo de carbono e possui excepcionais propriedades, elétricas, térmicas, ópticas, mecânicas, alta área superficial específica e permitindo assim soluções multifuncionais em diversas áreas do conhecimento [1]. Muitas dessas características fazem dos materiais de grafeno ideais para a adsorção de poluentes [2, 3], e amplas aplicações na nanoeletrônica, armazenamento e conversão de energia, sensores químicos e biológicos e materiais ainda em compósitos [4].

Uma forma de aumentar ainda mais a especificidade das propriedades e a gama de aplicabilidade dos nanomateriais de grafeno é a construção de macroestruturas tridimensionais (3D) a partir das folhas individuais. Alguns exemplos são as macroestruturas porosas, que podem ser montadas a partir de folhas de espécies de grafeno, como por exemplo, o óxido de grafeno. Uma forma de construir essas macroestruturas é através do processo de automontagem que consiste em unir as folhas de grafeno em estruturas macroscópicas capazes de apresentar características da nanoescala, porém em tamanho macroscópico [5].

A formação de matrizes ordenadas ou desordenadas de moléculas por meio da automontagem é uma rota rápida e escalável para a realização de arquiteturas em nanoescala que apresentem propriedades personalizadas. Além disso, a automontagem controlada de macroestruturas baseadas em grafeno é uma das técnicas mais promissoras para desenvolvimento de novos materiais, a partir de blocos de construção nanométricos individuais [6, 7].

Nesse sentido, o rearranjo tridimensional das folhas de espécies de grafeno tem com finalidade formar uma estrutura macroporosa coesa e estável em que mantenha a sua grande área de superfície, impedindo o empilhamento das folhas de espécie de grafeno. Os sistemas macroporosos baseados em espécies de grafeno

são as espumas, esponjas, hidrogéis e aerogéis, que possuem baixas densidades, altas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, alta condutividade elétrica e alta capacitância específica [8, 9]. As estruturas macroporosas de grafeno 3D possuem desempenho altamente condutor, além de estabilidade química e baixo ruído elétrico, tornando-as ideais para aplicação como sensores químicos [10, 11]. A eficiência para detecção de contaminantes utilizando essas estruturas baseadas em grafeno já foi descrita para trinitrotolueno [11], gás NO_2 [12], fenol [13], óxido nítrico [14] e gás NH_3 [15].

A decoração das folhas de grafeno que compõem a macroestrutura porosa pode conferir aos materiais características específicas, como por exemplo, as nanopartículas metálicas que podem proporcionar ao material capacidade catalítica para a degradação de poluentes [16, 17], aplicação como sensores [18, 19] ou ainda capacitores [20, 21]. As nanopartículas de prata, por exemplo, podem aumentar a condutividade elétrica do material [22, 23], bem como conferir a ele excelente atividade antimicrobiana [20, 24]. Porém, são necessários métodos de síntese que proporcionem a passivação das nanopartículas, favorecendo a sua estabilização em tamanho nanométrico, além da formação de diferentes morfologias, visando múltiplas aplicações. Outro fator importante é a permanência das partículas metálicas bem aderidas às folhas de grafeno, ou seja, é necessário que as partículas se fixem adequadamente nas folhas durante a síntese, de modo que não sejam carregadas durante o processo de automontagem das macroestruturas e/ou durante a aplicação do material [19, 25].

As redes 3D das macroestruturas, devido à alta área superficial específica e a porosidade, permitem o crescimento e a ancoragem de nanomateriais inorgânicos com uma alta quantidade de carga. Desse modo, o nanocompósito formado pela união das espécies de grafeno com as partículas metálicas apresenta um efeito sinérgico extremamente aprimorado, de forma que as principais vantagens desses nanocompósitos são sua excelente atividade eletroquímica e atividade catalítica [26].

Para avaliar a multifuncionalidade dos materiais desenvolvidos, visando aplicações ambientais, sobretudo a aplicabilidade como sensor de poluentes, é necessário estudar rotas de síntese que proporcionem a formação de diferentes morfologias que vão conferir aos materiais características específicas. A formação dessas morfologias pode ser prevista e compreendida através de modelos teóricos,

que indicam, de maneira econômica, a melhor rota para formação do material, bem como explicam matematicamente a formação dessas estruturas [27].

Dentro desse contexto, este trabalho visa sintetizar e caracterizar nanocompósitos tridimensionais baseados em grafeno decorados com partículas de prata para aplicação como sensores de moléculas de interesse ambiental, avaliando experimental e teoricamente o efeito da quantidade e a ordem de adição dos reagentes nas estruturas e propriedades dos nanocompósitos.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de macroestruturas porosas baseadas em grafeno e decoradas com partículas de prata em uma única etapa, avaliando experimental e teoricamente o efeito de variáveis sintéticas nas características, propriedades e aplicabilidade desses nanocompósitos.

2.2 Objetivos Específicos

Para atingir os objetivos principais pretende-se:

- a) Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno de partida por meio da oxidação química do grafite;
- b) Obter rotas de síntese para a produção de nanocompósitos macroporosos baseados em óxido de grafeno reduzido e decorados com partículas de prata;
- c) Avaliar o efeito da quantidade de reagentes utilizados na síntese das macroestruturas;
- d) Avaliar o efeito da ordem de adição dos reagentes na síntese das macroestruturas;
- e) Utilizar cálculos teóricos como ferramenta para guiar os caminhos sintéticos e compreender os mecanismos de formação de diferentes estruturas;
- f) Avaliar a aplicabilidade dos materiais desenvolvidos como sensores eletroquímicos na determinação de poluentes ambientais;
- g) Correlacionar as variáveis sintéticas com a eficiência dos materiais como sensores eletroquímicos.

2.3 Justificativa

Diversos materiais baseados em grafeno vêm sendo produzidos nas últimas décadas, tais materiais podem possuir estruturas bidimensionais ou tridimensionais, podendo ser decorados com diferentes partículas metálicas, buscando conferir

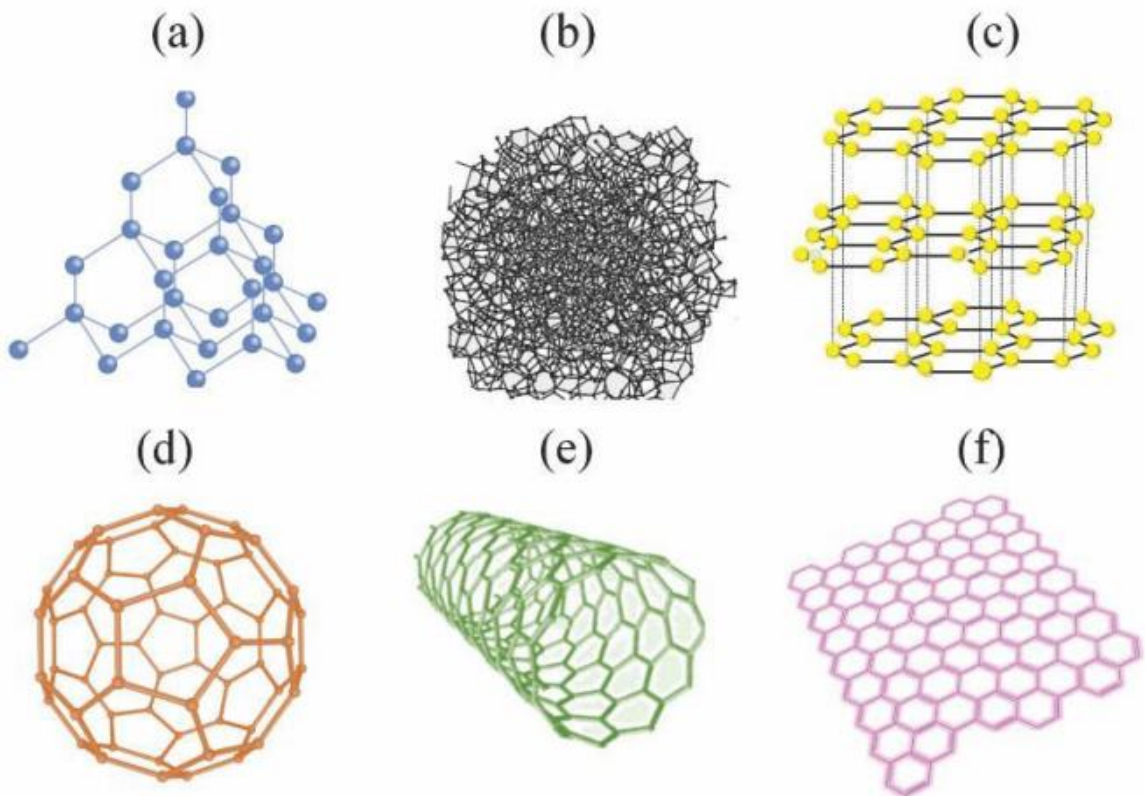
características específicas aos materiais. Entretanto, diversos fatores podem influenciar a automontagem, a estrutura e as propriedades desses materiais durante a síntese, por isso é necessário avaliar de forma sistemática experimentalmente quais são esses fatores e de que forma eles afetam a produção dos nanocompósitos macroporosos e como refletem nas suas propriedades. Aliar cálculos teóricos ao desenvolvimento experimental pode ainda encurtar o caminho experimental e auxiliar na compreensão dos mecanismos de formação de materiais com diferentes estruturas e propriedades. Na literatura, poucos estudos envolvem a avaliação experimental de fatores que influenciam a morfologia de macroestruturas porosas baseadas em grafeno. Destaca-se ainda que esse trabalho busca unir várias vantagens encontradas na literatura em uma única metodologia de síntese, tais como: utilizar agentes redutores naturais, realizar o processo utilizando água como solvente, proporcionar uma síntese rápida em apenas duas horas, não apresentar a necessidade de reagentes caros e reatores complexos e ainda obtendo os nanocompósitos em uma única etapa. Além disso, no melhor do nosso saber, não há nenhum trabalho aliando a avaliação experimental a estudos teóricos, sendo uma lacuna a ser preenchida, o que justifica a realização desta pesquisa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais de carbono

O carbono é um dos elementos que possuem maior abundância e apresenta diversos alótropos estáveis, tais como o diamante, o carbono amorfo, grafite, nanotubo de carbono, fulereno e o grafeno [28], cujas estruturas são apresentadas na FIGURA 1.

Figura 1 – Estruturas dos diferentes alótropos estáveis de carbono: (a) diamante; (b) carbono amorfo; (c) grafite; (d) fulereno-C60, (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.



Fonte: Adaptado de *Matos et al.* [28].

Um dos alótropos naturais do carbono é o diamante (FIGURA 1 – a), que possui átomos de carbono unidos por ligações covalentes a outros quatro átomos de carbono, dando origem a um tetraedro regular, com distância entre os átomos de 1,54 Å e hibridização sp^3 [29].

Já o carbono amorfo (FIGURA 1 – b) apresenta uma estrutura desordenada, podendo possuir uma ordem cristalina, mas apenas a curta distância, além de apresentar ligações incompletas e carbonos sp^2 e sp^3 [4].

Finalmente, o grafite (FIGURA 1 – c) possui uma estrutura cristalina formada por diversas camadas de folhas de grafeno (FIGURA 1 – f) empilhadas entre si. Na folha de grafeno os átomos de carbono são unidos por ligações covalentes a uma distância de 1,43 Å, já a distância entre os planos é de 3,35 Å e as interações são do tipo van der Waals [29, 30, 31].

Entre os alótropos sintéticos do carbono encontram-se os fulerenos (FIGURA 1 – d), que são moléculas altamente estáveis formados por átomos de carbono com hibridização sp^2 , no qual a forma mais estável é o C_{60} . Os fulerenos (C_{60}) são estáveis devido a sua estrutura simétrica, formada por um icosaedro regular truncado, no qual átomos de carbono estão distribuídos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” [32].

Outros alótropos sintéticos do carbono são os nanotubos de carbono (NTCs), FIGURA 1 – e, que consistem basicamente no enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma ou mais folhas de grafeno (FIGURA 1-f), apresentando diâmetro nanométrico e comprimento na ordem de micrômetros ou centímetros, além de apresentarem uma estrutura unidimensional (1D) [33].

Por último, o grafeno (FIGURA 1-f) é um dos alótropos sintéticos do carbono, que consiste em uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 , com a espessura de apenas um átomo, formando uma estrutura hexagonal e bidimensional, semelhante a favos de mel [34].

3.2 Grafeno e seus derivados

O grafeno apresenta excelentes propriedades de transporte de carga, propriedades térmicas, ópticas e mecânicas, possui uma alta área superficial específica, de aproximadamente $2630 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$, e uma estrutura plana, que fazem com que este material possua uma grande gama de aplicações em diversas áreas do conhecimento [1, 34, 35, 36].

A primeira vez que o grafeno foi isolado e caracterizado com sucesso foi em 2004, através de um método de esfoliação mecânica [37], que consiste na separação em uma única folha de grafeno com auxílio de fita adesiva [29, 37]. Além

desse, o mais comumente utilizado é o método de decomposição química a vapor ou *chemical vapor deposition* (CVD) [38]. Outro método bem mais recente é a síntese química total de grafeno montado em uma interface líquido-líquido através de uma reação química a partir do benzeno como monômero. A partir de uma reação heterogênea entre cloreto de ferro sólido e o precursor molecular (benzeno e n-hexano) em uma interface água / óleo, folhas de grafeno com tamanho lateral micrométrico são obtidas como um filme depositado na interface líquido / líquido (L / L). A via que envolve a ciclização e aromatização de n-hexano para benzeno na interface L / L, e a sequência de conversão de benzeno em bifenila e bifenila em anéis condensados, dão origem às estruturas de grafeno [39].

Outro método que vem apresentando excelentes resultados é a oxidação química do grafite que tem por objetivo sintetizar o óxido de grafeno reduzido (rGO). A primeira etapa para a produção do rGO consiste na oxidação do grafite dando origem ao óxido de grafite (Gr-O), tal método foi descrito inicialmente por Hummers e Offeman e envolve a combinação de agentes oxidantes, como KMnO_4 e H_2SO_4 , levando à formação de um forte agente oxidante Mn_2O_7 , capaz de separar as camadas de grafeno da estrutura do grafite. [40]. Nesse processo, os átomos de carbono tipo sp^2 são convertidos a sp^3 , ocorrendo a adição dos grupamentos funcionais oxigenados carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas [40, 41]. Finalmente o Gr-O produzido, seja por sonicação ou por agitação mecânica, pode ser convertido em óxido de grafeno (GO) [42].

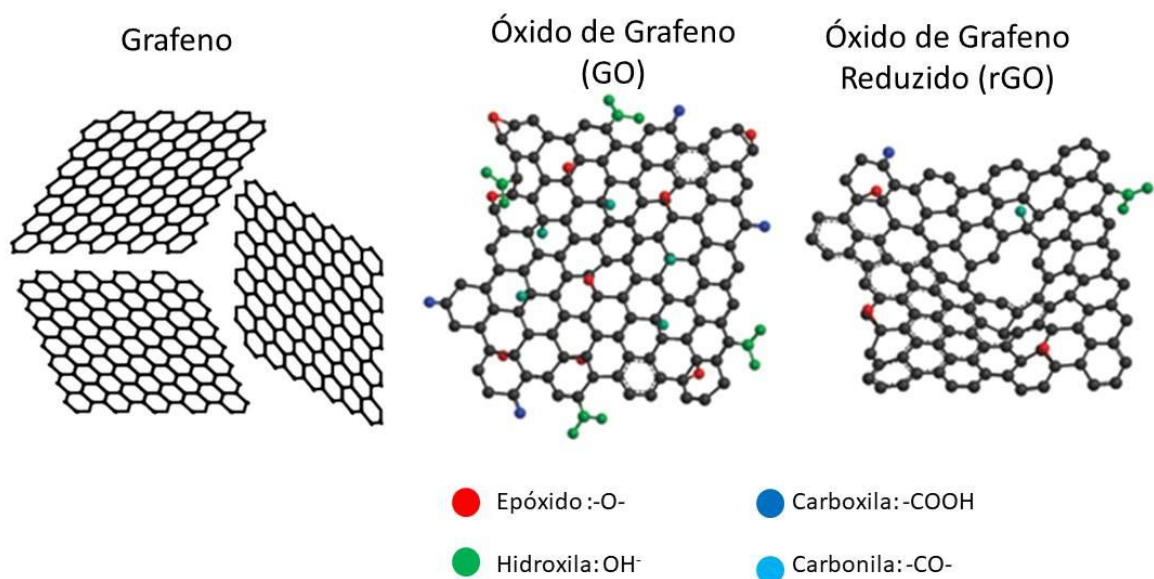
O GO consiste em folhas de grafeno oxidadas, que apresenta seus planos basais decorados principalmente com grupos epóxidos e hidroxilas, além de grupos carbonilas e carboxilas, localizados preferencialmente nas bordas (modelo Lerf-Klinowski) [43]. O GO pode ser convertido em óxido de grafeno reduzido (rGO), através do processo de redução, seja por meios químicos, com o uso de agentes redutores e meios térmicos ou eletroquímicos. Tais processos levam a produtos semelhantes em diferentes graus ao grafeno *pristine* obtido pela esfoliação mecânico grafite, porém o rGO apresenta muitos defeitos na estrutura hexagonal do grafeno [44].

A característica específica do rGO sintetizado a partir do método da oxidação química do grafite é, justamente, a presença de uma grande quantidade de defeitos estruturais. Esses defeitos consistem principalmente em uma organização dos átomos de carbono na forma de pentágonos e heptágonos, conhecidos como

estruturas do tipo Stone-Wales, compostas por partes de grafeno perfeito, ou seja, carbonos ligados hexagonalmente a outros carbonos com hibridização sp^2 , envolvidas por partes defeituosas, apresentando hibridizações diferentes de sp^2 .

Dependendo do processo de redução, as folhas ainda podem conter grupamentos oxigenados residuais, esses grupamentos podem agir, por exemplo, como pontos nucleantes para a adição de partículas metálicas. Tais defeitos, juntamente com vacâncias, impurezas e funcionalização causam diversas alterações nas propriedades do grafeno, principalmente elétricas e mecânicas [45]. Por fim, as principais vantagens do rGO produzido por esse método são o seu alto rendimento, o baixo custo e a grande escalabilidade [46]. As diferenças estruturais do grafeno *pristine*, do GO e do rGO podem ser observadas na FIGURA 2.

Figura 2 – Estruturas de diferentes espécies de grafeno: grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



Fonte: Adaptado de Amieva *et al.* [47].

3.3 Estruturas macroporosas baseadas em grafeno

Nos últimos anos ocorreu um grande aumento nas abordagens envolvendo a montagem de macroestruturas porosas baseadas em grafeno, pois elas possuem novas propriedades físico-químicas, que são diferentes das folhas individuais, aumentando ainda mais a sua gama de aplicação. Tais estruturas são constituídas de folhas de grafeno individuais unidas, formando um sistema tridimensional [26,

48]. A rede 3D impede a agregação das folhas de espécies de grafeno e, conseqüentemente, melhora o desempenho, compensando a principal desvantagem das folhas de grafeno nas aplicações práticas, que é o reempilhamento. Além disso, outra vantagem importante é a formação de uma macroestrutura que consiste em uma morfologia integrada de uma rede 3D à base de grafeno [49, 26].

As principais formas e estruturas 3D de grafeno são os hidrogéis, organogéis e aerogéis, geralmente obtidas como produtos do processo de automontagem, os aerogéis são obtidos de hidrogéis e organogéis por secagem em estufa, liofilização ou secagem supercrítica de CO₂. Além desses também podem ser produzidas a espuma de grafeno ou a esponja de grafeno, mais amplamente por deposição de química de vapor (CVD), formando materiais com excelente desempenho eletroquímico, considerados candidatos promissores para supercapacitores e sensores [26]. Os aerogéis são sólidos porosos e ultraleves, sintetizados a partir de um gel, onde o líquido de dispersão é substituído por um gás. Já nos hidrogéis o líquido de dispersão é a água e é mantido no material, enquanto nos organogéis o líquido de dispersão consiste em uma fase orgânica.

Uma das rotas mais usadas pra a síntese de estruturas 3D de grafeno é a partir do GO, através da preparação de suspensões aquosas homogêneas como precursor dessas estruturas, pois a grande quantidade de grupos oxigenados na superfície do GO resulta em uma propriedade altamente hidrofílica e evitam a aglomeração irreversível do grafeno hidrofóbico [44, 50]. Por exemplo, no processo de geleificação, que consiste basicamente na formação de um gel, originando uma macroestrutura tridimensional, que é altamente dependente da concentração do GO. A automontagem vai depender da interação $\pi - \pi$ entre as folhas de grafeno, além da interação hidrofóbica entre os planos basais e das interações das ligações de hidrogênio, entre os grupos funcionais. Somado a isso, o processo de redução auxilia a automontagem de grafeno em estruturas 3D estáveis, geralmente na forma de hidrogéis ou organogéis [51, 52].

Estruturas 3D de grafeno também podem ser obtidas por automontagem induzida por redução hidrotérmica, capaz de produzir um hidrogel com excelente resistência mecânica, atribuída principalmente às excelentes propriedades mecânicas dos blocos de grafeno, bem como à sua reticulação densamente forte, com interações de empilhamento $\pi - \pi$ entre folhas de grafeno muito mais fortes do que as dos hidrogéis convencionais [53]. Outros fatores envolvidos nesse tipo de

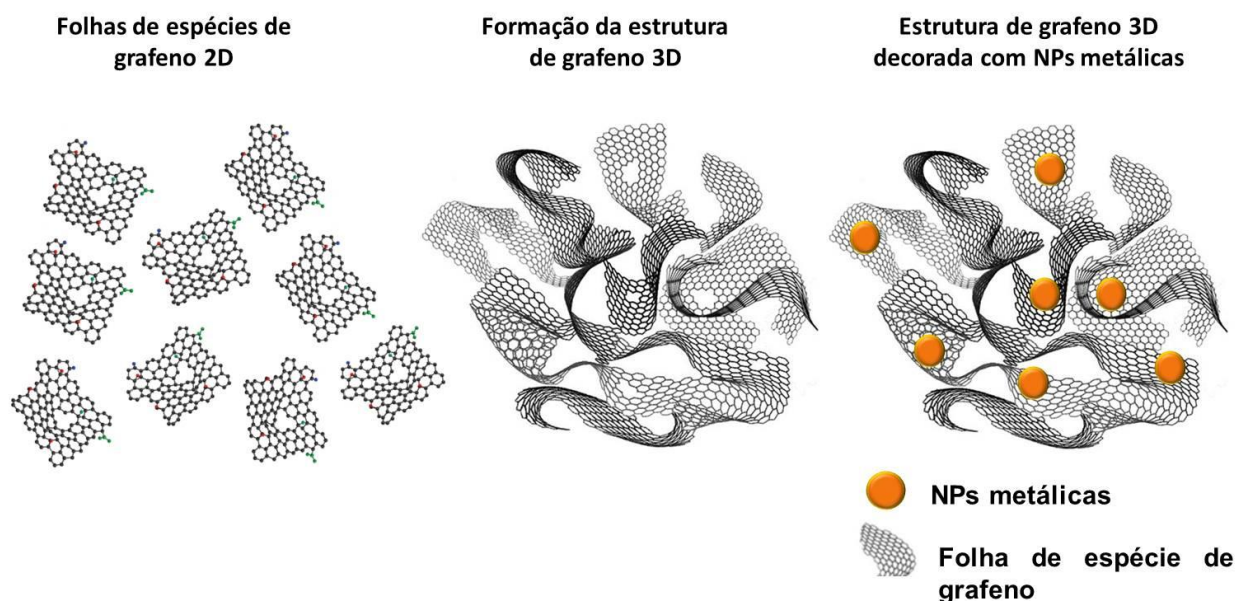
processo de automontagem de grafeno 3D são: (i) o envolvimento dos grupos epóxido e hidroxila no mecanismo de ligação; (ii) as interações de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila e carbonila na superfície do GO; (iii) o tempo de reação; e (iv) a concentração do GO [53].

Um método eficiente para produção de grafeno tridimensional é a automontagem induzida por redução química, embora o método hidrotérmico possa resultar em certa redução do GO, que constitui a estrutura 3D, o grau de redução é muito baixo, deixando uma quantidade de grupos funcionais oxigenados no hidrogel [54]. Logo, se o objetivo for sintetizar um grafeno 3D com propriedades mais semelhantes às de grafeno, como aumento da hidrofobicidade e alta condutividade elétrica a opção é usar agentes redutores, incluindo ácidos, aminas e carboidratos durante o processo de gelificação. Desse modo será realizada a automontagem de materiais 3D, contendo grafeno quimicamente reduzido. A automontagem induzida por redução química é, geralmente, realizada sob aquecimento em temperaturas abaixo de 100 °C, e à pressão atmosférica, livre de um processo hidrotérmico severo [55].

Além dos reagentes citados anteriormente, uma variedade de ácidos fenólicos naturais também pode ser usada como agentes redutores ecologicamente amigáveis na síntese de estruturas 3D de grafeno [56]. Outros métodos de produção de grafeno 3D são a automontagem induzida por agente de reticulação, a deposição de vapor químico (CVD), secagem por congelamento direto, método solvotérmico, método de impressão 3D, entre outros [26, 57].

O grafeno 3D também pode ser decorado com nanopartículas metálicas, com a finalidade de potencializar suas propriedades, bem como dar características específicas ao material e, conseqüentemente, adicionar multifuncionalidade [26, 58]. Tal processo será abordado no tópico 3.5. Na FIGURA 3 é possível observar um esquema da diferença entre as folhas de espécies de grafeno 2D individuais, a formação da estrutura 3D a partir dessas folhas bidimensionais e a estrutura 3D decorada com nanopartículas metálicas.

Figura 3 – Esquema da diferença entre espécies de grafeno 2D, grafeno 3D e nanocompósito de grafeno 3D e nanopartículas metálicas.



Fonte: O Autor, 2021.

3.4 Nanopartículas metálicas

Para facilitar a compreensão do que é um nanomaterial, Zarbin (2007) definiu que eles são materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico e que ao mesmo tempo estão abaixo do tamanho crítico, capaz de alterar ao menos uma de suas propriedades, pois quando um material está abaixo do tamanho crítico, esta(s) propriedade(s) se torna(m) diferenciada(s) [59, 60, 61].

Um tipo de nanomaterial são as nanopartículas metálicas (NPs) que apresentam dimensões nanométricas e propriedades diferentes daquelas dos materiais em tamanhos convencionais, sejam elas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc. Além disso, nanopartículas metálicas podem ser combinadas com outros materiais, aumentando ainda mais sua gama de propriedades e funcionalidades [62, 63].

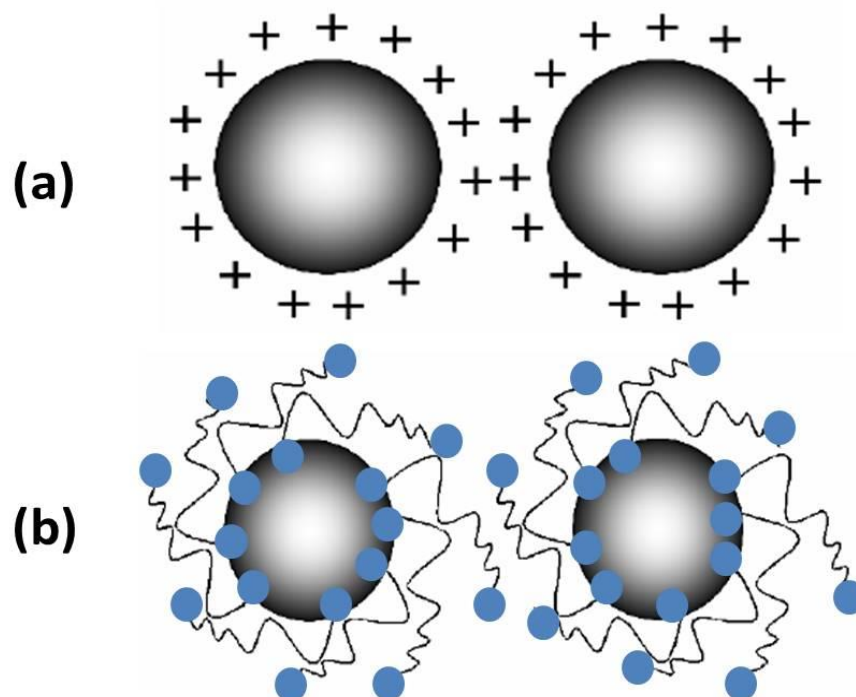
Devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, as nanopartículas metálicas vêm sendo aplicadas em diversas áreas, tais como, microeletrônica, optoeletrônica, catálise, fotocatalise, materiais magnéticos, biomedicina e armazenamento de informações [64, 65]. Porém, essas propriedades dependem diretamente do tamanho e da forma da nanopartícula, gerando a necessidade de rotas sintéticas capazes de estabilizar esses materiais em escala nanométrica, não

aglomeradas, com tamanho médio bem controlado e distribuição de tamanhos semelhantes [61, 66, 67].

O estudo do processo sintético para produzir nanopartículas é uma questão extremamente importante, especialmente para entender o crescimento e controlar a distribuição de tamanho das partículas [61]. Desse modo, foram desenvolvidos diferentes métodos para a síntese de nanopartículas metálicas, tais como a nanolitografia, a evaporação/condensação, o método sonoquímico, o processo poliol, o método *template*, micro e nanoemulsão, método sol-gel, método TOPO (óxido de tri-n-octilfosfina) e SHMP (hexametáfosfato de sódio), síntese química em sistema bifásico, entre outros [68].

Para produzir nanopartículas metálicas é necessário mantê-las isoladas fisicamente, a fim de evitar agregação irreversível. Basicamente, existem duas formas de estabilização de dispersões coloidais, com a finalidade de evitar o crescimento demasiado das partículas: (I) estabilização de partículas por cargas (FIGURA 4a) e (II) estabilização de partículas por efeito estérico (FIGURA 4b) [68, 69].

Figura 4 – Estabilização de partículas por cargas (a) e estabilização de partículas por efeito estérico (b).



Fonte: Adaptado de Oliveira [69].

Na estabilização de partículas por cargas as nanopartículas repelem-se devido as suas superfícies estarem eletricamente carregadas. Já na estabilização de partículas por efeito estérico, as partículas são neutras, porém não se aproximam devido a uma camada protetora de algum outro material, denominada camada passivadora, que se aproveita do efeito estérico, evitando o contato entre as partículas e, conseqüentemente, sua aglomeração [70, 71, 72, 73].

Para formar uma camada passivadora é necessário um composto que irá envolver as partículas, denominado passivante, para escolher a estrutura química de um passivante é necessário conhecer a composição das nanopartículas. Para as nanopartículas metálicas existem muitos tipos de passivantes, mas os mais utilizados são polímeros, surfactantes e, principalmente, tióis de cadeia curta ou longa, que possuem na mesma molécula as funções hidrofóbicas e hidrofílicas [69, 74].

A estabilidade das NPs é comumente alcançada usando diferentes moléculas de capeamento, que se ligam, química ou fisicamente, à superfície dos NPs, evitando sua agregação e tornando-os solúveis em determinados solventes [61].

Um método eficiente na estabilização de nanopartículas metálicas é com a utilização de surfactantes, que na maioria das vezes formam uma interação eletrostática entre a superfície da partícula e as cabeças dos surfactantes. Desse modo, surfactantes e polímeros catiônicos, aniônicos ou não iônicos são como agente de cobertura para proteger as nanopartículas e controlar o tamanho e a forma das partículas [70, 71].

Nanopartículas passivadas possuem diversas vantagens, são mais estáveis por mais tempo em solução, podendo ainda ser precipitadas, secas e dissolvidas novamente, sem perder a estabilidade. Como se isso não bastasse, a camada passivadora ainda influencia fatores importantes, como tamanho e estrutura, além da distribuição espacial, formando arranjos mesmo posteriormente a secagem do solvente [69, 75].

Além da ligação eletrostática, os surfactantes também são usados para a formação de micelas reversas na síntese de nanopartículas. As soluções de micelas reversas são microemulsões de água em óleo, transparentes, isotrópicas e termodinamicamente estáveis, que são dispersas em uma fase oleosa contínua e estabilizadas por moléculas de surfactante na interface água/óleo. Nesse processo, a água acaba sendo solubilizada no núcleo polar das micelas reversas, que

desempenham o papel de modelos para a formação de NPs e impedem a sua agregação, de modo que os tamanhos das NPs são definidos pelo volume da micela [70].

As micelas formadas por surfactante copolímericos apresentam diversas vantagens em relação as micelas formadas por surfactantes clássicos. Primeiramente, a concentração crítica de micelar (CMC) dos copolímeros, que é muito menor e sua estabilidade cinética é maior que a dos surfactantes de baixo peso molecular. Além disso, o tamanho e a forma das micelas de copolímero são facilmente ajustados, variando a composição do copolímero, o comprimento dos blocos constituintes e a sua arquitetura [70].

Outro fator importante na síntese de nanopartículas é o controle das formas dos nanocristais, pois essa característica também influencia as propriedades finais do material. Por exemplo, partículas completamente esféricas apresentam propriedades diferentes do que partículas com outros tipos de formato [76, 77].

Além da síntese individual de nanopartículas metálicas, elas podem ser ancoradas a outros materiais, como por exemplo, nas folhas de grafeno ou sintetizadas e simultaneamente fixadas às folhas desse tipo de material, ambos os processos consistem em decorar as espécies de grafeno com as partículas metálicas, formando um nanocompósito [26].

3.5 Nanocompósitos entre estruturas macroporosas baseadas em grafeno e nanopartículas metálicas

Antes da síntese de espécies de grafeno decorado com nanopartículas metálicas, diversos outros materiais carbono foram funcionalizados com NPs para explorar as diversas aplicações dos materiais resultantes, pois eles passam a possuir algumas propriedades específicas, tais como alta condutividade elétrica e alta estabilidade mecânica, absorvância óptica definida e até mesmo propriedades magnéticas [78, 79, 80]. Além disso, a importância da combinação do grafeno com nanopartículas metálicas é demonstrada em diversos estudos visando suas aplicações em diversas áreas, principalmente para catálise, sensoriamento e geração e armazenamento de energia [26].

Atualmente, muitas pesquisas focam no estudo de estruturas tridimensionais de grafeno decorados com nanopartículas metálicas, pois as redes 3D, que

possuem uma alta área superficial específica e porosidade, permitem o crescimento e a ancoragem de nanomateriais inorgânicos com uma alta quantidade de carga, fazendo com que o efeito sinérgico dos dois componentes seja extremamente aprimorado. O grafeno 3D pode ser decorado com nanopartículas metálicas ou com nanopartículas de óxidos e sulfetos de metais, proporcionando a esses materiais importantes vantagens, principalmente em relação a sua excelente atividade eletroquímica e atividade catalítica [26].

Dentre os metais diversos deles podem ser usados para decorar estruturas 3D de grafeno, tanto metais nobres quanto aqueles mais comuns, sendo os mais utilizados o ouro, prata, paládio, platina, irídio, ródio, níquel e cobre [26]. Um exemplo é a síntese de macroestruturas 3D baseadas em GO decoradas com nanocristais de diversos metais, citados anteriormente, essas sínteses foram realizadas sob processo hidrotérmico, onde as NPs foram formadas *in situ* após redução utilizando glicose. Esse estudo mostra que a rede de grafeno 3D proporciona uma excelente condição para a nucleação e crescimento de NPs. Além disso, mostrou que as NPs metálicas são elementos necessários para a formação da rede 3D de grafeno, pois auxiliaram na formação regular das estruturas tridimensionais, demonstrando que as NPs metálicas presentes nas folhas do GO atuam como locais ativos para a conectividade das folhas de GO. Esse conjunto de característica fez com que esse material de grafeno 3D apresentasse uma considerável resistência mecânica, suportando cerca de quatro mil vezes o seu próprio peso [81].

Além das rotas hidrotermais, as estruturas 3D de grafeno também podem ser decoradas com nanopartículas metálicas após a redução do grafeno 3D em temperatura ambiente [82, 83]. As NPs de metais nobres, como a prata e a platina, também podem ser eletroquimicamente depositadas sobre uma estrutura 3D de grafeno, que foi pré-formada usando o método CVD de níquel-template [23, 84].

Também é possível formar compósitos triplos de grafeno 3D esferas de carbono e nanopartículas de prata, demonstrando a possibilidade de decorar o grafeno com nanopartículas de metal e outros materiais de carbono através de redução química e gelificação [85]. Além da utilização de metais nobres, algumas NPs de metais não nobres, como o cobre e o níquel, também foram adicionadas ao grafeno 3D, entretanto as NPs de cobre foram parcialmente oxidadas; formando o Cu e o Cu₂O na rede 3D baseada em grafeno [86, 87].

O grafeno tridimensional pode ser simultaneamente decorado com nanopartículas de dois ou três metais diferentes, pois a combinação de metais busca fornecer um caminho para reduzir o uso de metais nobres caros. Um exemplo, foi a formação de uma estrutura 3D de grafeno decorada com um nanocompósito bimetálico de paládio e cobre, sintetizado via formação *in situ* durante um processo hidrotérmico em uma única etapa. Esse material demonstrou que NPs bimetálicas são mais estáveis dentro da rede 3D, pois possuem uma capacidade antioxidante mais forte que os decorados com um único metal [88].

Já o grafeno 3D decorado com NPs de três tipos de metais podem ser desenvolvidos usando uma abordagem solvotérmica dupla, que consiste basicamente na realização de um segundo processo solvotérmico com glutamato para redução do terceiro íon metálico, após a realização do primeiro processo solvotérmico com glutamato e redução das duas primeiras espécies de íons metálicos [89, 90].

Existem vantagens em decorar o grafeno 3D com NPs de óxido ou sulfetos de metais, pois essas NPs se comportam com mais estabilidade, diversidade e multifuncionalidade, como FeO_x , MnO_x , TiO_2 , entre outros óxidos metálicos e os sulfetos: SnS_2 , MoS_2 e CdS [26]. As nanopartículas de FeO_x , incluindo Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , são as NPs de óxido de metal mais amplamente usadas para produzir estruturas 3D de grafeno decoradas que sejam magnéticas [26, 91].

Por exemplo, para formar grafeno 3D com NPs de Fe_3O_4 , Wei *et al.* [92] descreveu uma síntese semelhante a um processo de “pesca”, na qual a “rede de pesca” são as folhas de grafeno ou óxido de grafeno e os “peixes” são as NPs metálicas, de modo que a automontagem da estrutura 3D ocorre durante a redução. A utilização de um agente redutor fraco, como o NaHSO_3 , durante o processo hidrotérmico, pode impedir a redução de NPs de Fe_3O_4 , entretanto vai promover a redução e automontagem das folhas de GO. No grafeno 3D decorado com NPs de Fe_3O_4 , essas nanopartículas apresentam um diâmetro de aproximadamente 200 nm e são firmemente envolvidas por folhas de grafeno de até cinco camadas interconectadas, formando redes 3D de grafeno, de modo que os invólucros de grafeno impedem a agregação das NPs e diminuem a expansão do volume, enquanto as redes de grafeno 3D interconectadas reforçam a estrutura casca-caroço [91, 92, 93, 94].

Uma rota diferente de síntese foi proposta por Cong *et al.* [95] na qual o grafeno 3D foi decorado com nanobastões de α -FeOOH e NPs de Fe_3O_4 , onde o processo de decoração foi feito de forma controlável, simplesmente ajustando o valor do pH em condições amenas. Esses hidrogéis funcionais à base de grafeno apresentam excelente capacidade de remoção de poluentes e, portanto, podem ser usados como adsorventes promissores para purificação de água. O método apresentado provou ser versátil para induzir a montagem macroscópica de folhas de grafeno reduzidas com outros óxidos de metal funcionais e, assim, produzir uma variedade de nanocompósitos multifuncionais à base de grafeno na forma de hidrogéis macroscópicos ou aerogéis [95].

As NPs de Fe_2O_3 normalmente são adicionadas na rede de grafeno 3D em diferentes fases cristalinas. Por exemplo, alguns aerogéis híbridos de grafeno/ Fe_2O_3 apresentaram um sistema policristalino com o padrão de difração característico de γ - Fe_2O_3 , já o hidrogel composto montado a partir de NPs de Fe_3O_4 apresentou a fase hematita α - Fe_2O_3 , que exibe estrutura romboédrica [96, 97]. Além disso, esses aerogéis híbridos de grafeno/ Fe_2O_3 preparados por incorporação *in situ*, apresentaram excelente durabilidade [98].

Outro método de síntese envolve a decoração com TiO_2 , onde o mecanismo de formação e crescimento *in situ* de TiO_2 em folhas de grafeno ocorre da seguinte maneira: quando o TiCl_3 é adicionado à dispersão de GO, as folhas de GO absorvem primeiro a maioria dos íons Ti^{3+} e Cl^- através de interações eletrostáticas ou coordenação com os grupos oxigenados presentes na superfície da folha de GO. Posteriormente, os íons Ti^{3+} adsorvidos parcialmente são oxidados em Ti^{4+} pelo GO, originando locais de nucleação de clusters de TiO_2 . Por último, durante o tratamento hidrotérmico, as folhas GO são reduzidas e montadas automaticamente na forma de hidrogel com a formação e adição simultânea das NPs de TiO_2 [99, 100].

Além desses, o MnO_x de Mn_3O_4 e MnO_2 também pode ser usado para decorar estruturas 3D de grafeno [26]. Além disso, também os sulfetos de metais de transição às vezes são considerados para incorporação no grafeno 3D, como por exemplo, as NPs de SnS_2 , MoS_2 e CdS [26].

Outro exemplo foi a síntese de estruturas de grafeno amassado decoradas com nanopartículas de ferrita de manganês (MnFe_2O_4), em uma única etapa. Nesse trabalho, os materiais foram produzidos usando um processo de compressão capilar assistido por aerossol. Além disso, a forma dos nanocompósitos, semelhante a uma

bola de papel amassada, pode ser ajustada para incorporar quantidades crescentes de NPs de MnFe_2O_4 [101].

Por último, essas estruturas de grafeno amassado apresentaram duas aplicações diferentes para os materiais obtidos: como um sensor eletroquímico de peróxido de hidrogênio e supercondensadores eletroquímicos. Como prova de conceito, os nanocompósitos foram comparados a dois controles, apenas de ferrita de manganês e apenas rGO, o que ajudou a certificar que o melhor desempenho está relacionado ao efeito sinérgico entre os componentes, a relação entre eles e a forma adequada do composto [101].

Com base neste tópico foi possível observar que diferentes nanopartículas metálicas podem ser usadas para decorar as macroestruturas porosas baseadas em espécies de grafeno, melhorando e até mesmo ampliando a multifuncionalidade desse tipo de material. A partir disso, no tópico a seguir será abordada especificamente a decoração dessas macroestruturas com nanopartículas de prata.

3.5.1 Estruturas macroporosas baseadas em grafeno tridimensional com partículas de prata

Grafeno 3D decorado com nanopartículas de prata possui uma variedade de aplicações devido à multifuncionalidade desse tipo de material.

A prata está localizada no bloco d da Tabela Periódica (metal de transição), grupo 11, período 5 ($4d^{10}5s^1$). Apresenta potencial de redução padrão positivo (+0,80) e por isso, não é suscetível à oxidação pelos íons H^+ sob condições padrão, além de possibilitar sua redução por agentes redutores fracos, como o ácido ascórbico. Dentre os metais, a prata é o melhor condutor de corrente elétrica, o que justifica sua utilização em diversos componentes eletrônicos e sensores eletroquímicos [59].

Um exemplo de síntese dessas macroestruturas visa o desenvolvimento de novas plataformas para sensores químicos utilizando o efeito SERS, (Espalhamento Raman intensificado pela superfície). Nesse sentido, por exemplo, Srichan *et al.* [102] prepararam uma espuma de grafeno microporoso 3D decorada com NPs de prata para detecção de azul de metileno, que pode ser um contaminante ambiental, a partir de uma disposição inadequada. Tal detecção é possível porque as

nanopartículas de prata aumentaram significativamente a amplificação em cascata do efeito SERS na espuma de grafeno [102, 103, 104].

A síntese também pode ser feita de modo que as NPs de prata sejam adicionadas por evaporação utilizando um feixe de elétrons sobre uma espuma de grafeno, obtida por deposição química de vapor. Demonstrando que a espuma de grafeno pode servir como uma excelente plataforma para o depósito, adsorção e integração de nanopartículas metálicas devido à morfologia da estrutura 3D do material [23].

Outra estratégia para sintetizar grafeno 3D decorado com NPs de prata é através de processo hidrotérmico, onde esses compósitos são fabricados diretamente em um eletrodo de detecção independente, para a detecção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em soluções tamponadas com fosfato [22].

As folhas de grafeno estruturadas e entrelaçadas com as NPs de prata formam um filme de rede tridimensional condutor com boa robustez mecânica, de forma que a combinação das folhas de grafeno e partículas metálicas de tamanho nanométrico levam a um possível caminho para a futura aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos [105]. Um exemplo, foi a fabricação de um compósito tridimensional de óxido de grafeno reduzido com NPs de prata, o 3D-rGO-AgNP, onde as NPs de prata com diâmetro aproximado de 18,0 a 1,8 nm e estão uniformemente dispersas em um aerogel de rGO [106].

Nanopartículas de prata podem ser adicionadas as folhas de grafeno para formar uma estrutura 3D de várias camadas, objetivando produzir sensores de pressostato (instrumento de medição de pressão) e fotodetectores de ultravioleta próximo [107]. Além disso, a fabricação de esponjas de melamina decoradas com grafeno e NPs de prata, com alta porosidade e elasticidade, podem ser usadas para a desinfecção da água [108].

As NPs de prata também podem ser adicionadas em redes 3D de grafeno por um processo eficiente e rápido de crescimento assistido por micro-ondas, para formar materiais de eletrodos nanocompósitos para aplicação em supercapacitores. Desse modo, a natureza 3D do grafeno oferece uma arquitetura única, que cria redes de condução eficientes com máxima utilização de espaço e interface, atuando como uma camada condutora para as NPs de prata, ali depositadas [109].

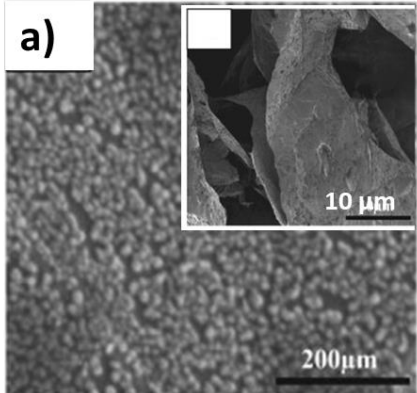
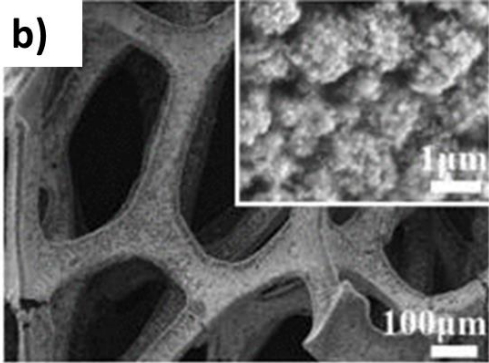
Uma última estratégia é a síntese de nanocompósitos envolvendo grafeno 3D, NPs de prata e polímeros. Por exemplo, o desenvolvimento de microesferas híbridas tridimensionais de prata-grafeno-polímero, as quais são sintetizadas com o objetivo de diminuir a agregação de grafeno bidimensional. Onde as folhas de GO são embrulhadas na superfície das microesferas de poliestireno-poli (metacrilato de glicidil) de aproximadamente 3 μm de diâmetro, para formar o núcleo de GO/amino-microesfera. Posteriormente, as folhas GO embaladas são reduzidas usando o hidrato de hidrazina como agente redutor, ao mesmo passo que são decoradas com as NPs de prata na superfície para formar microesferas híbridas com distribuições monodispersas tanto em forma quanto em diâmetro [110].

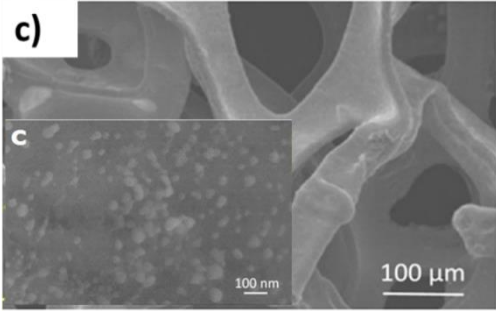
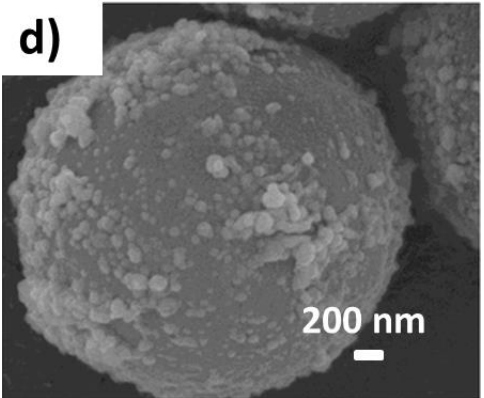
Outro exemplo dessa síntese envolvendo polímeros é o preparo de um compósito de poliestireno (PS) com rGO decorados com NPs de prata, que podem ser sintetizados por automontagem eletrostática, seguido de um processo de prensagem a quente. Especificamente, as folhas de GO são unidas uniformemente a microesferas de PS e carregadas positivamente por adsorção eletrostática e, em seguida, as NPs são reduzidas *in situ* na superfície das microesferas compostas PS-rGO. Seguido pela prensagem a quente, o processo de síntese das NPs induziu a conexão entre as folhas de rGO adjacentes, dando origem ao material 3D compósito de PS e rGO, decorado com NPs de prata [111].

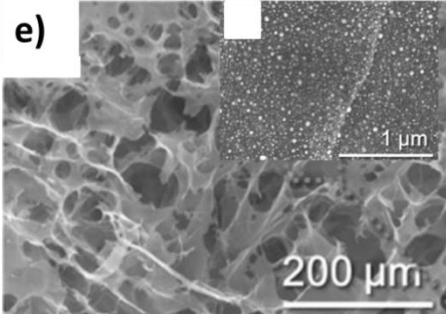
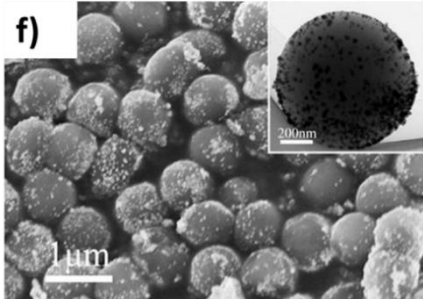
Finalmente, ao analisar todos estes métodos nota-se que, mesmo com as excelentes propriedades dos materiais já sintetizados, ainda é necessário o desenvolvimento de uma metodologia de síntese de macroestruturas decoradas com partículas metálicas que apresente um fácil desenvolvimento, ou seja, sem a utilização de reagentes tóxicos, ambientalmente amigável, passível de ser realizada em um curto período de tempo e em uma única etapa, além de ser realizada sem a utilização de reagentes e/ou equipamentos caros, podendo ser produzidas a um baixo custo.

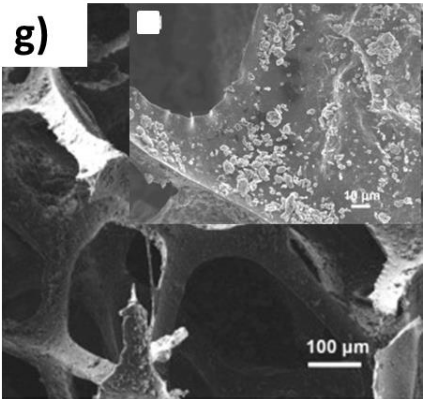
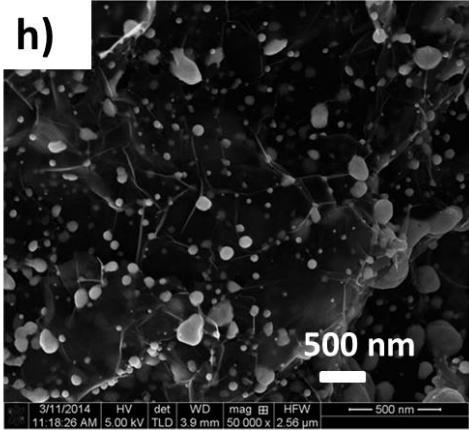
O QUADRO 1 apresenta uma compilação dos principais trabalhos até aqui descritos quanto ao método de preparo, estrutura morfológica e propriedades de diferentes estruturas macroporosas baseadas em grafeno com partículas de prata. Esse quadro tem como finalidade simplificar a comparação entre as diversas macroestruturas de grafeno 3D decoradas com NPs de prata.

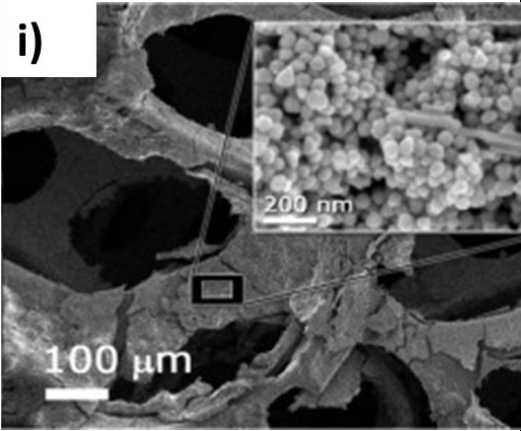
Quadro 1 – Descrição do método de preparo e propriedades de diferentes estruturas macroporosas baseadas em grafeno com partículas de prata.

Material	Método de preparo	Propriedades	Imagem MEV	Ref.
Espuma de grafeno (GF 3D) com nanopartículas de prata.	Síntese de espuma de grafeno usando deposição de vapor químico (CVD), uso do evaporador de feixe eletrônico para depositar nanopartículas de prata na GF 3D como suporte.	Nanopartículas de Ag na GF 3D mostram um comportamento eletroquímico melhorado.		[23]
Grafeno tridimensional (3DG) decorado com nanopartículas de prata (Ag NPs)	Síntese através de processo hidrotérmico, nanocompósitos adicionados diretamente em um eletrodo de detecção independente.	O AgNPs-3DG exibe detecção amperométrica rápida, baixo limite de detecção, ampla faixa de resposta linear e seletividade perfeita para detecção de H ₂ O ₂ não enzimático.		[22]

<p>Espuma de grafeno microporosa (GF) tridimensional decorada com nanopartículas de prata (AgNPs).</p>	<p>O grafeno foi crescido por deposição de vapor químico (CVD) em templates de espumas de níquel comerciais.</p>	<p>As nanopartículas de prata aumentaram significativamente a amplificação do efeito SERS na espuma de grafeno multicamada.</p>		<p>[102]</p>
<p>Microesferas híbridas tridimensionais de prata/grafeno/polímero</p>	<p>As folhas de GO foram embrulhadas na superfície das microesferas de poliestireno-poli (metacrilato de glicidil) para formar uma microesfera com o núcleo de óxido de grafeno e a casca de amino. Posteriormente, as folhas GO embaladas foram reduzidas usando hidrato de hidrazina, enquanto foram decoradas com nanopartículas de prata na superfície enrugada .</p>	<p>As microesferas apresentaram alta degradação fotocatalítica de Azul de metileno devido à combinação de partículas Ag e estrutura tridimensional de rGO, o que pode melhorar a separação de elétrons e orifícios fotogerados.</p>		<p>[107]</p>

<p>Aerogel compósito tridimensional de óxido de grafeno reduzido/nanopartículas de prata.</p>	<p>Processo de liofilização a vácuo para produzir um aerogel que foi subsequentemente reduzido em N_2H_4/ N_2 atmosfera a $120^\circ C$ por 1 hora.</p>	<p>O composto demonstrou excelente desempenho electrocatalítico para a detecção de H_2O, uma ampla gama linear, elevada sensibilidade, baixo limite de detecção e seletividade superior contra impurezas.</p>	<p>e)</p> 	<p>[106]</p>
<p>Compósitos de poliestireno (PS) com óxidos de grafeno reduzido (rGO) decorados com nanopartículas de prata (AgNPs).</p>	<p>Preparados por automontagem eletrostática e após um processo de prensagem a quente.</p>	<p>O efeito sinérgico de rGO e AgNPs nas estruturas contribuiu para o aprimoramento significativo da condutividade térmica.</p>	<p>f)</p> 	<p>[108]</p>

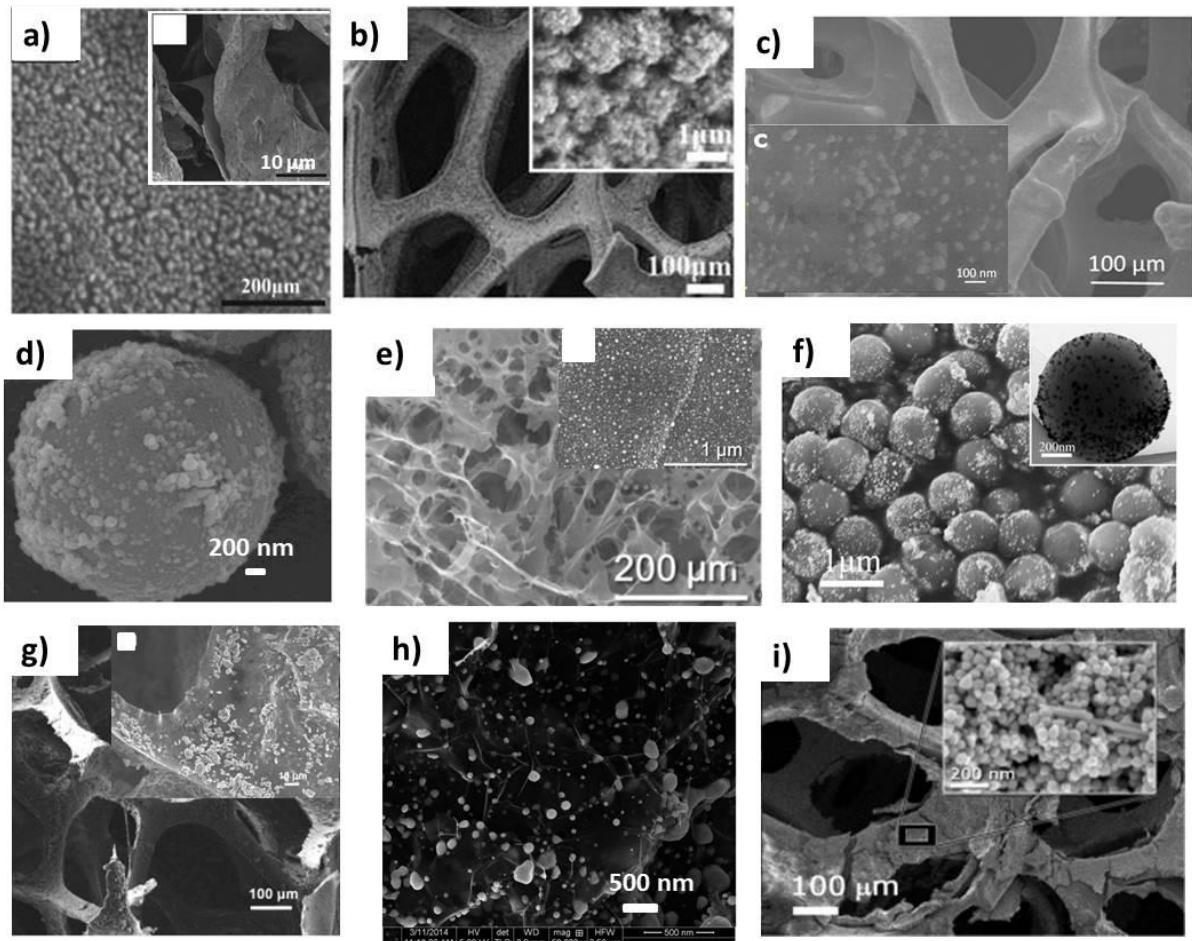
<p>Esponja de melamina decorada com grafeno modificado por nanopartículas de prata.</p>	<p>Os blocos de esponja foram imersos em 2 mg. mL^{-1} de solução de cloridrato de dopamina e depois transferidos para a solução GO/Ag^+. O GO/Ag^+ e a esponja foram imersos em solução de NaBH_4 para formar esponja decoradas.</p>	<p>A esponja exibiu excelente atividade bactericida contra as bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>.</p>	<p>g)</p>  <p>[110]</p>
<p>Folhas de grafeno recozido decoradas com nanopartículas de prata</p>	<p>Síntese pela abordagem de estabilização e sonicação de polímeros e pela aplicação potencial da impressão a jato de tinta.</p>	<p>As folhas de grafeno estruturadas e entrelaçadas com Ag NPs formaram um filme de rede tridimensional condutor com boa robustez mecânica.</p>	<p>h)</p>  <p>[105]</p>

<p>Nanopartículas de prata em redes de grafeno 3D</p>	<p>Preparadas por um processo eficiente e rápido de crescimento assistido por micro-ondas.</p>	<p>O material exibe desempenho notáveis com uma alta capacitância específica e excelente retenção de capacitância.</p>	<p>i)</p>  <p>100 μm</p> <p>200 nm</p> <p>[111]</p> <p>The image shows a scanning electron microscope (SEM) view of a 3D graphene network. The main image has a scale bar of 100 μm. An inset image shows a magnified view of silver nanoparticles on the graphene surface, with a scale bar of 200 nm. The inset is labeled with the Miller index [111].</p>
---	--	--	--

Fonte: O Autor, 2021.

Na FIGURA 5 é possível observar as imagens por microscopia eletrônica de varredura de diferentes estruturas macroporosas baseadas em grafeno com partículas de prata, que são descritas e apresentadas no QUADRO 1. Nesta figura, observa-se que estes materiais sintetizados por diferentes rotas acabam apresentando morfologias distintas, o mesmo ocorre para os tamanhos de partículas de prata que decoram a macroestrutura. Não existe ainda na literatura nenhum estudo que mostre uma correlação entre o efeito da rota sintética e o tamanho e formato das partículas formadas.

Figura 5 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura de diferentes estruturas macroporosas baseadas em grafeno com partículas de prata conforme as referências (a) 23, (b) 22, (c) 102, (d) 107, (e) 106, (f) 108, (g) 110, (h) 105 e (i) 111.



Fonte: O Autor, 2021.

3.6 Aplicações de macroestruturas 3D de grafeno com partículas como sensores de moléculas de interesse ambiental

Entre os vários sensores funcionais de grafeno, o sensor 3D é um dispositivo macroscópico que possui grande área de superfície e pode ser carregado com diferentes aditivos específicos para a detecção de alvos [112]. Além disso, a funcionalização pode melhorar a seletividade dos sensores baseados em grafeno [113]. Porém, os estudos de sensores 3D de grafeno para aplicações ambientais ainda são relativamente limitados. Os alvos detectados cobrem contaminantes representativos, por exemplo, fenol [114] NO_2 , [115] hidroquinona, o-di-hidroxibenzeno [116].

O desempenho de detecção das macroestruturas de grafeno são superiores devido à sua alta sensibilidade, baixo limite de detecção, ampla faixa linear e tempo de resposta rápido, além de o efeito sinérgico entre grafeno e aditivos, como as NPs, fazem com que a macroestrutura não apenas herde as vantagens dos sensores de grafeno, mas também ganhe novas propriedades, que facilitam as três etapas do processo de detecção, ou seja, (i) coleta de sinal, (ii) difusão de mensagens e (iii) saída de resultados [112].

Os aditivos incorporados a macroestrutura retêm sua excelente atividade e sensibilidade, e o grafeno aumenta a área de superfície para imobilização aditiva, juntamente com a área para conexão do analito [117], favorecendo a coleta de sinal. A estrutura 3D com sua rede bem conectada melhora a transferência de elétrons entre os analitos e o grafeno [113, 117], facilitando ao processo de detecção. A estrutura 3D em si é um dispositivo macroscópico, possibilitando a aplicação como eletrodos em sensores, o que facilita a saída do resultado [112].

Nanopartículas bimetálicas, de paládio e cobre, foram uniformemente dispersas e encapsuladas dentro das folhas de grafeno, e seu híbrido tridimensional exibiu atividade eletrocatalítica significativa em relação à oxidação da glicose, tornando-os sensores de alta sensibilidade para a glicose [88]. Além disso, uma estrutura 3D de grafeno e NPs de Mn_3O_4 apresentou flexibilidade e resistência mecânica, permitindo o seu uso como um biossensor flexível e autônomo para a determinação não enzimática de glicose e H_2O_2 com alta sensibilidade, com uma grande faixa linear e baixo limite de detecção, possibilitando a detecção em tempo real nas amostras de soro e alimentos [118].

As experiências eletroquímicas revelam que o biossensor baseado em grafeno 3D e NPs de prata exibe diversas vantagens como sensor, como detecção amperométrica rápida, baixa limitação de detecção, ampla faixa de resposta linear e seletividade perfeita para a detecção de H₂O₂ não enzimática, indicando o efeito sinérgico da alta atividade electrocatalítica das NPs de prata, além de alta condutividade e grande área de superfície da rede 3D de grafeno [22].

Quando usado como sensor não enzimático, o grafeno 3D com NPs de prata demonstra excelente desempenho electrocatalítico em relação à detecção de H₂O₂, ou seja, uma ampla faixa linear de 0,016 a 27 mmol L⁻¹, alta sensibilidade de 419,7 μA mmol⁻¹ L cm⁻², baixa detecção limite de 6,8 μmol L⁻¹ e seletividade superior contra impurezas como ácido cítrico, ácido ascórbico e glicose. Esse desempenho superior é atribuído à grande área interfacial fornecida pelo aerogel tridimensional e à transferência aprimorada de elétrons por um grande número de NPs finas (aproximadamente 20 nm) de prata dispersas uniformemente por todo o aerogel [106].

Além desses citados anteriormente, sensores ópticos também podem ser produzidos, pois devido à transferência de elétrons fotoinduzida ou transferência de carga entre as espécies fluorescentes e os domínios sp² no grafeno, a macroestrutura pode ser usada para extinguir facilmente a fluorescência de corantes orgânicos [114, 119, 120] e essa óbvia mudança óptica confirma as possíveis aplicações desse material no campo dos sensores de corante. Aproveitando as mudanças na corrente, que aumenta à medida que a polaridade do solvente diminui, a macroestrutura pode ser potencialmente usada para diferenciar solventes orgânicos com diferentes polaridades [121]. Tudo isso sugere que a decoração *in situ* de diferentes materiais em nanoescala nas macroestruturas porosas de grafeno pode abrir um caminho significativo para a produção de uma série de sensores com aplicações ambientais promissoras [112].

Outra metodologia de detecção é através da construção de plataformas SERS. Por exemplo, a sensibilidade de um sensor baseado em grafeno 3D e NPs de prata pode ser ajustada controlando o tamanho das NPs, de modo que o maior fator de aprimoramento de SERS, de aproximadamente 5x10⁴, é alcançado no tamanho ideal de nanopartículas de 50 nm. Além disso, o sensor é capaz de detectar azul de metileno em amplas faixas de concentração de 1 nmol L⁻¹ a 100

$\mu\text{mol L}^{-1}$. Portanto, esse sensor é um substrato SERS altamente promissor para detecção de substâncias químicas com concentrações ultra baixas [102].

Por fim, um sensor baseado em grafeno 3D e NPs de prata apresentou detecção reciclável de antibióticos em uma amostra de água, demonstrando alta sensibilidade, o que indica que esse sensor é um candidato promissor para a construção de uma plataforma SERS portátil para detectar espécies moleculares orgânicas [122].

3.7 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (MD) é uma técnica de simulação a nível atômico e molecular, que consiste basicamente na resolução numérica de equações clássicas de movimento para cada partícula que compõe um determinado sistema,

$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i = -\vec{\nabla}U(r^N) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde \vec{F}_i é a força resultante sobre a i -ésima partícula, m é a massa e \vec{a}_i a aceleração, $U(r^N)$ o potencial de interação entre os componentes do sistema e $\vec{r}^N = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ representa o conjunto completo das $3N$ coordenadas atômicas [123].

A partir de tal método é possível compreender a dinâmica de sistemas moleculares e atômicos, que muitas vezes são difíceis de compreender apenas de maneira experimental [124].

3.7.1 Dinâmica de Langevin

Na dinâmica de Langevin [125], a cada passo que é dado na simulação, as partículas do sistema sofrem a ação de uma força de viscosidade que é proporcional às velocidades destas e ao coeficiente de fricção do sistema, e de forças aleatórias originadas de um termo de ruído branco que simulam o efeito de uma série contínua de colisões entre as partículas do sistema e as partículas do banho térmico [123]. Desse modo, foi inserido no cálculo da força resultante sobre cada partícula estes dois termos,

$$\vec{F}_R = -\vec{\nabla}U - m\gamma\vec{v}_i + \vec{W}_i(t) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde γ é o coeficiente de fricção e $\vec{W}_i(t)$ é um processo de Wiener [126], ou seja, uma força randômica, responsável pelo ruído branco, que por meio do teorema de flutuação-dissipação está relacionado com a temperatura do sistema,

$$\langle \vec{W}_i(t), \vec{W}_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t - t')6k_B T\gamma \quad \text{Equação (3)}$$

Onde assume-se que as forças aleatórias são completamente não correlacionadas em tempos diferentes. O primeiro termo da primeira equação corresponde às forças derivadas do potencial de interação entre as partículas do sistema. A Dinâmica de Langevin se reduz a Dinâmica Browniana nos sistemas em que $\vec{\nabla}U = 0$

3.8 Estudos teóricos sobre automontagem

A automontagem é o processo pelo qual os pequenos componentes se montam automaticamente em estruturas grandes e complexas. Existem muitos exemplos na natureza: os lipídios se auto-montam na membrana de uma célula e as proteínas do vírus bacteriófago se auto-montam no capsídeo que permite ao vírus invadir outras bactérias. Mesmo um fenômeno tão simples quanto a formação de cristais é um processo de automontagem. Esse processo pode ser descrito como algorítmico de forma automática. Os algoritmos automatizam uma série de tarefas computacionais simples. Os sistemas de automontagem algorítmica automatizam uma série de tarefas simples de crescimento, nas quais o objeto que está sendo cultivado é simultaneamente a máquina que controla seu próprio crescimento [127].

Automontagem em nanoescala surge no campo da engenharia e como estudo de sistemas de automontagem natural. O objetivo amplo da nanociência é manipular moléculas com precisão em nanoescala. Aplicações em longo prazo sugerem robôs microscópicos que detectam substâncias químicas que se movem em direção e metabolizam poluentes [127].

Nanociência fornece uma nova justificativa para o estudo da computação, pois muitas das formas tradicionais de controle manual simplesmente não são possíveis em pequenas escalas. Automatizar o crescimento de estruturas

moleculares não é apenas mais rápido ou mais conveniente do que construir manualmente essas estruturas. Nossas mãos e as máquinas que operam são simplesmente grandes demais para manipular moléculas individuais. Devemos aprender a programar moléculas para se manipular [127].

A automontagem do copolímero em bloco (BCP) atraiu considerável atenção por muitas décadas porque pode produzir estruturas ordenadas em uma ampla variedade de morfologias, incluindo esferas, cilindros, estruturas bicontínuas, lamelas, vesículas e muitas outras montagens complexas ou hierárquicas. Esses agregados fornecem aplicações potenciais ou práticas em muitos campos [128].

Como citado anteriormente, a automontagem molecular é onipresente na natureza e na vida cotidiana. Por exemplo, membranas de células vivas são formadas pela automontagem de fosfolipídios. As bolhas de sabão, encontradas quando os sabonetes são usados, originam-se da automontagem de surfactantes de pequenas moléculas. Todas essas moléculas consistem em uma ou mais caudas hidrofóbicas e um grupo principal hidrofílico. O desejo de entender a automontagem molecular e explorar possíveis aplicações motiva os estudos, incluindo princípios de automontagem molecular, teorias, estruturas e propriedades das montagens. A automontagem de anfífilos de pequenas moléculas tem sido estudada por muitas décadas e várias morfologias foram observadas a granel e em soluções aquosas [128, 129, 130].

As morfologias incluem micelas esféricas (esferas), micelas cilíndricas (cilindros), estruturas bicontínuas, lamelas e vesículas, entre outras. É principalmente o parâmetro de empacotamento, $p = v/a_0l_c$, que determina a morfologia dos agregados, onde v é o volume do segmento hidrofóbico, a_0 é a área de contato do grupo principal e l_c é o comprimento do segmento hidrofóbico. Quando $p < 1/3$, as esferas são formadas; quando $1/3 < p < 1/2$, cilindros; quando $1/2 < p < 1$, lamelas ou vesículas flexíveis; finalmente, quando $p = 1$, são obtidas lamelas planares. Se $p > 1$, estruturas invertidas podem ser observadas [128, 129].

O processo de automontagem de copolímeros em bloco a granel é conduzido por uma entalpia de mistura desfavorável acoplada a uma pequena entropia de mistura, com a ligação covalente conectando os blocos, impedindo a separação de fases macroscópica. A separação por fase dos copolímeros diblocos depende de três parâmetros: (1) as frações volumétricas dos blocos A e B (f_A e f_B , com $f_A + f_B = 1$), (2) o grau total de polimerização ($N = N_A + N_B$) e (3) o parâmetro Flory – Huggins,

χ_{AB} . O parâmetro χ especifica o grau de incompatibilidade entre os blocos A e B, que atua na separação de fases [128, 131].

A introdução de solvente aumenta o nível de complexidade da montagem automática do BCP em solução, em comparação com a montagem automática do BCP a granel, ou seja, quanto mais componentes estiverem presentes na solução, mais complexo será o processo de automontagem. A água tem sido extensivamente aplicada como solvente seletivo na automontagem de uma ampla gama de materiais. Dependendo da solubilidade dos blocos na água, os copolímeros de dibloco podem ser categorizados em sistemas anfífilos [132, 133, 134] duplamente hidrofílico [135] e duplamente hidrofóbico [136], de modo que os mais estudados são os BCPs anfífilos.

3.9 Adsorção de surfactantes

Quando soluções contendo surfactantes são confinadas, seja entre superfícies planas sólidas, dentro de poros cilíndricos ou cavidades esféricas, pode ocorrer a formação de novas e diferentes morfologias, pois a auto associação em micelas é fortemente afetada por efeitos como frustração estrutural, perda de entropia, induzida pelo confinamento, e seletividade das paredes confinantes em relação a uma determinada espécie química. Desse modo, é possível formar estruturas extremamente ordenadas ou morfologias pouco usuais [127, 138, 139]

Um exemplo desse processo é a adsorção de surfactantes sobre superfícies sólidas planas, que podem ser divididos em superfícies homogêneas e heterogêneas. As superfícies planas homogêneas são lisas e apresentam um centro de adsorção para as moléculas de surfactante e são dependentes de propriedades como natureza química da superfície, estrutura molecular do surfactante, presença de eletrólitos e contra íons na solução, entre outras. Já as superfícies planas heterogêneas apresentam diferentes centros de adsorção para as moléculas de surfactantes. Tais centros podem ser gerados por estruturas geométricas associadas às superfícies, como por exemplo, a rugosidade natural, formas e tamanhos específicos da superfície; e também pela variabilidade química da superfície, como por exemplo, defeitos, grupamentos funcionais e impurezas [140, 141, 142].

O fato da heterogeneidade da superfície influencia drasticamente as propriedades de adsorção, em relação às superfícies planas, um exemplo é a morfologia das micelas presentes na superfície, podendo se semiesféricas e semicilíndricas [143, 144].

4 EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental do trabalho foi realizada na Universidade Federal do Pampa Campus Caçapava do Sul, sob a orientação e acompanhamento da Profa. Carolina, os cálculos teóricos foram realizados sob orientação e acompanhamento do Prof. José Rafael, e muitas das caracterizações e aplicações dos materiais só foram possíveis graças ao apoio de grupos de pesquisa colaboradores citados ao longo desse trabalho.

4.1 Preparação do óxido de grafite

A primeira parte da síntese das macroestruturas baseadas em grafeno decoradas com partículas de prata, foi a preparação do óxido de grafite (Gr-O) por meio de um método de oxidação do grafite, com algumas modificações [31].

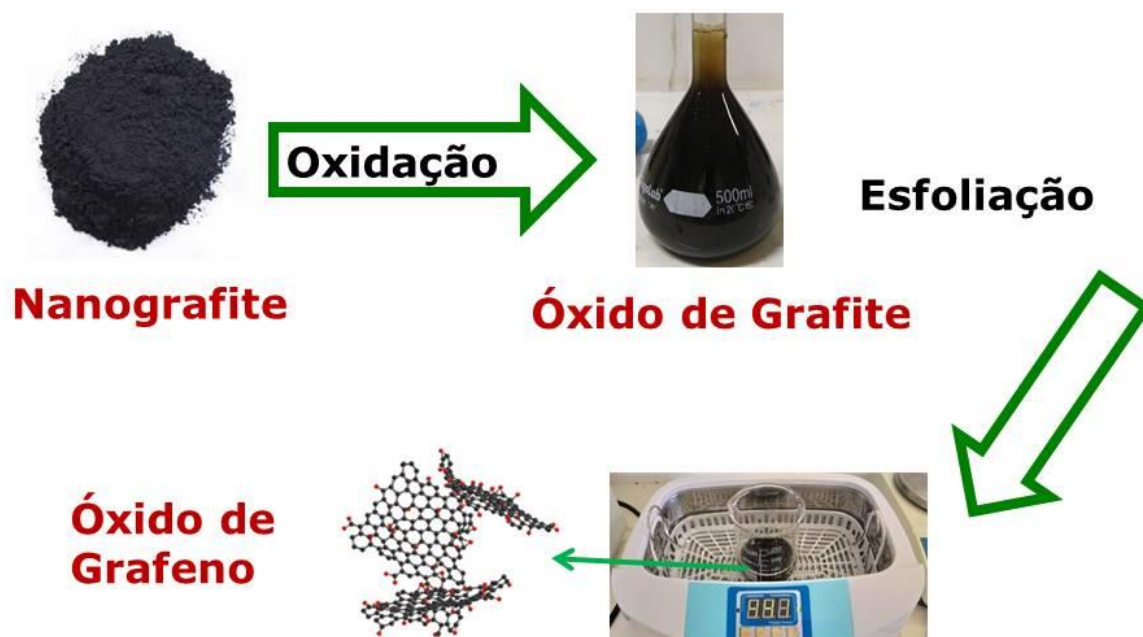
Para obter o Gr-O, foi adicionado 1,0 g de nanografite (Sigma-Aldrich, < 20 μm) em um balão de fundo redondo de 500 mL, posteriormente adicionou-se 60 mL de H_2SO_4 . Após a adição do H_2SO_4 , a mistura foi mantida em banho de gelo e em agitação magnética. Passados 15 minutos, adicionou-se lentamente 3,5 g de KMnO_4 . Seguindo o procedimento, o balão foi retirado do banho de gelo e colocado em agitação magnética por 120 minutos. Em seguida, o balão foi novamente colocado em banho de gelo para a adição de 200 mL de água destilada, gota a gota, permanecendo em agitação durante mais 10 minutos. Por último, foram adicionados aproximadamente 3 mL de H_2O_2 (30%) e deu-se início o procedimento de lavagem, onde o Gr-O, sólido resultante, foi separado e passou por seis lavagens, com 500 mL de água destilada, 250 mL de uma solução de HCl 10%, 250 mL de etanol, 250 mL de acetona e, por último, duas vezes com 500 mL de água destilada. Nesse procedimento de lavagem, após a decantação do GO, o sobrenadante é removido e a lavagem seguinte é realizada.

4.2 Preparação do óxido de grafeno

Depois de preparado, o Gr-O foi convertido a oxido de grafeno (GO) através do processo de sonicação em banho de ultrassom (Cristofoli, frequência 50/60 Hz e potência 170 Watts) por 30 minutos, com a finalidade de realizar o processo de

esfoliação. Após ser retirado do ultrassom, o GO pode ser utilizado para a síntese das macroestruturas. Na FIGURA 6 encontra-se um esquema que resume os processos de preparação até a obtenção do GO.

Figura 6 – Esquema resumido da preparação do óxido de grafeno a partir do nanografite.



Fonte: O Autor, 2021.

4.3 Síntese das macroestruturas baseadas em grafeno e decoradas com partículas de prata

Para a síntese das macroestruturas foram utilizadas diferentes rotas de síntese, com alterações na concentração e ordem de adição dos reagentes. Em todas as amostras dos nanocompósitos foram adicionados 25 mL da dispersão de GO (concentração média de $2,2 \text{ mg mL}^{-1}$), uma determinada quantidade de água destilada, com a finalidade de completar o volume final do sistema (50 mL) e 10 mmol L^{-1} (concentração final dos sistemas) do agente redutor ácido ascórbico (Synth, 99% de pureza) ainda sólido, mas em sequência foi diluído no sistema, em béqueres de 100 mL.

Para comparação foi preparada uma amostra controle onde foi adicionado apenas a dispersão de GO, água destilada e o agente redutor ácido ascórbico na concentração de 10 mmol L^{-1} . Esse material foi sintetizado de acordo com uma

metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa [145], onde foram adicionados 25 mL da dispersão de GO, 25 mL de água destilada e a quantidade correspondente do agente redutor em béqueres de 100 mL.

Após a adição dos reagentes do material controle e dos materiais que seguiram as rotas descritas nos próximos tópicos, os béqueres contendo todos os sistemas, foram colocados em autoclave por 90 min a 120 °C e pressão entre 3 e 3,5 bar. Posteriormente a esse período, o equipamento permaneceu desligado e foi reaberto após o resfriamento. Os materiais obtidos foram retirados, lavados e filtrados com a água destilada a aproximadamente 80°C e colocados para secagem em estufa a 60°C por 24h, conforme metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa [145]. Somado a isso é importante comunicar que o processo para a obtenção das macroestruturas produzidas durante esse trabalho já foi depositado como patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial [146].

4.3.1 Efeito da concentração do precursor metálico

Para avaliar o efeito da concentração do metal foram sintetizados dois diferentes materiais contendo 10 e 30 mmol L⁻¹ do agente precursor do metal nitrato de prata (AgNO₃ - Neon PA/ACS), as concentrações indicadas correspondem ao volume final do sistema (50 mL). Para tal, foram adicionados 25 mL da dispersão de GO, 20 mL de água destilada, 10 mmol L⁻¹ do agente redutor ácido ascórbico e 10 ou 30 mmol L⁻¹ de AgNO₃ (concentração final de cada sistema, conforme o material), em um volume de 5 mL rapidamente utilizando a seringa, em béqueres de 100 mL.

4.3.2 Efeito da adição de surfactante CTAB

Para avaliar o efeito da presença de surfactante CTAB, foram sintetizados dois diferentes materiais contendo 10 e 30 mmol L⁻¹ do agente precursor do metal nitrato de prata e em ambos os materiais, antes da adição do precursor metálico, foi adicionado 1 mg mL⁻¹ do surfactante catiônico CTAB (ACROS, 99% de pureza), a concentração indicada corresponde ao volume final do sistema (50mL). Para tal, foram adicionados 25 mL da dispersão de GO, 15 mL de água destilada, 10 mmol L⁻¹ do agente redutor ácido ascórbico, 1 mg mL⁻¹ de CTAB (líquido em um volume de 5 mL) e, por último 10 ou 30 mmol L⁻¹ de AgNO₃(concentração final de cada sistema,

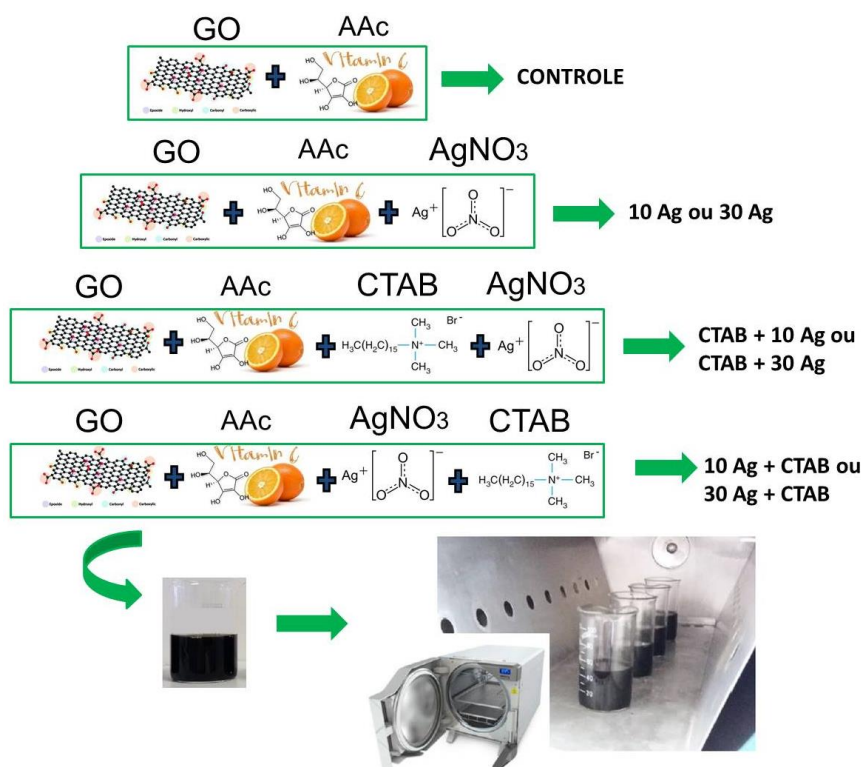
conforme o material), em um volume de 5 mL rapidamente utilizando a seringa, em béqueres de 100 mL.

4.3.3 Efeito da mudança na ordem de adição dos reagentes durante a síntese

Para avaliar o efeito da ordem de adição dos reagentes durante a síntese, foram sintetizados dois diferentes materiais contendo 10 e 30 mmol L⁻¹ do agente precursor do metal nitrato de prata e em ambos os materiais, após a adição do precursor metálico, foi adicionado 1 mg mL⁻¹ do surfactante catiônico CTAB. Para tal, foram adicionados 25 mL da dispersão de GO, 15 mL de água destilada, 10 mmol L⁻¹ do agente redutor ácido ascórbico, 10 ou 30 mmol L⁻¹ de AgNO₃ (concentração final de cada sistema, conforme o material), em um volume de 5 mL rapidamente utilizando a seringa e, por último 1 mg mL⁻¹ de CTAB (líquido em um volume de 5 mL) em béqueres de 100 mL, causando uma alteração na ordem de adição dos reagentes.

O esquema de adição dos reagentes nos sistemas reacionais e em seguida na autoclave pode ser observado na FIGURA 7.

Figura 7 – Esquema resumido da síntese das diferentes macroestruturas.



4.3.4 Denominação dos diferentes materiais

Para facilitar a identificação das diferentes amostras produzidas, elaborou-se um sistema de siglas para cada macroestrutura sintetizada. O material *controle*, sem prata, foi denominado “*Controle*”.

Para os materiais que foram adicionados o agente precursor AgNO_3 , foram denominados “*10 Ag*” e “*30 Ag*”, indicando a presença do AgNO_3 , respectivamente nas concentrações de 10 e 30 mmol L^{-1} . Os materiais que foram sintetizados utilizando o surfactante CTAB, foram denominados “*CTAB + 10 Ag*” e “*CTAB + 30 Ag*”, indicando que primeiramente foi adicionado na solução, 1 mg mL^{-1} de CTAB e, posteriormente, 10 e 30 mmol L^{-1} de AgNO_3 , respectivamente.

Por fim, os materiais sintetizados com a alteração na ordem de adição dos reagentes, foram denominados “*10 Ag + CTAB*” e “*30 Ag + CTAB*”, demonstrando que primeiramente foi adicionado o precursor metálico, e por último o surfactante CTAB. O resumo dos reagentes utilizados para a síntese de cada material pode ser observado na TABELA 1.

Tabela 1 – Quantidade e ordem de adição dos reagentes utilizados para a síntese de cada material.

MATERIAIS	ORDEM DE ADIÇÃO/REAGENTE			
	1º) Dispersão de GO	2º) Ácido ascórbico	3º) CTAB	4º) AgNO_3
Controle	25 mL	10 mmol L^{-1}	0 mg mL^{-1}	0 mmol L^{-1}
10 Ag	25 mL	10 mmol L^{-1}	0 mg mL^{-1}	10 mmol L^{-1}
30 Ag	25 mL	10 mmol L^{-1}	0 mg mL^{-1}	30 mmol L^{-1}
CTAB + 10 Ag	25 mL	10 mmol L^{-1}	1 mg mL^{-1}	10 mmol L^{-1}
CTAB + 30 Ag	25 mL	10 mmol L^{-1}	1 mg mL^{-1}	30 mmol L^{-1}
	1º) Dispersão de GO	2º) Ácido ascórbico	3º) AgNO_3	4º) CTAB
10 Ag + CTAB	25 mL	10 mmol L^{-1}	10 mmol L^{-1}	1 mg mL^{-1}
30 Ag + CTAB	25 mL	10 mmol L^{-1}	30 mmol L^{-1}	1 mg mL^{-1}

Fonte: o autor, 2021.

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Espectrofotometria UV-Vis

A concentração do óxido de grafeno presente na dispersão foi determinada por espectrofotometria UV-Vis em um espectrofotômetro BEL SP 2000 UV, a partir da leitura da absorbância da dispersão de óxido de grafeno no comprimento de onda de 228 nm e utilizando a EQUAÇÃO 4, descrita por Matos [147]:

$$C = \frac{\text{Abs}_{228\text{nm}} + 0,02}{54,3} \quad \text{Equação (4)}$$

4.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens topográficas do óxido de grafeno foram obtidas no modo de não-contato, utilizando-se um microscópio SPM modelo 9700 da Shimadzu, em atmosfera de ar e temperatura ambiente. A ponteira de Si (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de 45 N.m⁻¹ e frequência de ressonância nominal de 335kHz. Foram realizadas varreduras em diferentes áreas a uma velocidade de 1 Hz e digitalizadas em 512x512 pixels. Estas caracterizações foram realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies das amostras de grafeno tridimensional foram obtidas em um microscópio Tescan modelo MIRA3 FEG-SEM, utilizando um detector *In Beam*, do Grupo de Química de Materiais da UFPR, o equipamento foi operado nos modos de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As amostras foram dispostas em fitas dupla-face de cobre, previamente coladas sobre o porta amostra. Todas as amostras foram metalizadas com cromo. A voltagem da fonte utilizada foi de 10 kV. Antes da realização das imagens por MEV, as macroestruturas foram cortadas, com a finalidade de analisar suas regiões internas e externas.

4.4.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Marca Rigaku e modelo ULTIMA IV, com geometria Bragg-Brentano e comprimento de onda d Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm). Condições das medidas: potência de 40kV/20mA, passo de 0,05 e tempo de integração de 1s. Medidas realizadas na Unipampa Campus Bagé.

4.4.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico da UFPR. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente 1 μm^2 . A linha de excitação utilizada, foi a do laser de Ar (514,5 nm). A potência utilizada foi menor que 1 mW.

4.4.6 Análises termogravimétricas (TGA)

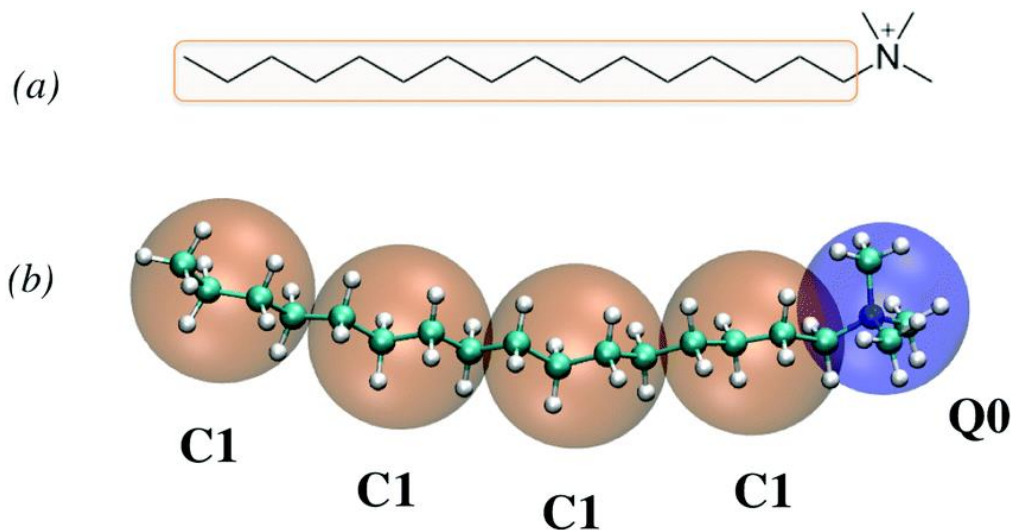
As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Netzsch TG 209 F1, sob uma atmosfera de nitrogênio, partindo da temperatura ambiente até 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Estas caracterizações foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl).

4.5 Estudo teórico

O estudo teórico realizado utilizou o modelo *coarse-grained* (CG), no qual é reduzida a complexidade da representação do surfactante CTAB e da superfície adsorvente aos seus constituintes mínimos, pois nesse modelo vários átomos são representados em um único monômero. O modelo CG foi aplicado a molécula do surfactante CTAB conforme Illa-Tuset et al [148]. Nesse modelo foram utilizados os parâmetros do Campo de Força MARTINI, com o efeito hidrofóbico, que é responsável pela formação das micelas e adsorção do surfactante sobre a superfície das folhas de rGO, representado de maneira implícita, ou seja, sem a presença de

moléculas de água, adicionando uma atração de curto alcance do tipo Lennard-Jones [149, 150]. Essa representação implícita da água também é conhecida como parâmetros do DRY MARTINI [151]. A representação do modelo pode ser observada na FIGURA 8.

Figura 8 – (a) Fórmula estrutural do surfactante CTA⁺ (sua cauda hidrofóbica é destacada).
(b) Correspondência entre o modelo atômico *coarse-grained* (Martini) do CTA⁺.



Fonte: Adaptado de Illa-Tuset *et al.* [148].

Para a atração efetiva de curto alcance que representa o efeito hidrofóbico, foi utilizado um potencial do tipo Lennard-Jones (LJ):

$$V^H(r_{ij}) = 4\varepsilon_H \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{Equação (5)}$$

Com o valor do parâmetro ε_H ajustado na simulação computacional pelo valor da concentração de CTAB próxima a utilizada experimentalmente, aproximadamente 3 mmol L⁻¹, que está acima da CMC.

Conforme a FIGURA 8b, observa-se que no modelo atômico, todos os átomos são mostrados na representação CPK. Os monômeros do modelo de Martini são mostrados como esferas grandes, incluindo todos os átomos presentes incluídos na mesma esfera. Os monômeros hidrofóbicos do tipo C1 são mostrados em laranja e o monômero carregado hidrofílico do tipo Q0 é mostrado em azul [148].

Para modelar as folhas de grafeno oxidado usamos a abordagem de Titov *et al* [152], onde foi usado um mapeamento 4:1, ou seja, a cada 4 átomos de carbono utilizamos 1 monômero para representá-los. Este monômero, seguindo a nomenclatura do campo de forças MARTINI, é do tipo C1 com uma redução para 60% no valor dos parâmetros de LJ [152]. Sítios oxidados, quando presentes, são selecionados aleatoriamente e são considerados monômeros do tipo P5. Por simplicidade, os monômeros das folhas de grafeno oxidado são fixados durante toda a integração. Os parâmetros do potencial de LJ para as diferentes espécies são mostrados na TABELA 2.

Tabela 2 – Parâmetros do Potencial LJ.

<i>ij</i>	<i>e_{ij}</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>s_{ij}</i> (nm)
SC5 SC5	3,0	0,43
SC5 SQ0	0,375	0,43
SC5 C1	1,8	0,45
SC5 P5	0,375	0,45
SC5 Qa	0,375	0,515
SQ0 SQ0	1,5	0,43
SQ0 C1	0,9	0,45
SQ0 P5	0,375	0,45
SQ0 Qa	1,5	0,60
C1 C1	2,7	0,47
C1 P5	0,3	0,47
C1 Qa	1,2	0,47
P5 P5	3,1	0,47
P5 Qa	0,5	0,47
Qa Qa	2,3	0,6

Fonte: o autor, 2021.

4.6 Sensores eletroquímicos

Estas análises foram realizadas por colaboradores do Grupo de nanoestruturas e polímeros (GNEP) do departamento de química da Universidade de Blumenau (FURB).

4.6.1 Reagentes e Materiais

Nujol (Mantecorp), grafite (Fischer chemical), furosemida (Fragon) foi obtida em uma farmácia de manipulação local de Blumenau-SC, hidróxido de potássio \geq 85% (Vetec) e água deionizada.

4.6.2 Produção da pasta de carbono

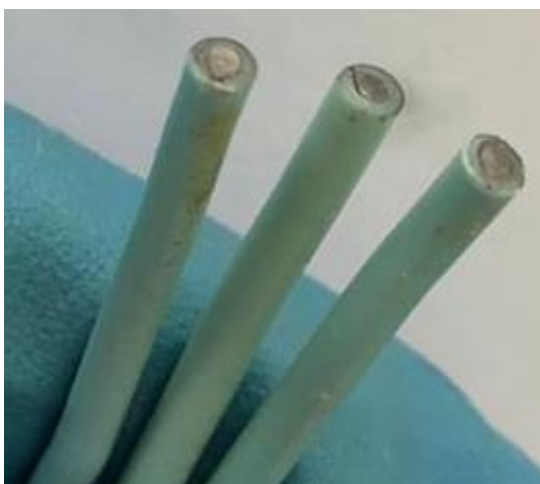
Inicialmente, as amostras apresentaram um aspecto de um sólido rígido e maciço, o qual dificultava a sua aplicação em pasta de carbono. Portanto, foi necessário macerar cada uma das amostras em almofariz de ágata até se tornarem um pó fino, assim facilitando a pesagem e a modificação do eletrodo. Além disso, macerar as amostras também proporcionou maior homogeneidade entre os componentes. A metodologia de pasta de carbono foi selecionada para modificar o eletrodo, pois as amostras não dispersam facilmente em um solvente. Cada amostra foi macerada com um pistilo de ágata em um almofariz, também feito de ágata, com o propósito de homogeneizar e facilitar a pesagem do material. Em seguida, em um poço de uma placa de toque é depositado na seguinte proporção em massa: 20% da amostra, 20% de nujol e 60 % de grafite. Neste mesmo poço, todos os componentes da pasta são homogeneizados com um pistilo de vidro por 20 minutos, a fim de obter-se uma pasta uniforme. Após a homogeneização, a pasta de carbono é armazenada em um frasco com tampa para posteriormente modificar o eletrodo. A pasta de carbono sem modificadores (branco) foi feita da mesma maneira, somente alterando a proporção em massa para: 20% nujol e 80% grafite.

4.6.3 Modificação dos eletrodos

Como eletrodo foi utilizado um fio de cobre encapado de aproximadamente 10 cm. A fim de obter-se uma superfície lisa e reta em uma das extremidades do eletrodo, o fio de cobre e o plástico isolante foram lixados. Enquanto a outra extremidade teve cerca de 3 cm da capa protetora removida, deixando o fio de cobre exposto. Em seguida, puxa-se o isolante do fio levemente para cima da extremidade lixada, obtendo-se um vão de aproximadamente 1 mm entre o fio e a capa protetora e diâmetro de 1,4 mm. Neste vão é depositado uma pequena quantidade de pasta

de carbono com o auxílio de uma espátula. Sobre uma folha de papel sulfite limpa, é pressionado a extremidade do fio, contendo a pasta de carbono, e feito movimentos circulares até obter-se uma superfície lisa, reta e sem imperfeições, conforme a FIGURA 9.

Figura 9 – Eletrodos de cobre modificados com a pasta de carbono.



Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, FURB, 2021.

4.6.4 Parâmetros eletroquímicos

Todas as análises eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato PalmSens, utilizando o software PSTrace. A cela eletroquímica foi montada com três eletrodos convencionais, como eletrodo de trabalho utilizou-se o fio de cobre, o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl em solução de NaCl saturado e como contra eletrodo utilizou-se uma placa de platina. Em seguida, os três eletrodos são mergulhados no eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Neste sistema foi aplicado a técnica de voltametria cíclica, que consiste em aplicar uma varredura de potencial, iniciando-se em um potencial inicial até um potencial final e regressando para o potencial inicial, completando um ciclo e obtendo uma resposta do sistema em corrente. A faixa de potencial utilizada foi de 0,0 a 0,85 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, aplicou-se um total de 200 ciclos, porém no momento em que o material estabiliza, isto é, não ocorre mais incremento de corrente, a voltametria cíclica é interrompida e logo em seguida, aplica-se a cronoamperometria. A técnica de cronoamperometria consiste em aplicar um potencial fixo no eletrodo de trabalho (sensor) e adicionar o analito na cela eletroquímica sob agitação magnética

constante, assim facilitando a chegada do analito na superfície do eletrodo. O potencial aplicado foi de 0,8 V por 600 s. Inicialmente, esperou-se 200 s e adicionou-se 4 vezes 0,1 mmol L⁻¹ de furosemida (concentração na cela após adição) com intervalo de 50 s entre cada adição.

Além disso, também foi testado a potencialidade de sensor utilizando a voltametria cíclica. Aplicou-se 30 ciclos na faixa de 0,0 a 0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Após a ciclagem, adicionou-se 0,1 mmol L⁻¹ de furosemida, agitou-se com o auxílio de uma chapa de agitação magnética, e iniciou-se uma nova voltametria cíclica nos mesmos parâmetros, porém utilizando somente 5 ciclos voltamétricos. Foram feitas no total 3 adições de furosemida na mesma concentração.

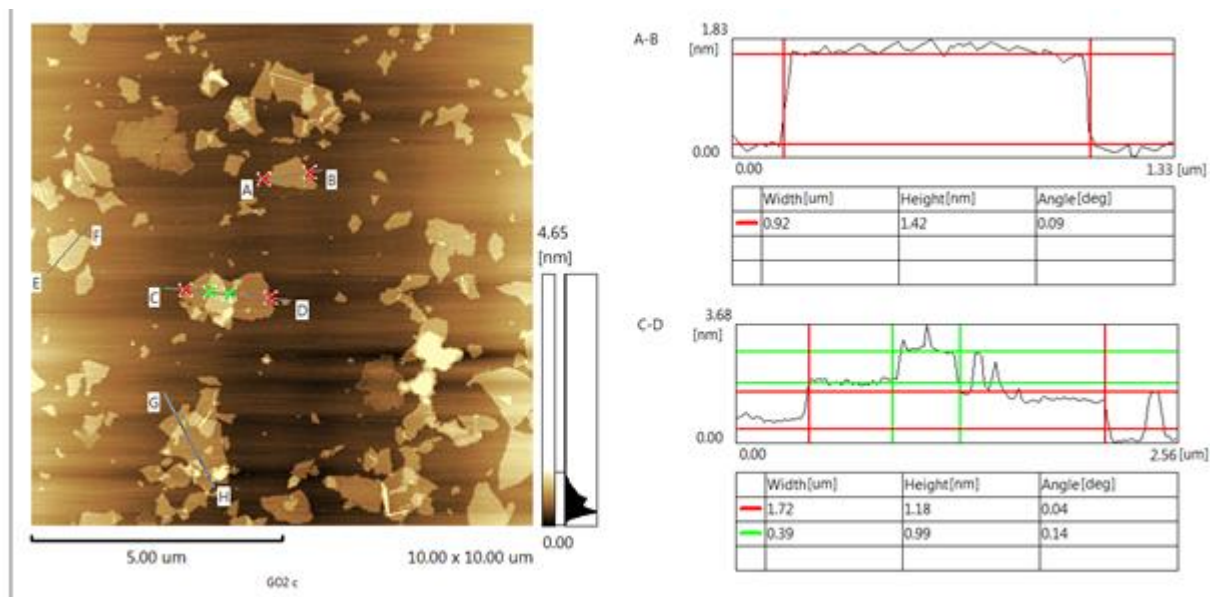
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização

5.1.1 Microscopia de Força Atômica

A imagem topográfica, por microscopia de força atômica (AFM), do óxido de grafeno utilizado como material de partida para a síntese das macroestruturas é apresentada na FIGURA 10. Foram obtidos 2 perfis topográficos da imagem: (A – B, C – D,). As alturas dos perfis entre 0,99 e 1,18 nm indicam um óxido de grafeno composto por poucas camadas [153]. Já o tamanho médio das folhas varia de 0,1 a 4 micrometros quadrados de área.

Figura 10 – Imagens topográficas AFM e perfis topográficos do óxido de grafeno utilizados nas sínteses das macroestruturas.



Fonte: Profa. Carolina Jauris, 2021.

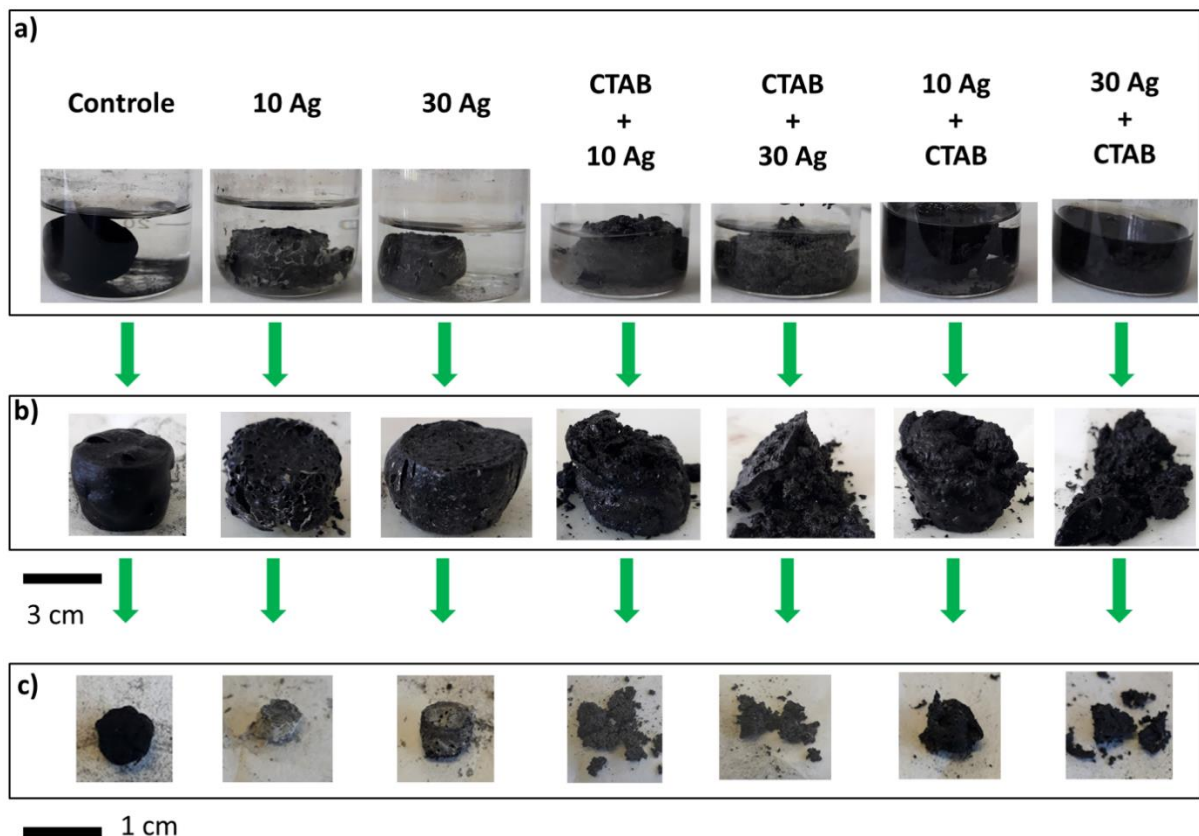
5.1.2 Aspecto Físico das Macroestruturas

Imagens fotográficas das macroestruturas são apresentadas na FIGURA 11. A imagem “a” apresenta as macroestruturas após serem retiradas da autoclave, a imagem “b” após a filtragem, onde os poros encontram-se preenchidos por água,

formando um hidrogel. Já na imagem “c”, após o processo de secagem, os poros da macroestrutura encontram-se preenchidos por ar, formando os aerogéis de grafeno.

Por meio do processo de autoclavagem, a alta pressão, entre 3 a 3,5 bar, gera uma aproximação das folhas de grafeno, permitindo a sua união e, conseqüentemente, a formação da macroestrutura. A alta temperatura, aproximadamente 120° C faz com que as moléculas de água e vapor d’água permaneçam entre as folhas de GO, dando origem aos poros, formando assim uma macroestrutura porosa de óxido de grafeno, que simultaneamente é reduzido pela combinação da temperatura com a ação do agente redutor, o ácido ascórbico.

Figura 11 – Imagens fotográficas das macroestruturas: (a) após serem retiradas da autoclave (b) após a filtragem e (c) após o processo de secagem.



Fonte: O Autor, 2021.

As características iniciais das macroestruturas demonstram que os materiais sintetizados possuem um formato cilíndrico, devido à síntese ser realizada em um copo de béquer, conforme as imagens “a” e “b”. Além disso, principalmente as amostras *controle*, *10 Ag* e *30 Ag*, têm como característica serem autossuportadas, coesos e mais compactos, como pode ser observado nas imagens “b” e “c”,

impedindo sua fragmentação e carreamento pela água. Já os materiais *CTAB + 10 Ag*, *CTAB + 30 Ag*, *10 Ag + CTAB* e *30 Ag + CTAB* apresentaram certa descompactação da estrutura.

O efeito da adição de íons de prata, a partir do agente precursor nitrato de prata foi avaliado com a adição de 10 e 30 mM de AgNO_3 na solução. Os materiais *10 Ag* e *30 Ag* apresentaram a formação de uma macroestrutura em formato cilíndrico, além de serem autossuportados e coesos, semelhantes ao material *controle*, porém nessa estrutura é possível visualizar tons acinzentados em algumas partes da estrutura do material, conforme a imagem “c”, tal coloração deve-se as partículas de prata formadas e aglomeradas na parte externa da macroestrutura, como será descrito mais à frente.

A partir da observação da imagem “c” percebe-se uma redução da coloração acinzentada dos materiais contendo CTAB, indicando uma diminuição da aglomeração das partículas de prata na superfície externa da estrutura. Além disso, nota-se que ocorreu um princípio de fragmentação da macroestrutura e, conseqüentemente, uma diminuição da sua coesão, o que está relacionado, provavelmente, com o fato de o CTAB aderir as folhas do GO, dificultando uma conexão química entre folhas no processo de redução [9, 154].

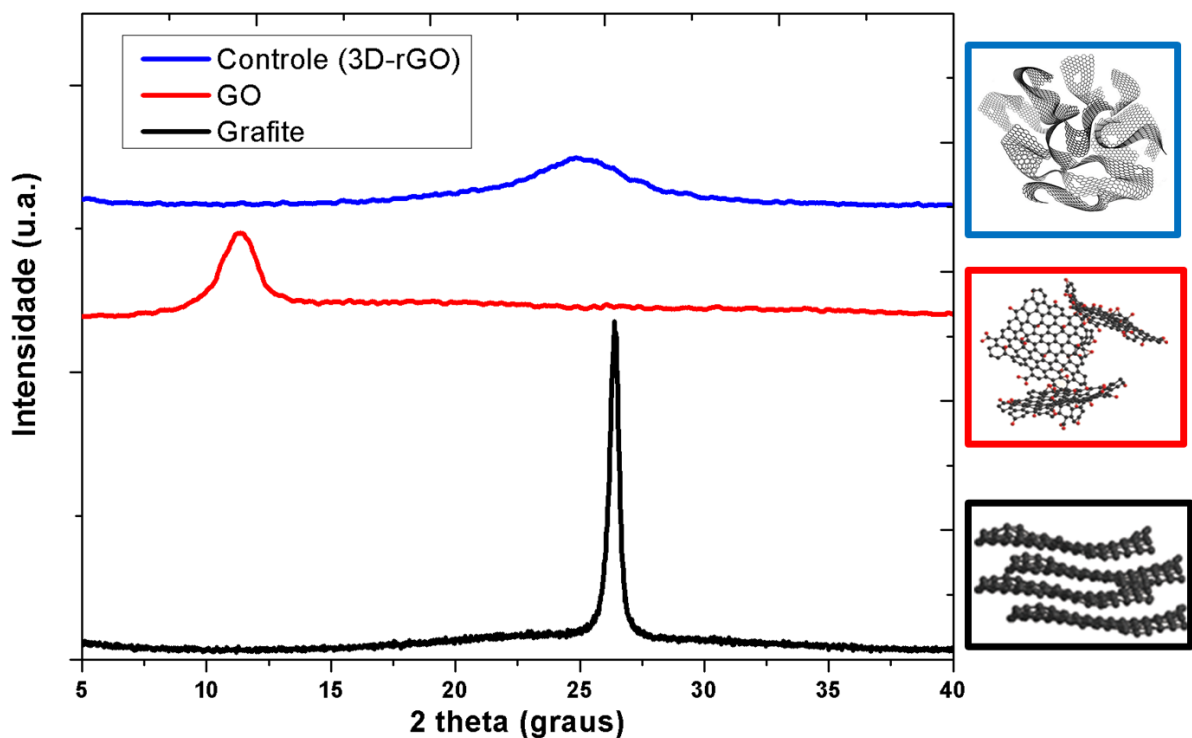
5.1.3 Difratomia de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X de pó permite determinar a estrutura cristalina de um sólido, pois os sólidos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes difratem em diferentes direções, sendo possível medir os ângulos e as intensidades dos feixes que são difratados. Desse modo, através dessa técnica pode-se determinar as distâncias interplanares nas espécies gráficas [147]. Na FIGURA 12, observa-se o difratograma do grafite, do óxido de grafeno (GO) e da macroestrutura formada de óxido de grafeno reduzido tridimensional *controle*. Somente o grafite puro possui um padrão de difração característico e agudo em $2\theta = 26,38^\circ$, referente ao plano (002) e correspondente a uma distância de 0,34 nm entre as folhas de grafeno na estrutura (calculado pela Lei de Bragg). Para o GO observa-se a presença de um padrão de difração em $2\theta = 9,68^\circ$, o qual indica que houve um aumento na distância das folhas em relação ao óxido de grafite após o processo de oxidação, esse aumento corresponde a uma distância entre as folhas de 0,91 nm.

Esse padrão de difração é observado, pois para a realização dos difratogramas as amostras de GO são secadas em estufa, o que ocasiona uma reaproximação das folhas individuais, que foram inicialmente isoladas através do processo de sonicação.

Já para a macroestrutura formada de óxido de grafeno reduzido tridimensional observa-se um padrão de difração de alargado com centro em $2\theta = 24,95^\circ$, indicando que as folhas de rGO apresentam um arranjo diferente do grafite de origem [147], esse fato somado a análise dos resultados por MEV, abordados na seção 5.1.6, indicam a formação de uma estrutura tridimensional de rGO.

Figura 12 – Difratogramas de raios X do grafite, GO e da macroestrutura formada de rGO tridimensional (Controle).

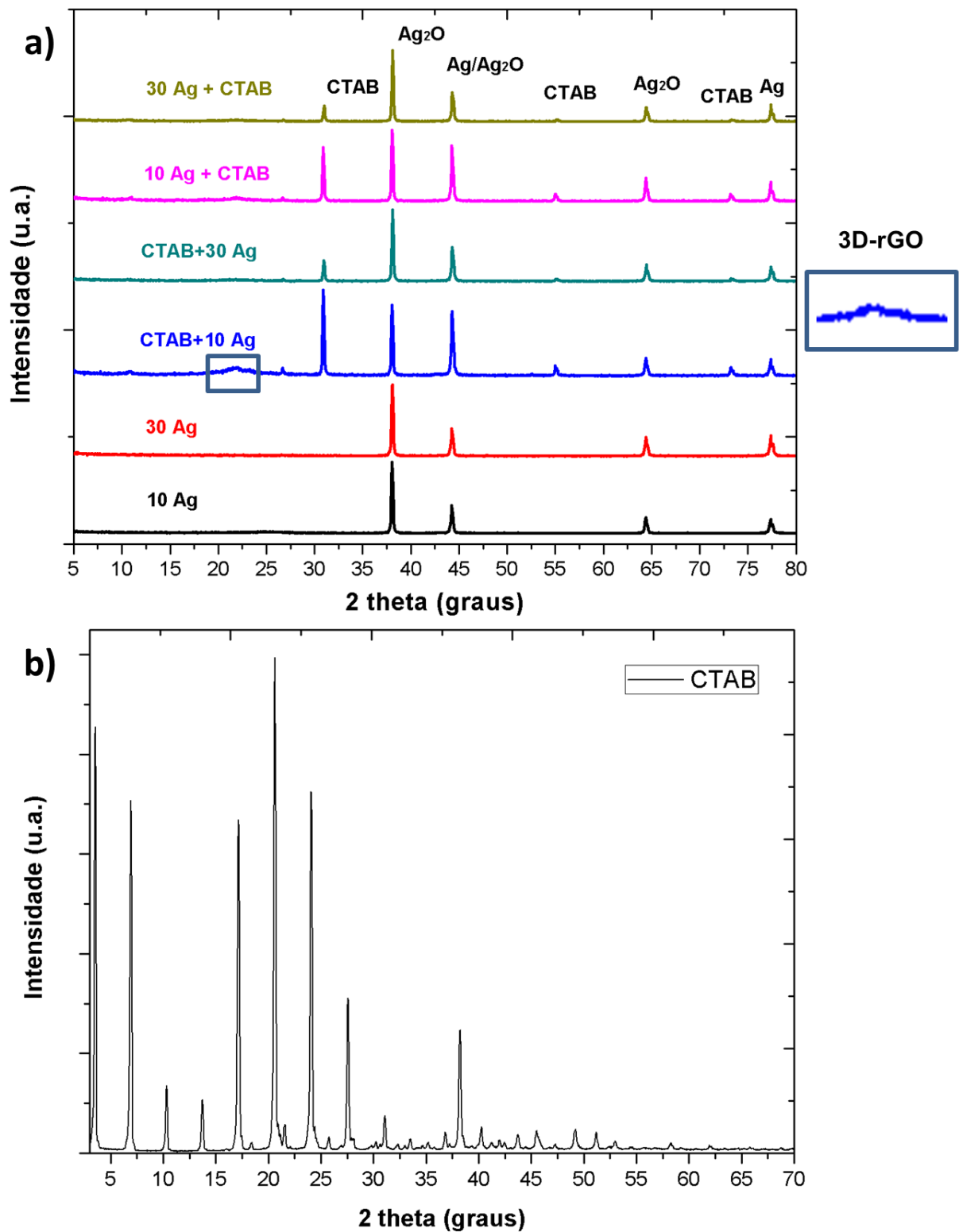


Fonte: O Autor, 2021.

5.1.3.1 Efeito da adição do precursor metálico

Na FIGURA 13 são apresentados os difratogramas de raios X dos materiais 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, CTAB + 10 Ag, normalizados em relação ao padrão de difração referente ao plano (111) da prata.

Figura 13 – Difratomogramas de raios X dos materiais 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, CTAB + 10 Ag (a) e somente do CTAB (b).



Fonte: O Autor, 2021.

O material *controle* encontra-se na FIGURA 12, devido a normalização dos difratogramas dos materiais contendo prata ser feita em relação ao plano (111) da

prata, o qual não está presente no material *controle*, mas para todas as amostras o padrão de difração alargado em $2\theta = 23,6^\circ$, é observado, em maior ou menor intensidade, como evidencia a ampliação destacada à direita na FIGURA 13.

Na FIGURA 13-a, através dos difratogramas de todas as macroestruturas, a natureza cristalina das partículas foi confirmada, onde quatro sinais de difrações fortes de Bragg em aproximadamente $38,45^\circ$, $44,3^\circ$, $64,75^\circ$ e $78,05^\circ$ correspondem aos planos de (111), (200), (220) e (311), respectivamente, que podem ser indexados de acordo com os arranjos da estrutura cristalina da prata cúbica de face centrada [155, 156]. Além disso, para os materiais sintetizados na presença de CTAB, também podem ser observados, três padrões de difração referentes ao arranjo do surfactante, em aproximadamente $30,9^\circ$, 55° e $73,25^\circ$, que apresentam um deslocamento em relação aos sinais de difração apresentados na FIGURA 13-b, possivelmente devido a organização das moléculas de CTAB sobre as folhas de rGO.

Na TABELA 3 estão os valores de distância interplanar e tamanho de domínios cristalinos para os materiais *10 Ag*, *30 Ag*, *CTAB + 10 Ag*, *CTAB + 30 Ag*, *10 Ag + CTAB* e *30 Ag + CTAB*. A distância interplanar foi calculada através da equação da Lei de Bragg, utilizando como referência o plano (200), enquanto o tamanho de domínios cristalinos foi calculado utilizando a equação da Lei de Scherrer e com base no plano (111). A Lei de Bragg (equação 6):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equação (6)}$$

Onde, n é um número natural diferente de zero, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

A Lei de Scherrer (equação 7):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde, τ é o tamanho dos cristalinos; K é um fator de forma adimensional, λ é o comprimento de onda dos raios-X, β é a largura do padrão de difração

(alargamento da linha na metade da intensidade máxima – FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

Tabela 3 – Valores de distância interplanar e tamanho de domínios cristalinos para os materiais 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, 10 Ag + CTAB e 30 Ag + CTAB.

Material	Distância Interplanar (Å)	Tamanho de domínios cristalinos (nm)
10 Ag	2,0467	94,28
30 Ag	2,0469	91,45
CTAB + 10 Ag	2,0447	97,37
CTAB + 30 Ag	2,0446	106,24
10 Ag + CTAB	2,0468	96,44
30 Ag + CTAB	2,0446	107,66

Fonte: O Autor, 2021.

Observando a TABELA 3 nota-se que o tamanho médio de domínios cristalinos é de 98,91 nm com uma variação máxima de 8,75 nm entre todas as macroestruturas, já a distância interplanar apresenta um valor médio de 2,0457 Å.

Na TABELA 4 são apresentadas as posições do padrão de difração do 3D-rGO referente ao plano (002) e são estimadas as distâncias entre as folhas de rGO que compõem as macroestruturas (calculadas pela Lei de Bragg), para todos os materiais.

Tabela 4 – Valores de posição do padrão de difração correspondente ao plano (002) e distância entre as folhas de rGO para os materiais Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, 10 Ag + CTAB e 30 Ag + CTAB.

Material	Posição do padrão de difração	Distância entre as folhas (nm)
Controle	24,95	0,36
10 Ag	25,35	0,35
30 Ag	26,55	0,34
CTAB + 10 Ag	22,05	0,40
CTAB + 30 Ag	21,8	0,41
10 Ag + CTAB	21,85	0,41

30 Ag + CTAB	22,05	0,40
--------------	-------	------

Fonte: O Autor, 2021.

Observando a TABELA 4 nota-se que os materiais que possuem apenas as partículas de prata, 10 Ag e 30 Ag, apresentam brandamente uma maior proximidade entre as folhas de rGO em relação ao material controle. Já os materiais que apresentam em sua estrutura as partículas de prata e o CTAB possuem as folhas de rGO levemente mais distantes em relação ao material controle, possivelmente devido ao efeito do CTAB, ocasionando um afastamento entre as folhas, conforme será observado nos resultados por MEV e teóricos.

5.1.3.2 Efeito da adição de surfactante CTAB

Na FIGURA 13, além das quatro reflexões fortes de Bragg em aproximadamente $38,45^\circ$, $44,3^\circ$, $64,75^\circ$ e $78,05^\circ$, observa-se também o padrão de difração de reflexão alargado com centro em $2\theta = 23,6^\circ$ para o material CTAB + 10 AG, correspondente a estrutura tridimensional formada pelas folhas de rGO. Por último, podem-se visualizar os padrões de difração característicos do CTAB, nas amostras que este reagente está presente. Além disso, nota-se que provavelmente as partículas de prata foram parcialmente oxidadas, possivelmente formando Ag e Ag_2O , que decoram a rede 3D baseada em grafeno [87], provavelmente devido ao processo ser realizado em meio aquoso.

5.1.3.3 Efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese

Conforme a FIGURA 13, na presença do CTAB ocorre um crescimento preferencial no plano (200) em $44,3^\circ$, principalmente quando a concentração de prata é menor. Já quando uma menor quantidade de prata é adicionada, como será apresentado pelos resultados teóricos, as moléculas de CTAB ficam mais organizadas, formando micelas planares, adsorvidas nas folhas de GO. Já quando as quantidades de prata são maiores, as moléculas de CTAB encontram-se em maior número adsorvidas na prata, realizando o processo de passivação das partículas.

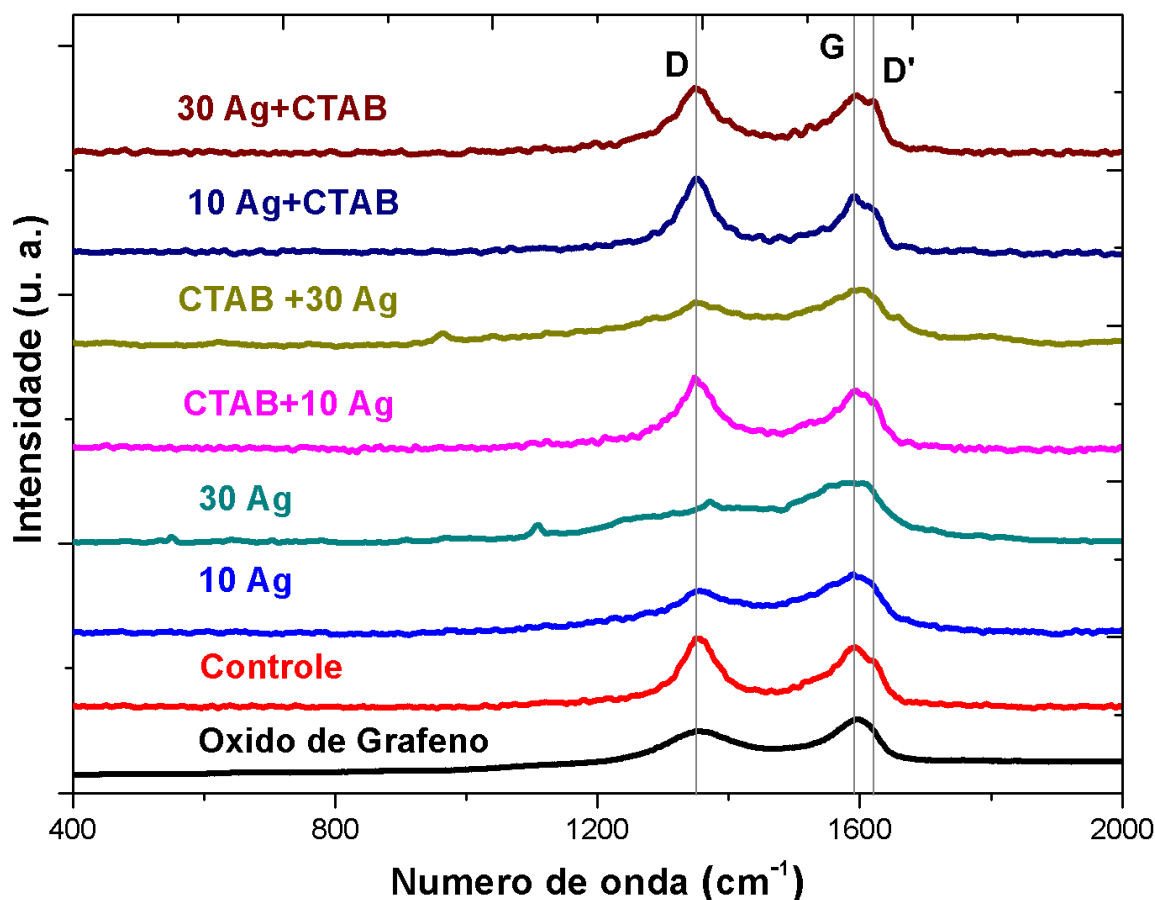
5.1.4 Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos para as diferentes macroestruturas na espectroscopia Raman são mostrados na FIGURA 14. A espectroscopia Raman confere aos materiais baseados em carbono, algo semelhante a uma impressão digital, que para os materiais de grafeno e seus derivados se dá por meio das bandas D, em aproximadamente 1360 cm^{-1} , banda G em aproximadamente 1585 cm^{-1} e, por último a banda D' semelhante a um “ombro” da banda G, em aproximadamente 1620 cm^{-1} . Além disso, alterações nessas bandas demonstram as especificidades de cada material [147, 157, 158, 159].

A banda D ocorre devido a falhas nas ligações sp^2 , por causa dos defeitos nas folhas do grafeno, nas quais são apresentadas ligações incompletas. Já a intensidade depende do número de defeitos e átomos de oxigênio presentes na superfície do material. A banda G refere-se ao movimento no plano dos átomos de carbono e é sensível para efeitos de deformação. Ainda, o alargamento dessa banda indica uma maior heterogeneidade ou desordem da estrutura. Por último, a banda D' também está relacionada à desordem ou defeitos na estrutura [147, 158, 160, 161].

Na FIGURA 14 são apresentados os espectros Raman para os materiais *Controle*, *10 Ag*, *30 Ag*, *CTAB + 10 Ag*, *CTAB + 30 Ag*, *10 Ag + CTAB* e *30 Ag + CTAB*. Os espectros foram normalizados em função da banda G, além de serem tratados por meio da correção da linha base. A relação de intensidade I_D/I_G , foi calculada para os espectros de todos os materiais, porém devido à grande variedade na composição dos diferentes materiais não apresentou resultados conclusivos. Tal relação ocorre devido ao denominado efeito de borda, o qual é formado pelo aumento global do número de planos de borda em função do grande número de camadas de grafeno soltas, também pelo aumento dos defeitos do tipo Stone-Wales (pentágonos e heptágonos). Além disso, está associado à presença de ligações incompletas no interior da folha, o que gera as chamadas ilhas de grafeno [162].

Figura 14 – Espectros Raman dos materiais GO, Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, 10 Ag + CTAB e 30 Ag + CTAB laser de Ar (λ de 514,5 nm).



Fonte: O Autor, 2021.

5.1.4.1 Efeito da adição da concentração do precursor metálico

Nota-se nitidamente no material *controle*, as bandas características dos materiais baseados em grafeno, ou seja, as bandas D, G e D'. Além da presença dessas bandas nos materiais *10 Ag* e *30 Ag* nota-se que a adição da prata ocasiona uma diminuição na intensidade e alargamento da banda D e um alargamento da banda G, indicando uma diminuição nas falhas nas ligações sp², do número de defeitos e átomos de oxigênio, apresentando ligações incompletas, formando uma estrutura mais heterogênea.

O espectro da amostra *30 Ag* apresentou um perfil um tanto quanto diferente dos demais, apresentando as bandas D e G alargadas. Esse efeito pode ter ocorrido devido à maior quantidade das NPs de prata e, como já mencionado previamente,

sabe-se que as NPs de prata, em determinadas quantidades e tamanhos, podem intensificar o sinal Raman dos materiais de carbono nos espectros Raman.

Conforme será observado nos resultados por MEV grande quantidade de partículas acumuladas na região externa da referida macroestrutura pode ter provocado tais diferenças nesse perfil do espectro. Além disso, existe a possibilidade de que a presença de uma grande quantidade de prata também pode resultar em uma amorfização do carbono.

5.1.4.2 Efeito da adição de surfactante CTAB

Todos os materiais contendo CTAB, com exceção do *CTAB+30 Ag*, apresentam as bandas D, G e D' mais semelhantes ao *controle*, pois os surfactantes atuam aumentando a distância entre partículas e também entre as folhas de rGO [71], impedindo a compactação da estrutura e, conseqüentemente, os efeitos causados pela adição da prata são diminuídos, deixando os nanocompósitos semelhantes ao *controle*, tal fato pode estar associado as mudanças de tamanho e forma das partículas e, principalmente, ao aumento da distância entre as partículas, que estão distribuídas de forma mais homogênea na macroestrutura, conforme será observado nos resultados por MEV. Além disso, conforme será observado nos resultados teóricos as moléculas de surfactante encontram-se adsorvidas as folhas de GO, o que pode estar comportando-se como defeitos no anel, vistas pelo aumento da banda D no espectro Raman. No material *CTAB+30 Ag*, FIGURA 14, a concentração de prata adicionada é muito grande de modo que mesmo contendo CTAB esse material assemelha-se ao material *30 Ag*, formando um perfil intermediário entre as amostras *controle* e *30 Ag*.

5.1.4.3 Efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese

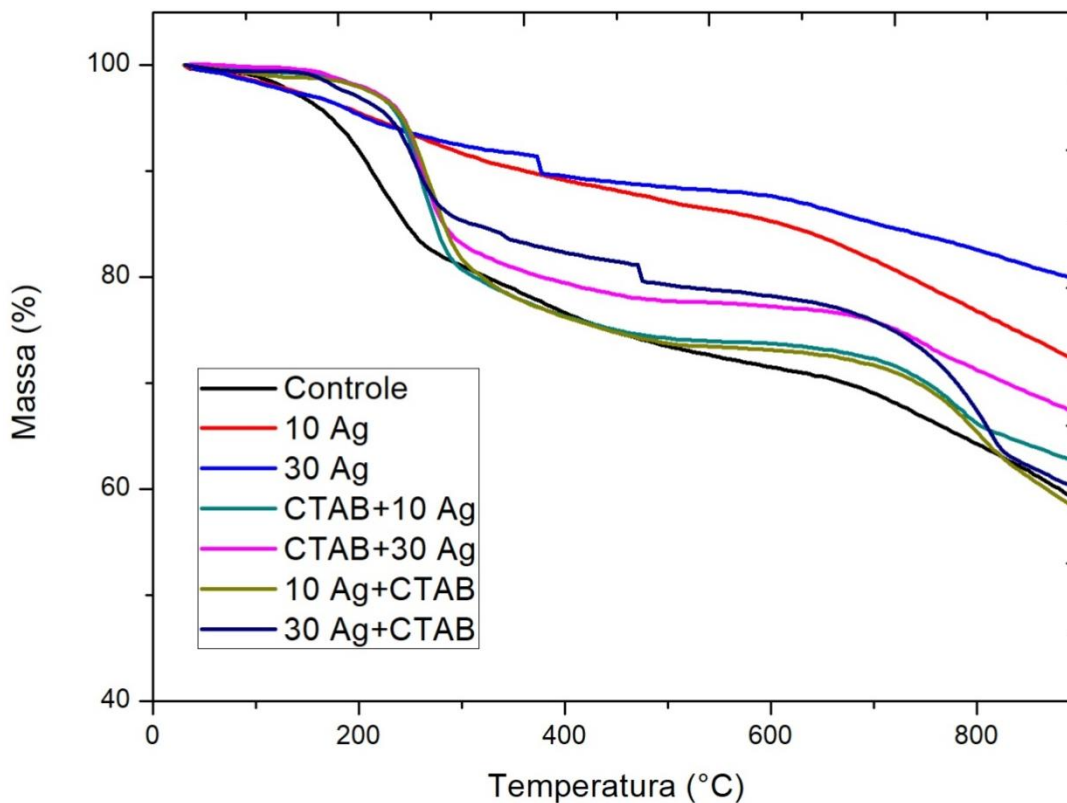
Conforme a FIGURA 14, os materiais *10 Ag + CTAB* e *30 Ag + CTAB*, com adição primeiro de prata, seguido da adição de CTAB, apresentam as bandas D, G e D' semelhantes ao *controle*, pois os surfactantes atuam aumentando a distância entre partículas e também entre as folhas de rGO [71], pois as moléculas de CTAB também estão adsorvidos nas folhas de rGO, mesmo que em menor quantidade,

conforme será observado nos resultados teóricos. Além disso, esses perfis auxiliam na confirmação de que possivelmente quando o CTAB é adicionado por último encontra-se preferencialmente atuando como agente passivante da prata e em menor quantidade nas folhas de GO, formando uma estrutura mais ordenada, devido às partículas atuarem como elo entre as folhas de GO e com menos defeitos, pois as moléculas de surfactante estão em menor número sobre as folhas de GO, mas principalmente localizadas nas partículas de prata. Esses resultados serão discutidos mais especificamente nas imagens por MEV e nos estudos teóricos, indicando que para a formação de uma macroestrutura mais compacta e com a presença de nanopartículas em suas bordas é necessário à adição primeiro do precursor metálico e por último do surfactante.

5.1.5 Análises termogravimétricas

Os efeitos das diferentes metodologias de síntese nas propriedades térmicas das macroestruturas utilizadas foram avaliados por análises termogravimétricas (TGA), em atmosfera de nitrogênio. As curvas de TGA dos materiais *controle*, *10 Ag*, *30 Ag*, *CTAB + 10 Ag*, *CTAB + 30 Ag*, *10 Ag +CTAB* e *30 Ag +CTAB* podem ser observadas na FIGURA 15.

Figura 15 – Curvas TGA das diferentes macroestruturas coletadas em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: O Autor, 2021.

Analisando os termogramas notam-se dois eventos principais de perda de massa para todos os materiais. O primeiro, da temperatura ambiente até 300°C, está associado à perda de água, eliminação dos grupamentos funcionais oxigenados e a degradação do CTAB. Para todas as macroestruturas, ocorre a presença de um segundo evento de perda de massa, entre aproximadamente 600°C a 800°C, o qual está associado à degradação da estrutura gráfica através da pirólise.

5.1.5.1 Efeito da adição do precursor metálico

Os termogramas indicam que a decoração das macroestruturas com partículas de prata, de uma forma geral, conferiu uma maior estabilidade térmica aos materiais que contêm prata em relação à amostra controle, principalmente nas amostras 10 Ag e 30 Ag. Fica evidente também que a adição de prata favorece a perda dos grupamentos funcionais. Uma vez que o evento se torna mais discreto, o que fica evidente nas curvas das amostras 10 Ag e 30 Ag. Nota-se ainda que esses

dois materiais que apresentam a menor perda de massa e, conseqüentemente, uma maior quantidade final de resíduos comparada às demais macroestruturas.

5.1.5.2 Efeito da adição de surfactante CTAB

A menor perda de massa nos materiais sem CTAB (10 Ag e 30 Ag) e nos materiais com maior quantidade de prata (CTAB + 30 Ag e 30 Ag + CTAB) somada ao fato de que o material com menor quantidade final de resíduos foi o controle pode indicar que os materiais sem CTAB, possuem uma maior quantidade de prata em sua estrutura, de modo que a maior quantidade de resíduos é associada a maior quantidade de prata.

A adição de surfactante CTAB diminui a estabilidade térmica das macroestruturas em relação às sintetizadas na ausência do CTAB. Todos os materiais com surfactante apresentaram uma maior estabilidade térmica e menor perda de massa em relação ao *controle*. Porém, quando comparados com os materiais sem surfactante a estabilidade térmica é menor e a perda de massa maior.

Por último, não foi possível observar mudanças significativas nas propriedades térmicas de acordo com a modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese.

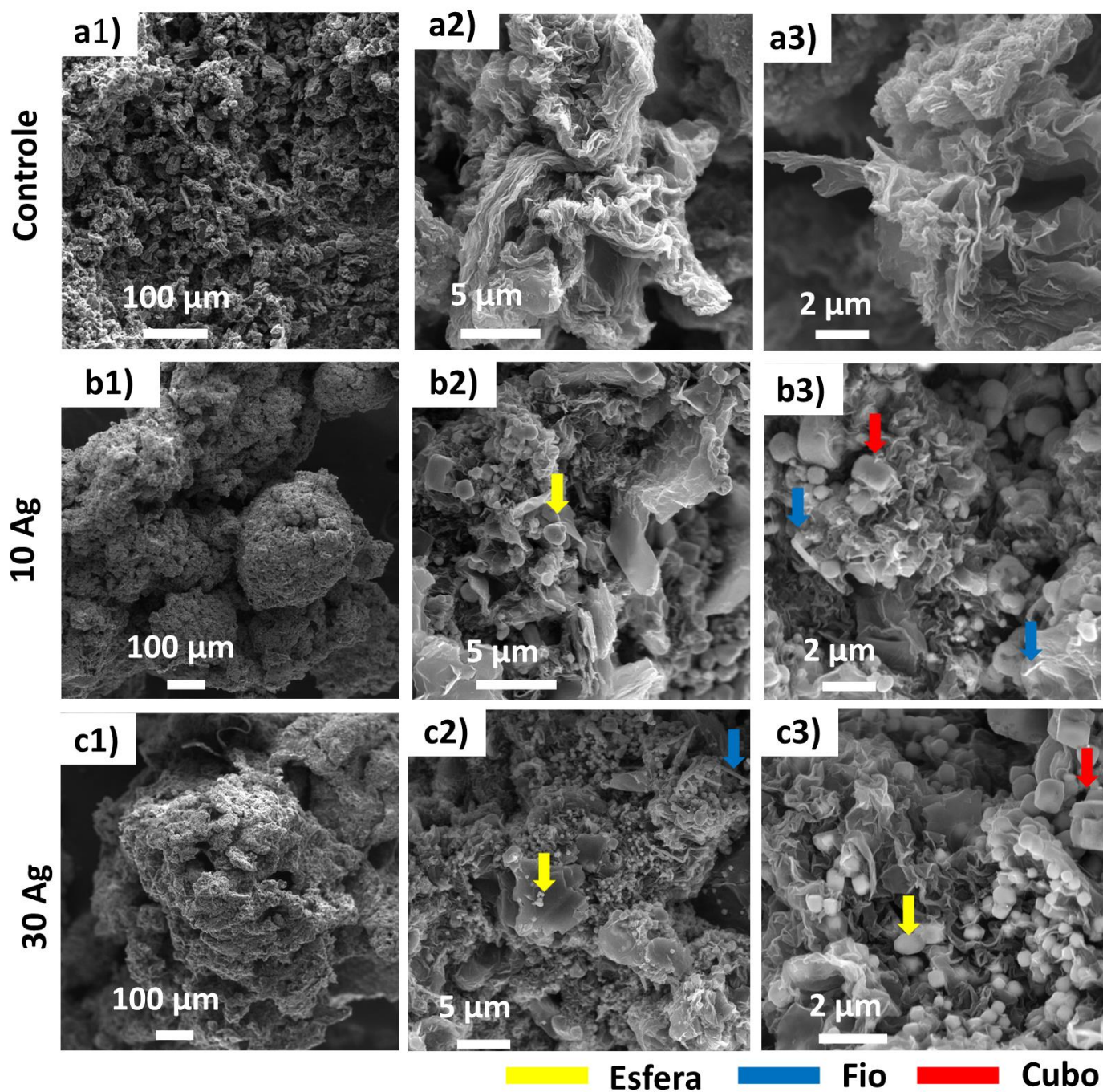
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

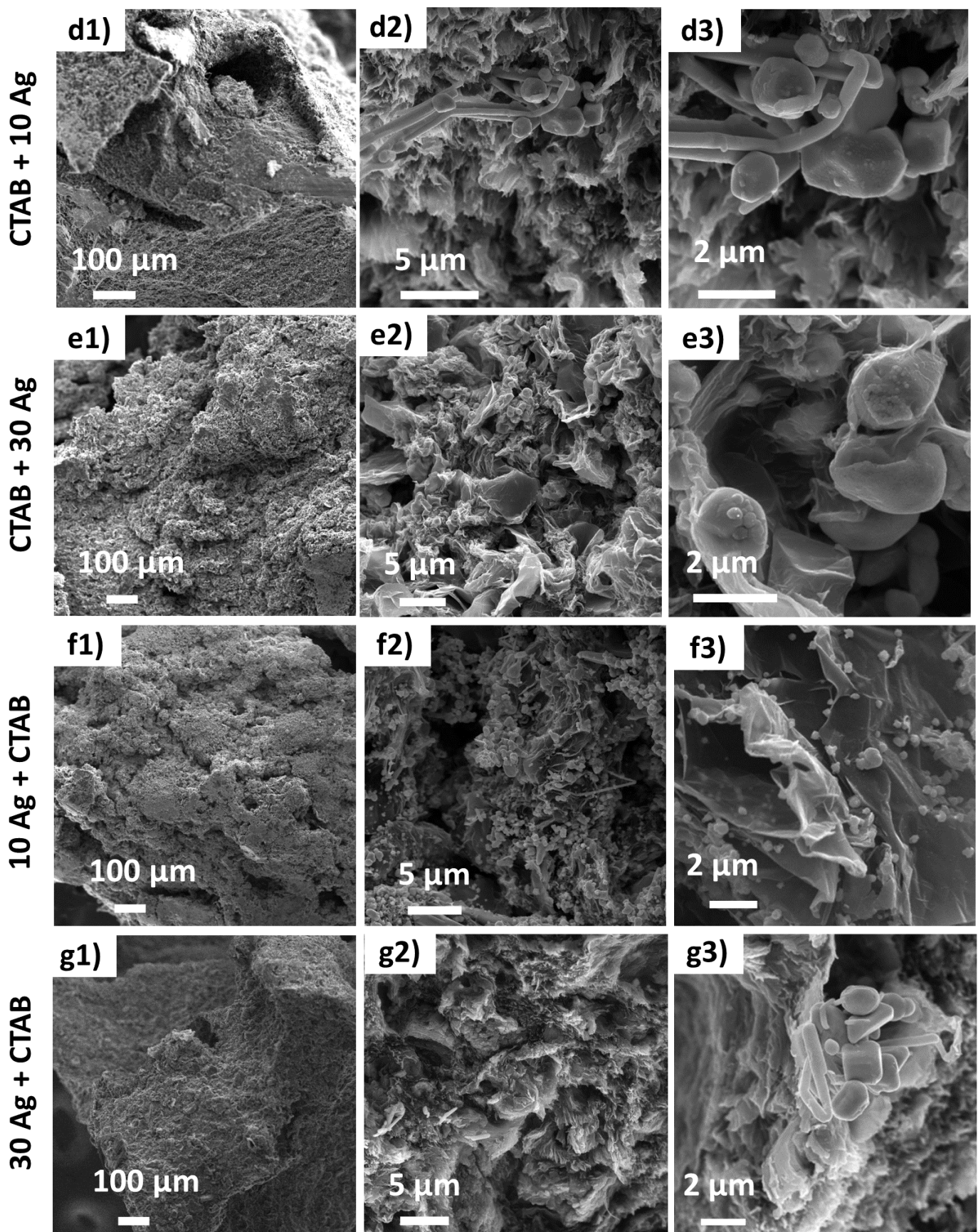
A morfologia das diferentes macroestruturas foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio destas imagens observa-se a morfologia dos materiais, bem como o tamanho dos poros. A seguir serão apresentados os efeitos da concentração do precursor metálico, adição de surfactante CTAB e efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes na morfologia dos materiais.

A FIGURA 16 apresenta os resultados do MEV para as amostras *controle*, 10 Ag, 30 Ag, CTAB + 10 Ag, CTAB + 30 Ag, 10 Ag +CTAB e 30 Ag +CTAB onde as imagens “a1”-“a3” são para o material *controle*, as imagens “b1”-“b3” para o material 10 Ag, as imagens “c1”-“c3” para o material 30 Ag, as imagens “d1”-“d3” para o material CTAB + 10 Ag, as imagens “e1”-“e3” para o material CTAB + 30 Ag, as

imagens "f1"-“f3” para o material *10 Ag + CTAB* e as imagens "g1"-“g3” para o material *30 Ag +CTAB*.

Figura 16 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais *controle* (a1-a3), 10 Ag (b1-b3), 30 Ag (c1-c3), CTAB + 10 Ag (d1-d3), CTAB + 30 Ag (e1-e3), 10 Ag + CTAB (f1-f3) e 30 Ag +CTAB (g1-g3).





5.1.6.1 Efeito da adição do precursor metálico

No material *controle*, sem a adição do agente precursor da prata (AgNO_3), FIGURA 16, nas imagens “a1”-“a3”, é possível notar a formação da estrutura tridimensional das folhas de GO que compõem o material, originando a macroestrutura tridimensional baseada em o óxido de grafeno reduzido, pois o GO foi reduzido pela combinação da temperatura com o efeito químico do ácido ascórbico. Nota-se nestas imagens, principalmente nas imagens “a2” – “a3”, que a estrutura tridimensional do grafeno possui uma estrutura compacta. [146]. Esse comportamento pode estar associado à alta pressão que “amassa” as folhas de GO e gera uma aproximação entre elas, permitindo a sua união e, conseqüentemente, a formação da macroestrutura. Enquanto a alta temperatura faz com que as moléculas de água permaneçam entre as folhas de GO, dando origem aos poros, formando assim uma macroestrutura porosa de óxido de grafeno, que simultaneamente é reduzido pelo agente redutor utilizado, o ácido ascórbico [163, 164, 165].

Na FIGURA 16, o material *10 Ag*, com a adição de 10 mM de AgNO_3 , as imagens por MEV “b1”-“b3” e o material *30 Ag*, com a adição de 30 mM de AgNO_3 , as imagens por MEV “c1”-“c3” demonstram de maneira mais detalhada as folhas de GO decoradas com partículas de prata, as quais apresentam tamanho desde nanômetros até micrometros e diferentes formatos, como esferas (b2, c2 e c3) fios (b3 e c2) e cubos (b3 e c3), o tamanho micrométrico pode ser justificado pela ausência de um estabilizante nesse material, pois a aglomeração das partículas de prata ocorre para reduzir a sua energia superficial [72, 166, 167].

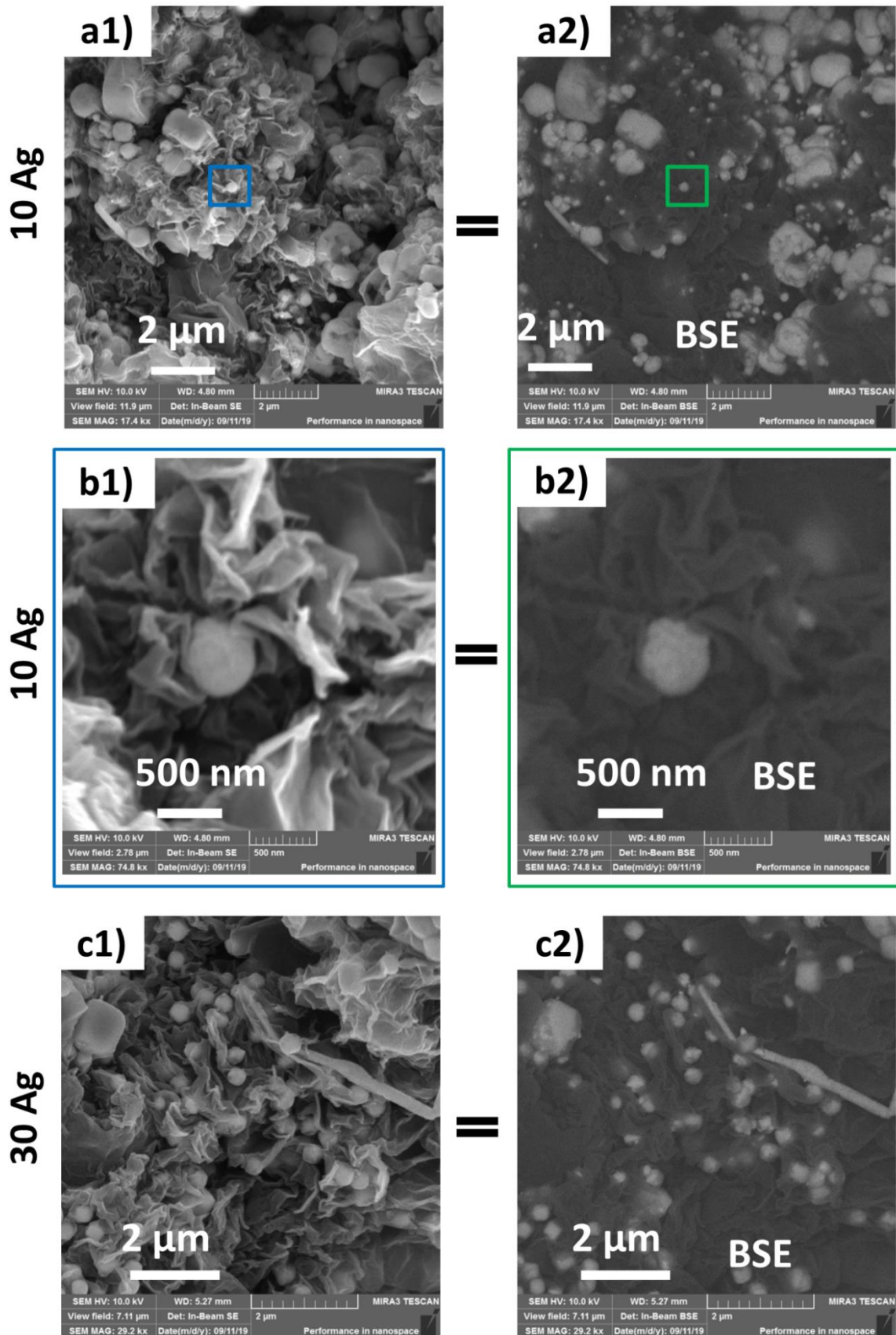
As imagens “b1 – b3” e “c1 – c3” da FIGURA 16 são da parte externa da macroestrutura e demonstram que a grande maioria das partículas decora a parte externa da macroestrutura, indicando que o acúmulo preferencial das partículas é na superfície externa do material, o que explica o tom acinzentado observado nas imagens fotográficas deste material. Enfim, a adição dos íons de prata na preparação das macroestruturas além da formação da macroestrutura, permitiu a decoração das folhas de GO que compõem o material com partículas de prata, em uma única etapa de síntese.

Além disso, comparando as imagens a2, b2 e c2 (FIGURA 16), observa-se um aumento da compactação entre as folhas de rGO, quando a prata é adicionada. E a compactação aumenta ainda mais quando a quantidade de prata é aumentada,

indicando que possivelmente as partículas de prata atuam como elo entre as folhas de rGO, formando uma macroestrutura mais compacta, conforme será discutido a seguir.

Na FIGURA 17 é possível observar as imagens por MEV com sinal de elétrons retroespalhados (BSE), imagens a2, b2 e c2, permitindo uma melhor visualização das partículas de prata que decoram as folhas de GO, pois o detector de elétrons retroespalhados separa as informações de composição dos materiais, de modo que as substâncias formadas por elementos de maior número atômico aparecem mais claras (nesse caso, as partículas de prata) que aquelas formadas por elementos com número atômico menor (nesse caso, as folhas de GO, que são compostas preferencialmente por carbono) [168].

Figura 17 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais 10 Ag (a1-a2 e b1-b2) e 30 Ag (c1-c2).



Na FIGURA 17, nota-se com maior facilidade uma conexão entre as folhas de GO e as partículas de prata, indicando que possivelmente essas partículas estão atuando como um elo para a união entre as folhas de GO, formando uma estrutura tridimensional mais compacta, fato que é observado no aspecto físico desses materiais, *10 Ag* e *30 Ag*. Comportamento semelhante foi observado por Tang *et al.* [81], onde as nanopartículas de metal desempenharam um papel fundamental na formação de uma rede de grafeno 3D, de modo que as NPs de metal ancorados na folha GO poderiam atuar como locais ativos para a união e montagem com outra folha GO [81]. Nota-se também que as partículas não estão somente sobre as folhas do rGO, bem como algumas estão envolvidas pelas folhas, indicando que para essas amostras o GO atua também como um passivante evitando o crescimento de parte das NPs.

5.1.6.2 Efeito da adição de surfactante CTAB

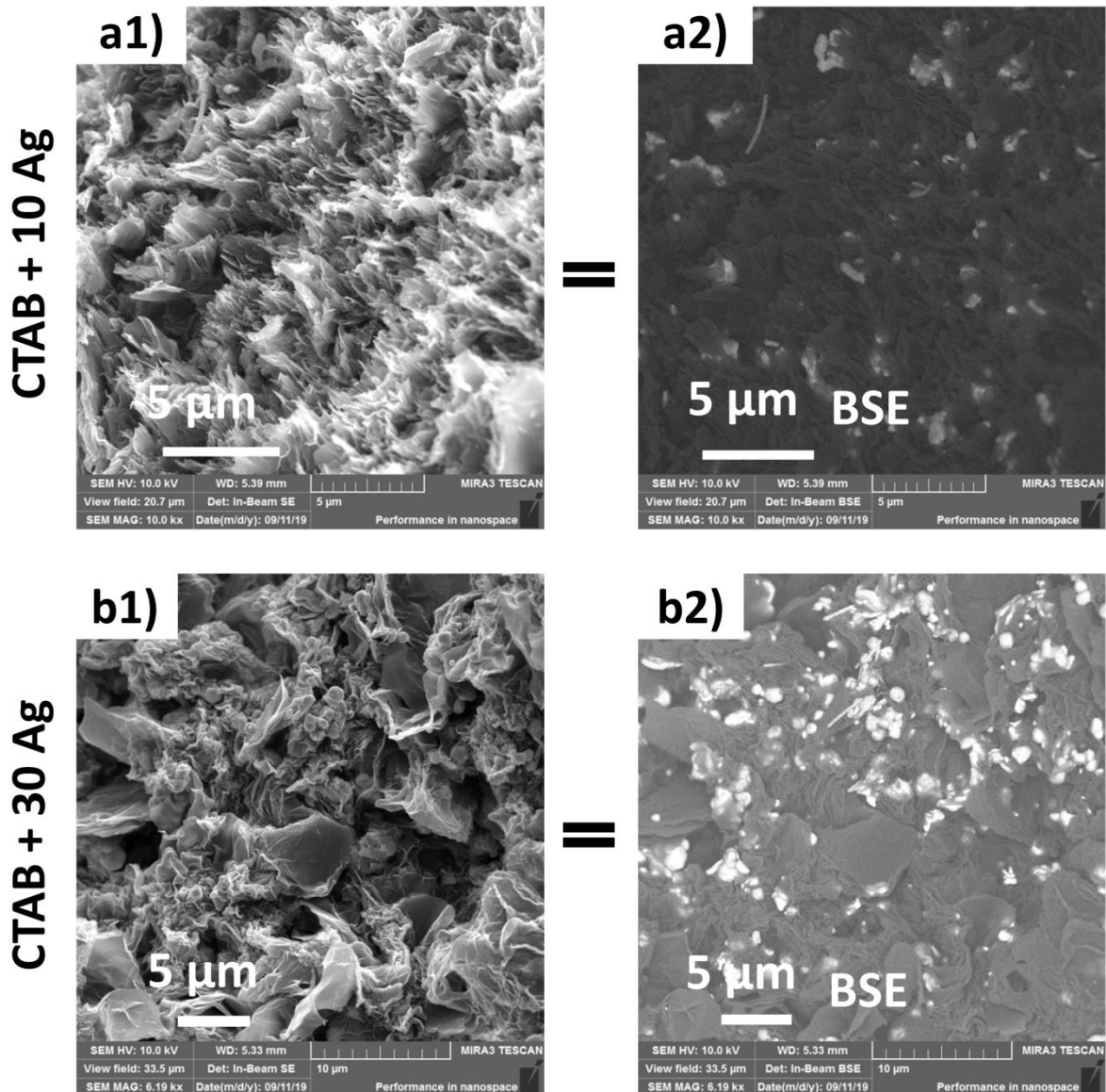
Na FIGURA 16, imagens “d1” – “d3” são mostradas as imagens por MEV para o material *CTAB + 10 Ag*, nas quais é possível perceber a formação de partículas de prata que decoram as folhas de GO. Tais partículas possuem o formato de grãos parcialmente esféricos e bastões, além de também encontrar-se em escala micrométrica, porém as partículas não estão preferencialmente na região externa do material, localizando-se em aglomerados tanto na parte interna quanto externa da estrutura (do cilindro), indicando uma possível distribuição das partículas em ambas as regiões devido à adição do surfactante CTAB.

Ao aumentar a concentração do agente precursor do metal para 30 mM de AgNO_3 e manter a concentração de surfactante em 1mg mL^{-1} , na FIGURA 16 imagens “e1” – “e3” foi produzido o material denominado *CTAB + 30 Ag*, com uma distribuição e formato dessas partículas semelhante ao *CTAB + 10 Ag*. Porém, para este material ocorre uma maior homogeneidade no tamanho das partículas, bem como uma alocação sobre as folhas de GO tanto na superfície, quanto recobertas pelas folhas.

Na FIGURA 18, as imagens que possuem a legenda BSE (a2 e b2) foram feitas através do sinal de elétrons retroespalhados, nota-se nessas amostras uma melhor homogeneidade das nanopartículas de tamanho menor que decoram as

folhas de rGO, ou seja partículas em escala nanométrica, corroborando com a ideia que o rGO evita o coalescimento das partículas.

Figura 18 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais CTAB + 10 Ag (a1-a2) e CTAB + 30 Ag (b1-b2).



Fonte: O Autor, 2021.

5.1.6.3 Efeito da modificação da ordem de adição dos reagentes durante a síntese

As imagens por MEV revelaram detalhes interessantes sobre o material *10 Ag* + *CTAB*, que podem ser observadas na FIGURA 16 (f1 – f3). Primeiramente, este

material tridimensional baseado em grafeno foi homogeneamente decorado com nanopartículas de prata, com formato de nanoesferas, as quais podem ser observadas na imagem f3 e além de tais partículas assemelham-se a maioria das partículas encontrada na literatura para materiais análogos, elas apresentam uma localização preferencial nas bordas e dobras das folhas de óxido de grafeno reduzido, conforme será discutido na seção a seguir [163, 164]. Tais resultados indicam que, possivelmente, quando o CTAB é adicionado por último ele permanecerá majoritariamente em solução, já que ocorre uma diminuição nos sítios de adsorção disponíveis sobre as folhas de GO, já que estes sítios estão sendo ocupados por íons prata. Essa maior distribuição dos íons prata aumenta o número de sítios de nucleação, que juntamente a maior disponibilidade de surfactante, resulta em partículas de tamanho nanométrico. O CTAB então pode atuar como agente passivante das partículas.

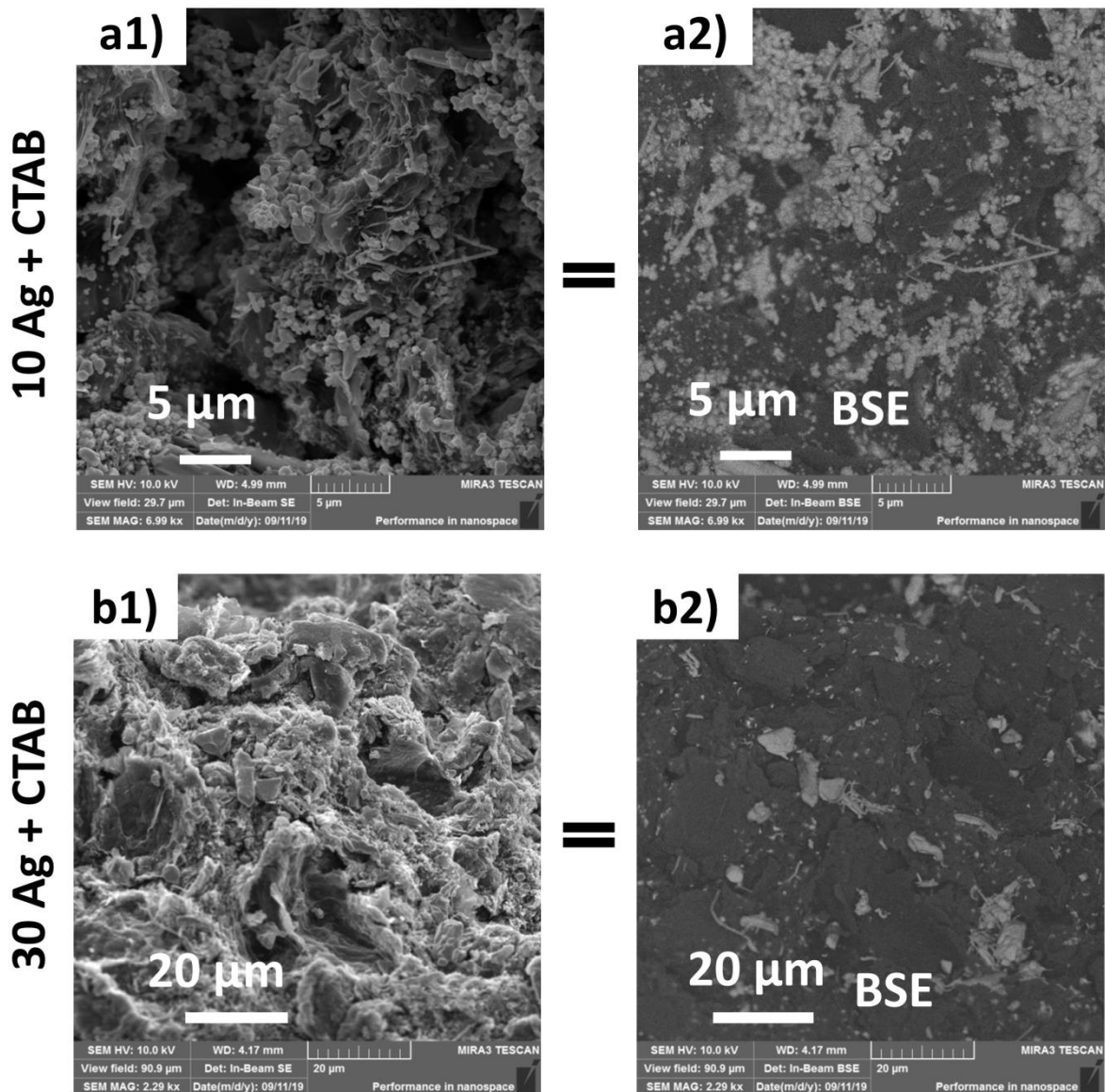
Porém, quando o CTAB é adicionado antes da prata, conforme os materiais *CTAB + 10 Ag* e *CTAB + 30 Ag*, as moléculas acabam protegendo os grupos funcionais e recobrando as folhas de GO. Esse recobrimento das folhas pelo CTAB tem alguns efeitos diretos nas características dos materiais: *i)* impedindo que o metal atue como elo entre as folhas de GO, diminuindo a estruturação do material e *ii)* permitindo um maior crescimento das partículas. Logo, a adição do CTAB por último é fundamental para a formação de partículas de tamanho nanométrico, facilitando que o metal atue como elo entre as folhas, deixando a macroestrutura mais compacta [17, 22, 23, 102, 155, 167, 169, 170, 171]. Para compreender melhor esse efeito, realizamos um estudo computacional, o qual será discutido em detalhes na próxima seção.

No material *30 Ag + CTAB*, a concentração do agente precursor do metal é aumentada para 30 mM de AgNO_3 e a concentração de surfactante é mantida em 1mg.mL^{-1} . Na FIGURA 16 imagens “g1” – “g3” verificou-se que ocorre uma aglomeração das partículas de prata, formando partículas maiores em relação as do material *10 Ag + CTAB*.

Na FIGURA 19, as imagens que possuem a legenda BSE (a2 e b2) foram feitas através do sinal de elétrons retroespalhados, permitindo uma melhor visualização da distribuição das partículas na macroestrutura, bem como a aglomeração das partículas no material *30 Ag + CTAB* (imagens “a1” e “a2”) em relação ao material *10 Ag + CTAB* (imagens “b1” e “b2”). Nas imagens “a1” e “a2” do

material 10 Ag + CTAB nota-se uma maior distribuição das partículas sobre toda a macroestrutura, enquanto nas imagens “b1” e “b2” do material 30 Ag + CTAB as partículas estão mais concentradas em determinadas regiões, originando partículas maiores, devido provavelmente a maior quantidade de prata adicionada durante a síntese.

Figura 19 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais 10 Ag +CTAB(a1-a2) e 30 Ag + CTAB(b1-b2).



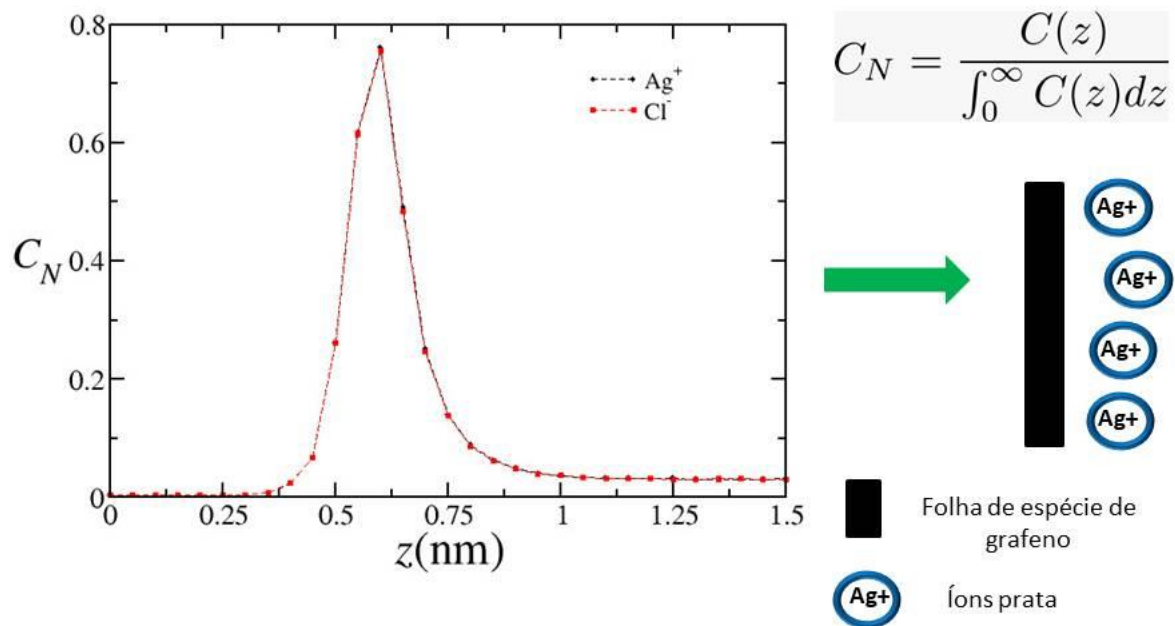
Fonte: O Autor, 2021.

5.2 Simulações computacionais

Os resultados teóricos obtidos neste trabalho auxiliam na compreensão dos mecanismos de formação das diferentes estruturas obtidas através do estudo experimental, bem como servem de instrumento para orientar modificações na metodologia de síntese objetivando aperfeiçoar a rota de obtenção dos nanocompósitos. Com base nestes resultados teóricos é possível justificar a atuação das partículas de prata como elo para a união entre as folhas de GO que formam a macroestrutura, na ausência de CTAB, além do recobrimento das folhas de GO, na presença do CTAB, quando este é adicionado antes da prata, bem como a necessidade da adição do CTAB após a prata, para permitir que as partículas atuem como elo entre as folhas de GO e permaneçam em tamanho nanométrico, como será discutido a seguir.

Primeiramente, foram obtidos resultados teóricos simulando a síntese dos nanocompósitos que possuíam a presença da prata, *10 Ag* e *30 Ag*, a simulação foi realizada adicionando 10 mM de sal de prata, no caso o cloreto de prata e 0 mM de surfactante, além da folha de rGO. O perfil da concentração da prata, nesse caso, pode ser observado na FIGURA 20, onde CN é a concentração normalizada e z a distância em nanômetros. O sal de prata escolhido foi o cloreto de prata devido a interação ser dominada pela carga, por isso, para esta metodologia de simulação não há diferenças na representação do contra íon, seja ele cloreto ou nitrato.

Figura 20 – Perfil de concentração para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 0 mM surfactante CTAB.

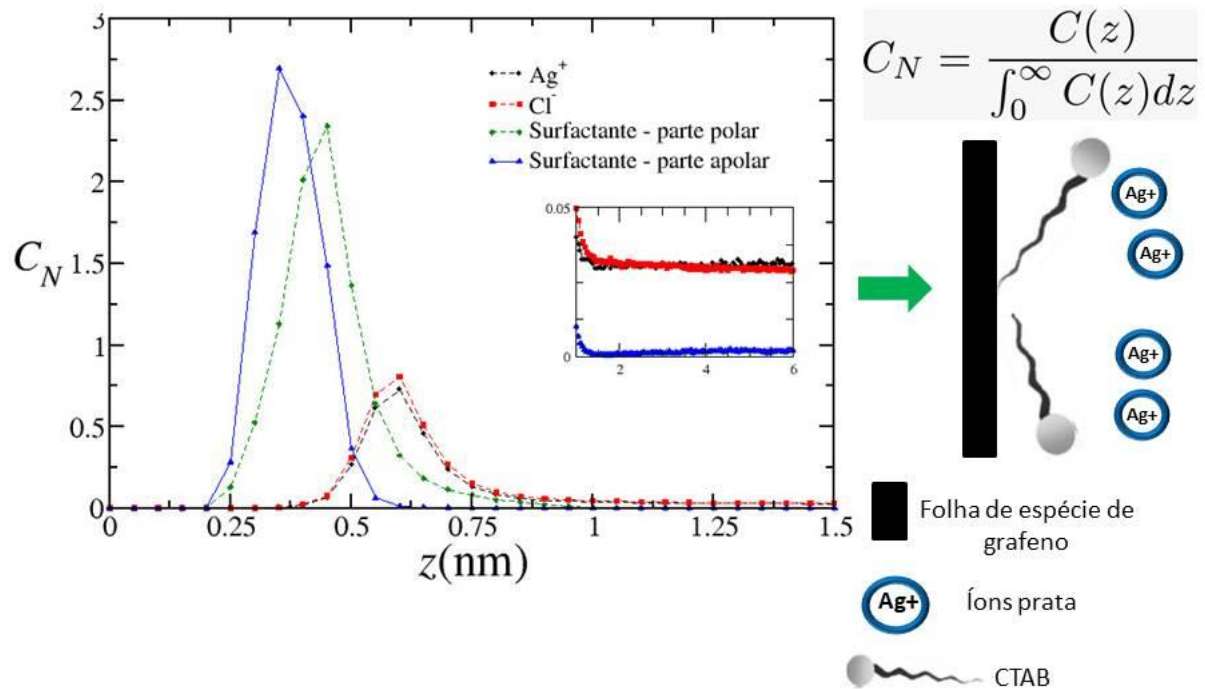


Fonte: O Autor, 2021.

Na FIGURA 20, observa-se, com auxílio do esquema, que a concentração dos íons de prata está em sua maioria adsorvida a folha de rGO, localizada em $z = 0$, de modo que 0,5 nm correspondem ao volume excluído, ou seja, o tamanho dos íons, monômeros, carbonos, óxidos e a camada de hidratação de cada espécie, que compõem a folha de rGO. Além disso, observa-se ainda, que mesmo para essa concentração de 10 mM de sal de prata ocorre uma saturação do sistema, ou seja, a concentração de prata está muito alta, tanto que é possível notar que grande parte dos íons não está sendo adsorvida, de modo que o perfil não vai para zero conforme se afasta da folha de rGO. Conforme observado nos resultados experimentais, na ausência do CTAB, os íons prata permanecem em sua maioria adsorvidos sobre as folhas de rGO, onde podem formar as partículas de prata e atuar como elo de ligação entre as folhas, este resultado teórico demonstra o mecanismo de formação de uma estrutura mais compacta quando é decorada com partículas de prata.

Também foram realizadas simulações computacionais adicionando 3 mM de surfactante CTAB, concentração próxima a utilizada no estudo experimental, além dos 10 mM de cloreto de prata e da folha de rGO, o perfil da concentração dos íons de prata e das moléculas de CTAB pode ser observado na FIGURA 21.

Figura 21 – Perfil de concentração para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB.

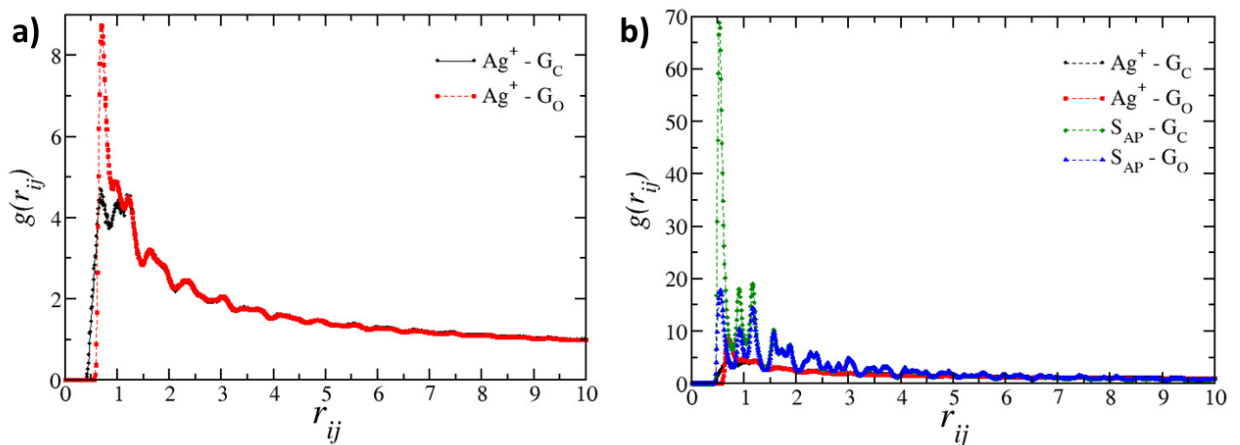


Fonte: O Autor, 2021.

Na FIGURA 21, observa-se, com o auxílio do esquema, que quando o surfactante é adicionado ao sistema, esta molécula fica adsorvida a folha de rGO através da sua cauda, que é apolar, devido a folha de rGO também ser apolar, nas regiões onde não estão presentes os grupamentos funcionais oxigenados. Seguida da cauda do surfactante vem a cabeça polar desta molécula, que fica mais distante da folha de rGO, pois busca se aproximar da água, presente implicitamente nesse sistema, o que faz com que a cabeça da molécula fique um pouco mais distante da folha. Por último estão os íons de prata adsorvidos nas moléculas de surfactante. Conforme observado nos resultados experimentais, na presença do CTAB, as moléculas de surfactante acabam recobrendo as folhas de GO, de modo que tal recobrimento protege os grupos funcionais e impede que o metal atue como elo para a união entre as folhas de GO. Tal resultado indica a necessidade de adicionar o CTAB por último, após a adição da prata, para que este metal volte a atuar como elo para a união entre as folhas de GO, permitindo a formação de uma macroestrutura mais compacta e deixando um maior número moléculas de CTAB disponíveis para a passivação das nanopartículas de prata.

Na FIGURA 22, $g(r_{ij})$ é a função da distribuição radial, que calcula qual a probabilidade de ter uma dada espécie a uma distância r_{ij} de outra espécie. A FIGURA 22 - a apresenta o gráfico para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 0 mM surfactante CTAB e mostra que quando tem só o cloreto de prata no sistema, os íons prata (Ag^+) preferem ficar próximos dos óxidos do rGO (G_O). Já a FIGURA 22 - b apresenta o gráfico para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB e mostra que quando o surfactante é adicionado ao sistema, as caudas apolares do surfactante (S_{AP}) se aproximam da folha de rGO, principalmente da região não oxidada (G_C), muito mais que os íons prata. Tal resultado corrobora com a afirmativa de que se o surfactante já está na solução, com o rGO, não ficará disponível para passivar a prata, impossibilitando a formação de partículas em tamanho nanométrico.

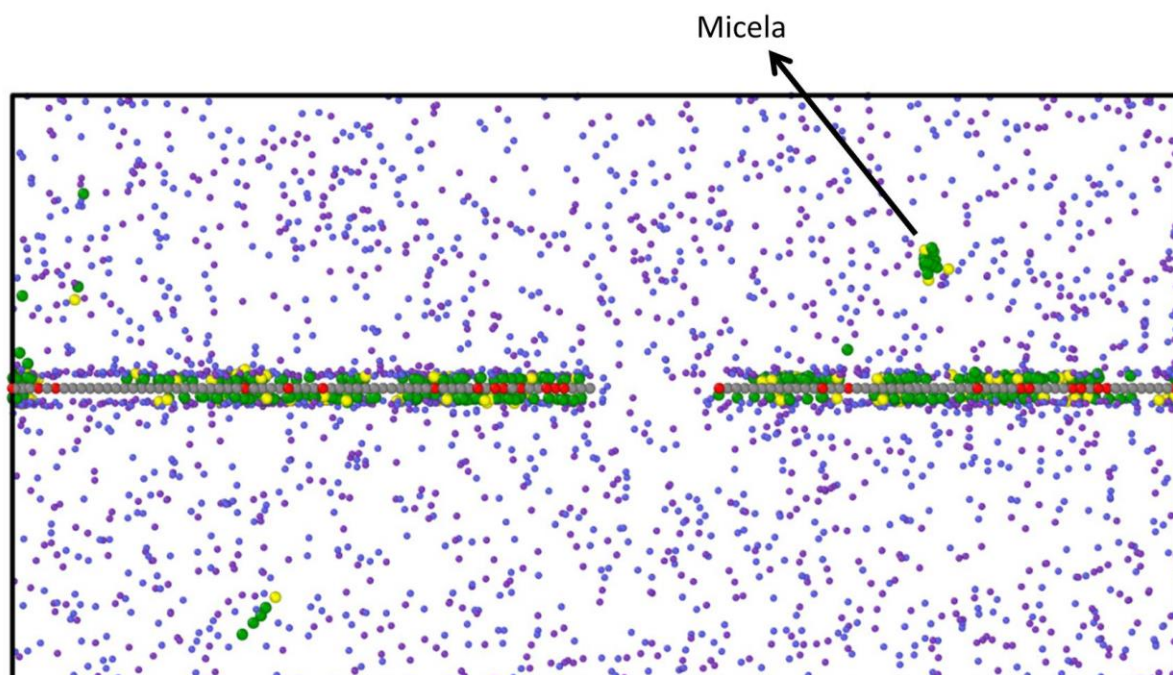
Figura 22 – Função da distribuição radial (a) para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 0 mM surfactante CTAB e (b) para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante.



Fonte: O Autor, 2021.

O quadro da simulação pode ser observado na FIGURA 23, onde os monômeros cinzas compõem a folha de rGO, os vermelhos são os grupos funcionais oxigenados, os azuis são os íons de prata, os amarelos a cabeça das moléculas de surfactante e os verdes as caudas de surfactante.

Figura 23 – Quadro de simulação lateral para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB.

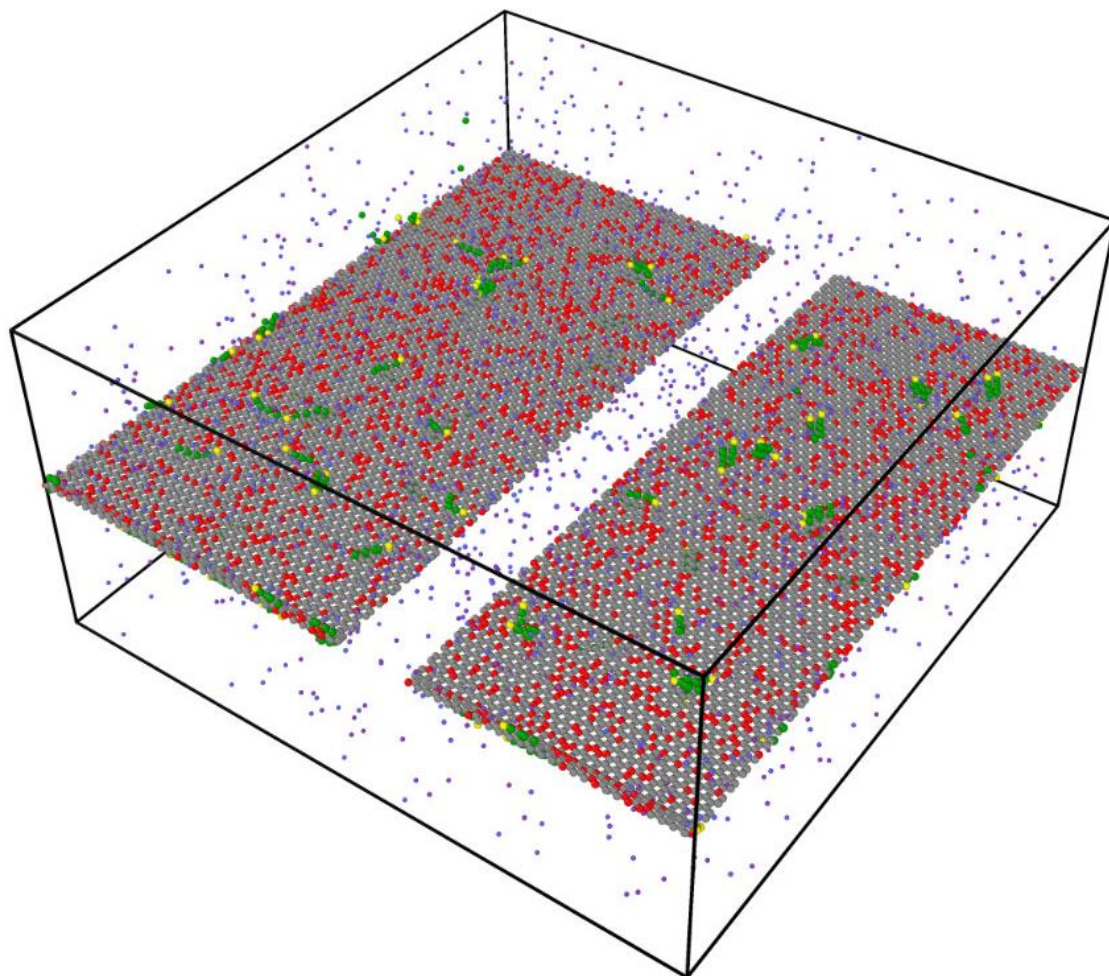


Fonte: O Autor, 2021.

Na FIGURA 23 percebe-se que a grande maioria das moléculas de surfactante estão adsorvidas nas folhas de rGO e estão preferencialmente em posição horizontal (“deitados”) sobre a folha, pois a concentração de surfactante está brandamente acima da CMC, de forma que se a concentração de surfactante fosse aumentada, as moléculas ficariam em posição vertical sobre a folha, porém isso faria com que as folhas ficassem ainda mais afastadas, fato que provavelmente impediria a formação da macroestrutura [71]. Além disso, observa-se a formação de uma micela no bulk, que atua na passivação das partículas de prata [69].

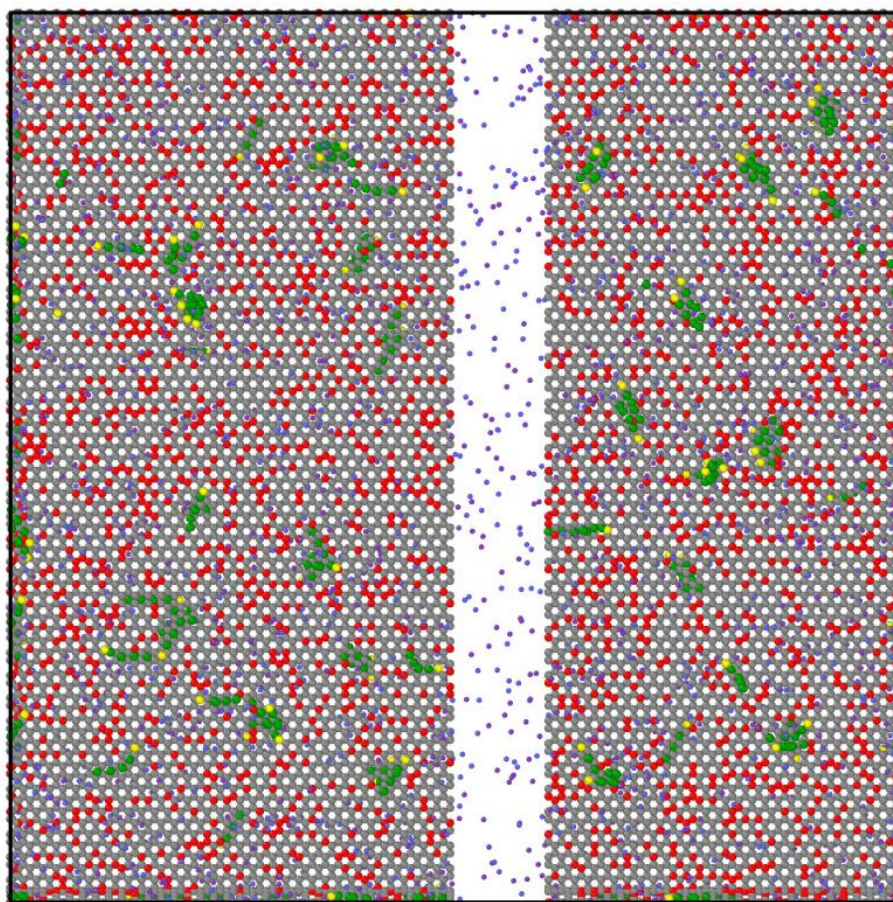
Nas FIGURAS 24 e 25 observa-se dois quadros da simulação, visão 3D (FIGURA 24) e visão superior (FIGURA 25).

Figura 24 – Quadro de simulação tridimensional para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB.



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 25 – Quadro de simulação superior para o caso de 10 mM de Cloreto de Prata e 3 mM surfactante CTAB.



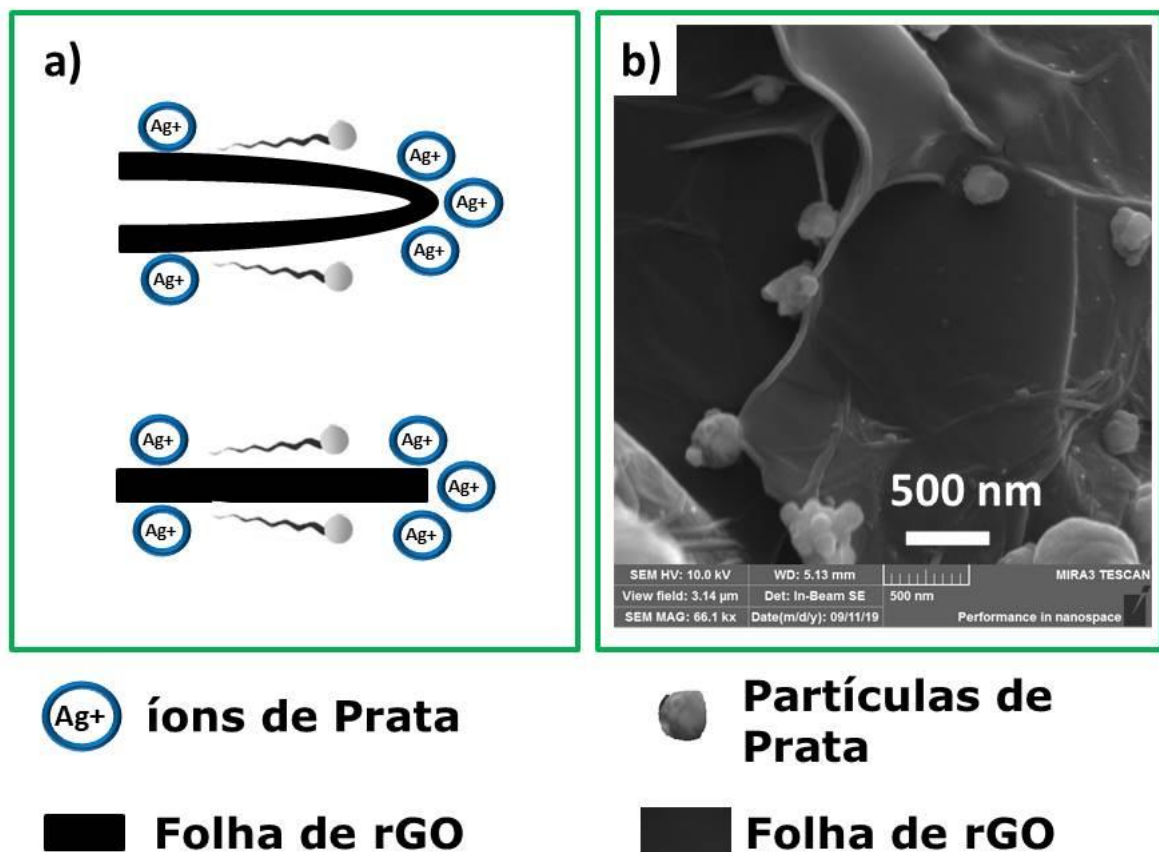
Fonte: O Autor, 2021.

Nas figuras anteriores, sobretudo na FIGURA 25, é possível notar que as caudas do surfactante, monômeros verdes, posicionam-se verticalmente (“deitam”) sobre a parcela não-oxidada da folha de rGO, monômeros cinzas, e as cabeças polares permanecem próximas aos grupamentos funcionais oxigenados, monômeros vermelhos. Além disso, aparentemente, as moléculas de surfactante ficam localizadas preferencialmente no centro da placa, e os íons de prata, monômeros azuis, localizam-se preferencialmente nas bordas da folha de rGO.

Essa localização preferencial dos íons de prata nas bordas da folha de rGO, no modelo teórico ocorre independente da presença de grupamentos funcionais oxigenados polares nas bordas, ou seja, o fato de apresentar uma maior polaridade na borda não é determinante para acumular os íons de prata, mas sim o efeito geométrico da borda, que também pode ocorrer nas dobras das folhas de rGO, pois tanto nas bordas como nas dobras das folhas ocorre uma maior disponibilidade para

adsorção dos íons de prata, conforme a FIGURA 26. Tal resultado indica que as bordas e dobras de folhas de espécies de grafeno são excelentes centros para nucleação de partículas metálicas independente da polaridade dessas regiões. Além disso, próximo as bordas e dobras do rGO os íons de prata ainda conseguem permanecer com a camada de hidratação, pois no modelo teórico as folhas de rGO estão envoltas implicitamente por água, sendo energeticamente mais favorável para os íons permanecerem nessas regiões, diferentemente das caudas do surfactante, que por serem hidrofóbicas acabam localizando-se preferencialmente nas regiões apolares do centro das folhas de rGO. O mesmo pode ser observado nos resultados experimentais através do MEV, conforme a FIGURA 26 (b).

Figura 26 – Representação do efeito geométrico da borda e da dobra da folha de rGO para nucleação de partículas de prata (a) e mesmo efeito observado via MEV(b).



Fonte: O Autor, 2021.

5.3 Aplicação das macroestruturas como sensores eletroquímicos

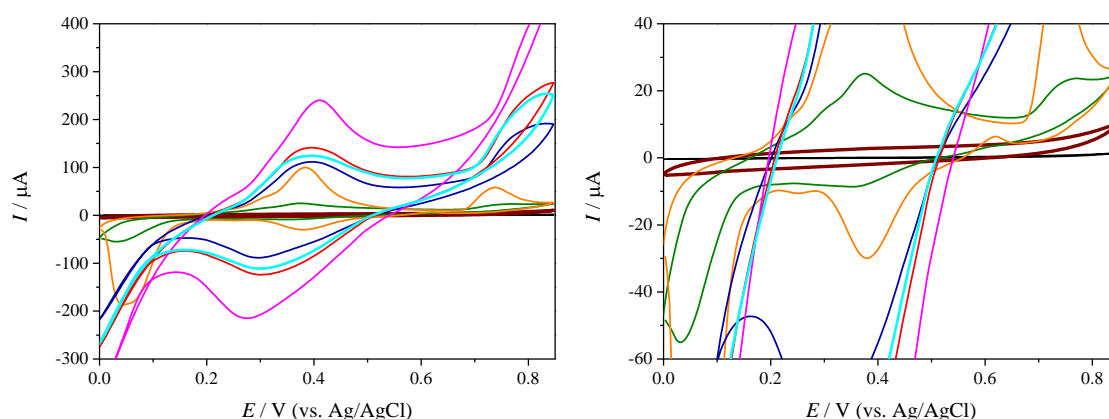
Neste tópico são apresentados os resultados da aplicação das macroestruturas como sensores, utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados. O principal objetivo foi avaliar a melhora nas propriedades eletroquímicas dos materiais, conforme a rota de síntese utilizada. A partir dos testes iniciais, notou-se um melhor desempenho eletroquímico para a amostra *10 Ag*, sintetizada sem o surfactante e com a menor quantidade de agente precursor de prata e, para a amostra *10 Ag + CTAB*, que possui o menor tamanho de partículas.

As propriedades eletroquímicas das macroestruturas foram avaliadas utilizando a técnica de voltametria cíclica, como visto nos voltamogramas da FIGURA 27. Pode-se observar que existem diversos processos redox. O pico de oxidação em 0,4 V é referente ao processo Ag/AgOH ou Ag_2O , o outro pico de oxidação em 0,7 V é o processo $(\text{Ag}(\text{OH})$ ou $\text{Ag}_2\text{O})/\text{Ag}(\text{OH})_2$. O pico de redução em 0,3 a 0,4 V refere-se ao processo $\text{Ag}(\text{OH})_2/\text{AgOH}$ ou Ag_2O e, por fim, o pico em 0,1 V representa o processo redox AgOH ou $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ [172].

Pode-se reparar que as amostras contendo CTAB apresentaram grande incrementos de corrente, isto pode ocorrer devido ao menor tamanho das nanopartículas em comparação com as amostras que não possuem CTAB em sua composição. Além disso, as amostras com e sem CTAB apresentam perfis diferentes, por exemplo, a amostra *30 Ag* possui um voltamograma diferente da amostra *CTAB + 30 Ag*, variando não somente no incremento de corrente, mas também na presença de picos em diferentes potenciais. Apesar das diferenças, supõem-se que são os mesmos processos, porém com os picos catódicos e anódicos deslocados para as extremidades. As amostras com e sem CTAB, apresentam o mesmo pico de oxidação em 0,4 V, logo há a possibilidade que os picos da extremidade tenham se deslocado para fora da faixa de potencial de 0,0 – 0,85 V. Todas as amostras com CTAB apresentaram esse aspecto. Isso pode ocorrer devido a influência do CTAB ao reduzir a escala das nanopartículas, gerando maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos, conseqüentemente, o maior incremento de corrente. Além disso, a grande quantidade de sítios ativos tem a capacidade de deslocar os picos devido a enorme quantidade de processos redox a qual a grande área superficial proporciona. A presença do CTAB também pode ter

contribuído para deslocamento desses picos, indicando uma dificuldade nesses processos redox.

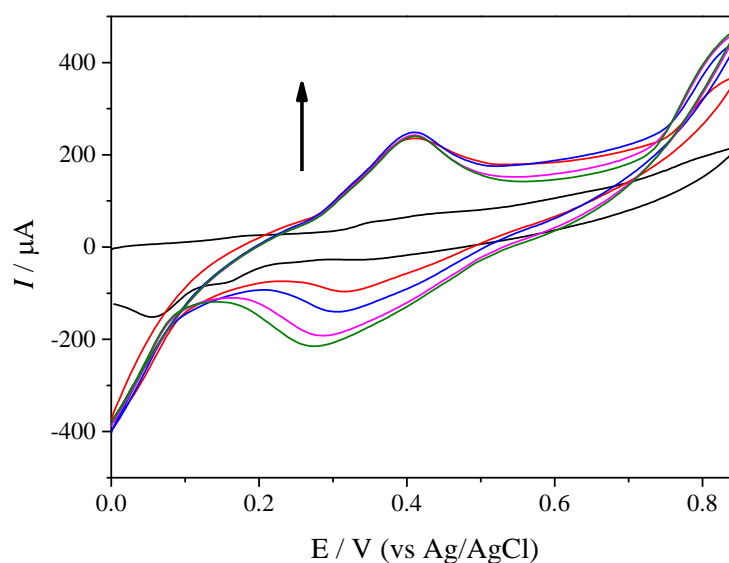
Figura 27 – Último ciclo de voltametria cíclica para cada amostra. A curva preta, marrom, verde, azul, vermelho, roxo, magenta e ciano representam, respectivamente: pasta de carbono não modificada, Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB +10 Ag, CTAB +30 Ag, 10 Ag + CTABe 30 Ag + CTAB. A direita, o mesmo voltamograma, porém com ênfase nas amostras de menor corrente



Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, colaboradores FURB, 2021.

Na FIGURA 28 encontra-se o voltamograma da amostra *10 Ag + CTAB*, que contém o menor tamanho de partículas, conforme observado no MEV. É possível reparar que há uma evolução dos processos redox da Ag com a ciclagem e também a existência dos incrementos de corrente nas extremidades da faixa de potencial. Como mencionado anteriormente, supõe-se que são os mesmos processos envolvidos nas amostras que não contem CTAB. Para permitir que os processos redox em todos os picos ocorressem, a faixa de potencial foi aumentada para 0,0 – 1,0 V. Ao iniciar a voltametria nesta faixa, reparou-se bolhas de ar formando-se no eletrodo de trabalho, impossibilitando a chegada do eletrólito a pasta de carbono. Além disso, também é observado o desprendimento da amostra do fio de cobre. Este processo ocorre devido ao alto potencial aplicado no eletrodo, o qual gera a evolução do solvente, isto é, a oxidação da água, gerando gás oxigênio, respectivamente. A evolução do solvente deve ser evitada, pois é um dos fatores que afeta negativamente a análise, portanto, reduziu-se a faixa de potencial para 0,0 – 0,85 V novamente, assim permanecendo para os demais experimentos.

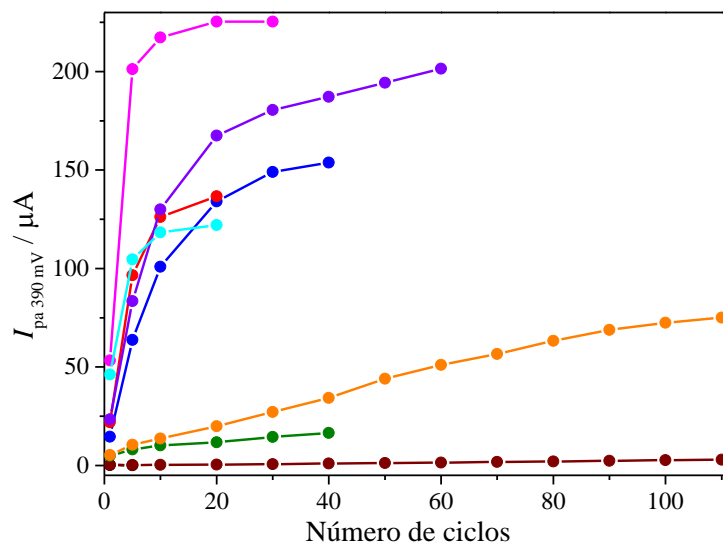
Figura 28 – Voltamogramas da amostra 10 Ag + CTAB: 1^o, 5^o, 10^o, 20^o e 27^o ciclo. A curva preta indica o 1^o ciclo e a flecha indica o avanço dos ciclos posteriores.



Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, colaboradores FURB, 2021.

Para analisar a formação das espécies de óxidos/hidróxidos de prata, foi construído um gráfico de corrente do pico de oxidação no potencial de 0,4 V com o número de ciclos (FIGURA 29). Os ciclos voltamétricos foram interrompidos quando estabilizavam, logo, as amostras com CTAB apresentaram menos pontos na curva analítica devido a sua capacidade de estabilização. Além disso, as amostras com CTAB quando analisadas na voltametria cíclica, rapidamente apresentaram um altíssimo incremento de corrente e logo estabilizavam, conforme é observado na FIGURA 28. Como já mencionado anteriormente, as amostras com CTAB possuem menores tamanhos de nanopartículas de Ag, conseqüentemente, grande área superficial, sendo mais reativas. Portanto, a maior parte da Ag reage e se converte a AgOH ou Ag₂O rapidamente.

Figura 29 – Corrente de pico de oxidação (0,4 V) por número de ciclos. A curva marrom, verde, azul, vermelho, roxo, magenta e ciano representam, respectivamente: Controle, 10 Ag, 30 Ag, CTAB +10 Ag, CTAB +30 Ag, 10 Ag + CTAB e 30 Ag + CTAB.

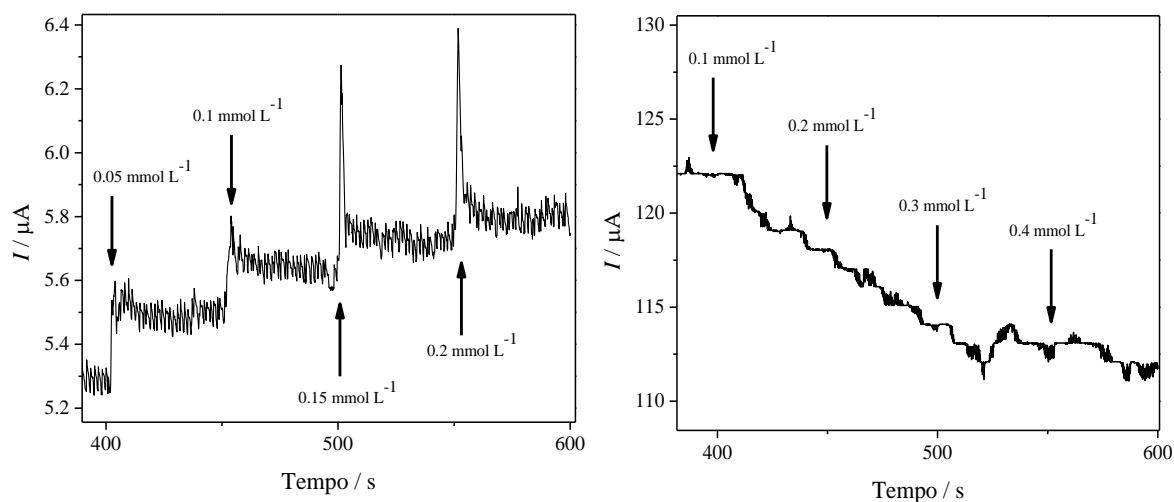


Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, colaboradores FURB, 2021.

Após determinar os parâmetros para a voltametria cíclica, iniciou-se as análises eletroquímicas para sensor de furosemida. A princípio testou-se a potencialidade de sensor utilizando a voltametria cíclica. Após a ciclagem, adicionava-se $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de furosemida e o eletrodo era ciclado novamente. Ao adicionar o analito a corrente aumentava. Entretanto, o incremento de corrente ocorreria devido à instabilidade dos eletrodos, pois mesmo sem adicionar o analito a corrente aumentava. Logo, substituiu-se a voltametria cíclica para sensor pela cronoamperometria, deixando somente a voltametria cíclica como um pré-tratamento.

Na FIGURA 30, consta a comparação entre os cronoamperogramas com adições de furosemida das amostras *10 Ag + CTAB* e *10 Ag*. Está última, sendo a amostra com o maior valor significativo de incremento de corrente na cronoamperometria. Ao comparar as duas amostras, nota-se que *10 Ag* (esquerda) é sensível para furosemida devido aos picos de incremento de corrente, ao contrário da amostra *10 Ag + CTAB*, o qual não apresentou nenhum pico. Logo, supõe-se que o surfactante possa inibir a reação com o analito, impedindo a detecção de furosemida.

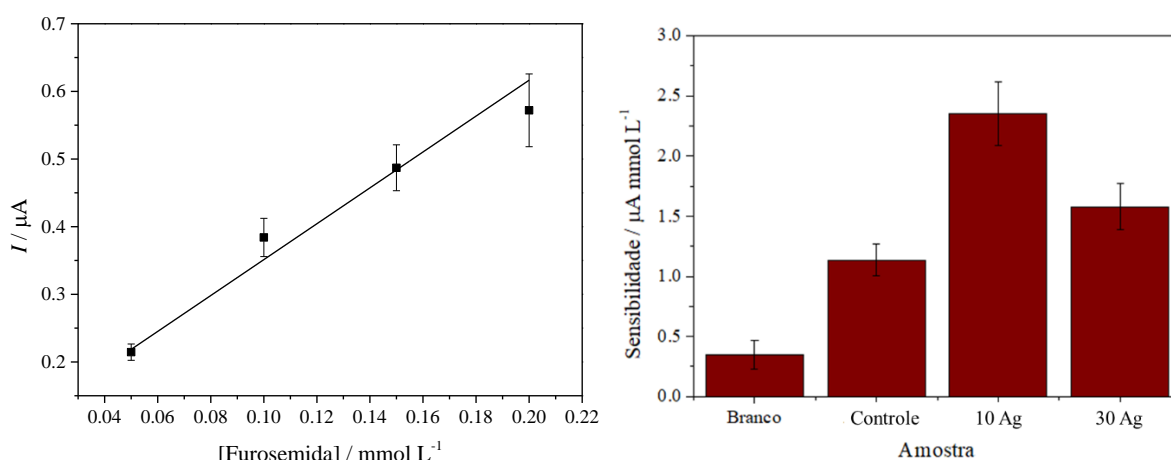
Figura 30 – A esquerda, cronoamperograma da amostra 10 Ag com pré-tratamento de 30 ciclos voltâméticos A direita, cronoamperograma da amostra 10 Ag + CTAB após 32 ciclos voltâméticos.



Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, colaboradores FURB, 2021.

A partir da cronoamperometria construiu-se a curva analítica (FIGURA 31). Foi extraída a corrente anterior e posterior a adição do analito e feito uma subtração entre elas para obter-se o valor do incremento de corrente para cada adição. Este processo foi feito para cada adição de furosemida e então, todos os valores foram somados ao seu incremento de corrente posterior. O desvio padrão de cada incremento de corrente foi obtido através da análise de duplicatas. Com a construção da curva analítica pode-se obter o coeficiente angular da reta que indica a sensibilidade do eletrodo.

Figura 31 – A esquerda, a curva analítica construída do cronoamperograma para a amostra 10 Ag. A direita, a comparação de sensibilidade entre as amostras: branco, Controle, 10 Ag e 30 Ag.



Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, colaboradores FURB, 2021.

Nota-se que a amostra de 10 Ag apresentou a maior sensibilidade entre as quatro amostras. Porém, possui pouca diferença da amostra de 30 Ag ao considerar o desvio padrão. Além disso, repara-se na diferença de sensibilidade das amostras com e sem prata. Devido a todas as amostras possuírem o grafeno em sua composição há o aumento da área superficial, porém com a adição de nanopartículas de Ag o eletrodo se torna mais sensível.

Para calcular o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram utilizadas as seguintes equações:

$$LD = \frac{3 \cdot s}{\alpha} \quad LQ = \frac{10 \cdot s}{\alpha}$$

Onde s = desvio padrão do branco e α = coeficiente angular da reta (*slope*). Para determinar o desvio padrão do branco, foi selecionada a variação de corrente correspondente aos 20 segundos anteriores à primeira adição de furosemida na cela eletroquímica e feito o cálculo estatístico de desvio padrão destes valores, resultando num valor de 0,016 μA . Os valores de sensibilidade, LD e LQ foram de $2,35 \pm 0,26 \mu\text{A} (\text{mmol L}^{-1})^{-1}$ e 0,02 e 0,68 mmol L^{-1} , respectivamente.

Na Tabela 5, encontra-se a resposta eletroquímica para furosemida da amostra de 10 mM Ag em comparação com a literatura. Mesmo com baixa

sensibilidade, repara-se que o LD apresentado neste trabalho é superior a maioria dos trabalhos já publicados.

Tabela 5. Comparação da detecção eletroquímica de furosemida com outros sensores.

Sensor	Faixa de detecção (mol L ⁻¹)	LD (mol L ⁻¹)	Ref.
Eletrodo de ouro modificado com polímeros de impressão molecular	$1,0 \times 10^{-7} - 7,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-8}$	173
Eletrodo de grafite modificado com poly[Ni(Salen)] ^a e nanopartículas de Ni(OH) ₂ /C	$2,5 \times 10^{-10} - 2,7 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-10}$	174
Eletrodo modificado com grafite-poliuretano	$7,5 \times 10^{-7} - 6,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-7}$	175
Eletrodo de nanotubos de carbono parede múltipla-pasta de óleo de parafina	$8,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-7}$	176
Eletrodo carbono-vítreo modificado com Fe ₃ O ₄ -GO ^b -SO ₃ H	$1,5 \times 10^{-7} - 3,4 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$	177
Eletrodo de pasta de carbono modificado com 10 mM Ag	?	$2,0 \times 10^{-5}$	Este trabalho

Eletrólise do monômero N,N'-bis (salicilideno) etilenodiaminoníquel (II)
Óxido de grafite, do inglês: *oxide grafite*.

Fonte: Anna E. Silva e Eduardo G. Cividini Neiva, colaboradores FURB, 2021.

Para aumentar a sensibilidade e, conseqüentemente, o LD das amostras com Ag, foi variado a concentração do eletrólito KOH em 1 e 0,01 mol L⁻¹, entretanto não se obteve um aumento considerável de sensibilidade, sendo mantido a concentração de 0,1 mol L⁻¹ do eletrólito. Outro método analisado para incrementar a sensibilidade foi a variação no potencial de crono (0,2, 0,4 e 0,6 V), porém potenciais menores não aumentaram a sensibilidade, logo utilizou-se 0,8 V.

Com base na avaliação das macroestruturas como sensores eletroquímicos foi possível notar que os materiais 10 Ag e 10 + CTAB possuem potencialidades para este tipo de aplicação. Nesse sentido, trabalhos futuros devem buscar um maior refinamento nas análises eletroquímicas, bem como avaliar outras aplicabilidades do

material como, por exemplo, em capacitores, podendo verificar melhor as diversas aplicabilidades e multifuncionalidades destes nanocompósitos.

6 CONCLUSÕES

O processo de obtenção de macroestruturas porosas baseadas em espécies de grafeno e decoradas com partículas de prata descrito nesse trabalho possibilitou uma metodologia de síntese inovadora, por ser em uma única etapa e ambientalmente amigável, permitindo a produção de diferentes nanocompósitos com propriedades e características diferentes, moldáveis conforme a rota de síntese utilizada.

A macroestrutura formada por óxido de grafeno reduzido forneceu uma excelente condição para a nucleação e crescimento das partículas de prata, principalmente nas bordas das folhas de rGO, devido ao efeito geométrico gerado nessas regiões. Além disso, notou-se que mudanças simples na rota de síntese utilizada para a produção de macroestruturas porosas baseadas em óxido de grafeno, como quantidade e ordem de adição de reagentes, permitiram projetar materiais com características e propriedades desejadas, melhorando seu desempenho em determinadas aplicações, podendo apresentar melhora nas propriedades eletroquímicas.

A formação e as características das partículas de prata, como tamanho e forma, podem ser moduladas de acordo com a rota de síntese utilizada. Por exemplo, a ausência de surfactante CTAB permite que as partículas atuem como elo entre as folhas de rGO, dando origem a uma macroestrutura mais compacta e mais estável termicamente em relação as que possuem CTAB. Já quando o CTAB é adicionado primeiro, ou seja, antes do precursor da prata, as suas moléculas protegem os grupamentos funcionais e recobrem as folhas de GO, impedindo que o metal atue como elo entre essas folhas e diminuindo a estruturação do material, de modo que o surfactante permanece preferencialmente adsorvido nas folhas de GO, e não estando disponível para a passivação das partículas, fazendo com que o tamanho das partículas de prata aumente.

Já quando o CTAB é adicionado por último ele provavelmente permanece em grande quantidade na solução/dispersão, já que ocorre uma diminuição nos sítios de adsorção disponíveis sobre as folhas de GO, já que estes sítios estão sendo ocupados por íons prata. Essa maior distribuição dos íons prata aumenta o número de sítios de nucleação, que juntamente a maior disponibilidade de surfactante, resulta em partículas de tamanho nanométrico, ou seja, nessa rota de síntese o

surfactante atua na passivação das nanopartículas. Desse modo, os melhores parâmetros para a obtenção de uma macroestrutura decorada com nanopartículas de prata são apresentados para o material *10 Ag + CTAB*.

Na avaliação das macroestruturas como sensores eletroquímicos foi possível perceber que o material com mais prata e sem surfactante e o material com menor tamanho de partículas possuem potencialidades para este tipo de aplicação. Desse modo, sugere-se que trabalhos futuros busquem um maior refinamento nas análises eletroquímicas, bem como busquem avaliar as diversas aplicabilidades e multifuncionalidades destes nanocompósitos.

Por último, a rede 3D de espécies de grafeno, que compõe as macroestruturas, oferece uma arquitetura única, criando redes de condução eficientes com máxima utilização de espaços e interfaces, atuando como uma camada condutora para as NPs de prata que decoram a macroestrutura. Tudo isso possibilita a estes materiais uma grande potencialidade para várias aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento.

REFERÊNCIAS

1. SINGH, Virendra et al. Graphene based materials: past, present and future. **Progress in materials science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
2. BALAPANURU, Janardhan et al. A Graphene Oxide–Organic Dye Ionic Complex with DNA-Sensing and Optical-Limiting Properties. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 37, p. 6549-6553, 2010.
3. BEHABTU, Natnael et al. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 406, 2010.
4. LI, Chun; SHI, Gaoquan. Three-dimensional graphene architectures. **Nanoscale**, v. 4, n. 18, p. 5549-5563, 2012.
5. XU, Yuxi; SHI, Gaoquan. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3311-3323, 2011.
6. MACLEOD, J. M.; ROSEI, Federico. Molecular Self-Assembly on Graphene. **Small**, v. 10, n. 6, p. 1038-1049, 2014.
7. SHAO, Jiao-Jing; LV, Wei; YANG, Quan-Hong. Self-assembly of graphene oxide at interfaces. **Advanced Materials**, v. 26, n. 32, p. 5586-5612, 2014.
8. CHEN, Zongping et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. **Nature Materials**, v. 10, n. 6, p. 424, 2011.
9. CHEN, Wufeng; YAN, Lifeng. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. **Nanoscale**, v. 3, n. 8, p. 3132-3137, 2011.
10. WANG, Hou et al. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. **Advances in colloid and interface science**, v. 221, p. 41-59, 2015.
11. GUO, Chun Xian et al. Ionic liquid–graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 9, p. 1237-1240, 2010.
12. YANG, Gwangseok; LEE, Chongmin; KIM, Jihyun. Three-dimensional graphene network-based chemical sensors on paper substrate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 9, p. B160-B163, 2013.
13. LIU, Fei et al. Three-dimensional graphene micropillar based electrochemical sensor for phenol detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 50, p. 387-392, 2013.

14. NG, Shu Rui; GUO, Chun Xian; LI, Chang Ming. Highly Sensitive Nitric Oxide Sensing Using Three-Dimensional Graphene/Ionic Liquid Nanocomposite. **Electroanalysis**, v. 23, n. 2, p. 442-448, 2011.
15. YAVARI, Fazel et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network. **Scientific Reports**, v. 1, p. 166, 2011.
16. HE, Kai et al. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 228, p. 19-28, 2018.
17. JIAO, Tifeng et al. Reduced graphene oxide-based silver nanoparticle-containing composite hydrogel as highly efficient dye catalysts for wastewater treatment. **Scientific Reports**, v. 5, p. 11873, 2015.
18. ZHU, Long et al. High-performance Cu nanoparticles/three-dimensional graphene/Ni foam hybrid for catalytic and sensing applications. **Nanotechnology**, v. 29, n. 14, p. 145703, 2018.
19. WANG, Hou et al. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. **Advances in colloid and interface science**, v. 221, p. 41-59, 2015.
20. LIU, Ren et al. Three-dimensional Ag-tannic acid-graphene as an antibacterial material. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 6332-6339, 2016.
21. SHARMA, Virender K. et al. Magnetic graphene-carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. **Advances in colloid and interface science**, v. 225, p. 229-240, 2015.
22. ZHAN, Beibei et al. A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on silver nanoparticles decorated three-dimensional graphene. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 24, p. 243704, 2014.
23. BELLO, Abdulhakeem et al. Silver nanoparticles decorated on a three-dimensional graphene scaffold for electrochemical applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 1, p. 109-114, 2014.
24. JACOVONE, Raynara MS et al. Antibacterial activity of silver/reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by sustainable process. **Energy, Ecology and Environment**, v. 4, n. 6, p. 318-324, 2019.
25. ALVES, Diego CB et al. Copper nanoparticles stabilized by reduced graphene oxide for CO₂ reduction reaction. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 4, n. 1, p. 2, 2015.

26. FANG, Qile; SHEN, Yi; CHEN, Baoliang. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 753-771, 2015.
27. BORDIN, José Rafael. Distinct self-assembly aggregation patterns of nanorods with decorated ends: A simple model study. **Fluid Phase Equilibria**, v. 499, p. 112251, 2019.
28. MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 73-96, 2017.
29. ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.
30. DIMIEV, Ayrat M. et al. Stage transitions in graphite intercalation compounds: role of the graphite structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 31, p. 19246-19253, 2019.
31. MEHL, Hiany et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
32. KROTO, Harold W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
33. IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.
34. JANG, Bor Z.; ZHAMU, A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 15, p. 5092-5101, 2008.
35. SINGH, Dinesh Pratap et al. Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 86, p. 173-197, 2018.
36. ZENG, Wei et al. Defect-engineered reduced graphene oxide sheets with high electric conductivity and controlled thermal conductivity for soft and flexible wearable thermoelectric generators. **Nano Energy**, v. 54, p. 163-174, 2018.
37. NOVOSELOV, Kostya S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
38. SHU, Haibo et al. Edge structural stability and kinetics of graphene chemical vapor deposition growth. **ACS Nano**, v. 6, n. 4, p. 3243-3250, 2012.

39. LOPES, Laís C. et al. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. *Chemical science*, v. 9, n. 37, p. 7297-7303, 2018.
40. HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
41. DOMINGUES, Sergio Humberto. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. 2013.
42. KIM, Hyunwoo; ABDALA, Ahmed A.; MACOSKO, Christopher W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515-6530, 2010.
43. STANKOVICH, Sasha et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.
44. DREYER, Daniel R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
45. BANHART, Florian; KOTAKOSKI, Jani; KRASHENINNIKOV, Arkady V. Structural defects in graphene. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 26-41, 2010.
46. VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 2016.
47. AMIEVA, Edgar Jimenez-Cervantes et al. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. **Recent Advances in Graphene Research**, v. 1, p. 257-298, 2016.
48. GAO, Yan; TANG, Zhiyong. Design and application of inorganic nanoparticle superstructures: current status and future challenges. **Small**, v. 7, n. 15, p. 2133-2146, 2011.
49. MAUTER, Meagan S.; ELIMELECH, Menachem. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 16, p. 5843-5859, 2008.
50. FANG, Qile; CHEN, Baoliang. Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 23, p. 8941-8951, 2014.
51. YANG, Xiaowei et al. Ordered gelation of chemically converted graphene for next-generation electroconductive hydrogel films. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 32, p. 7325-7328, 2011.

52. QIN, Si-Yong et al. Microstructure-Controllable Graphene Oxide Hydrogel Film Based on a pH-Responsive Graphene Oxide Hydrogel. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 19, p. 2044-2051, 2012.
53. XU, Yuxi et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 4324-4330, 2010.
54. ZHANG, Li; SHI, Gaoquan. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 34, p. 17206-17212, 2011.
55. LV, Wei et al. One-pot self-assembly of three-dimensional graphene macroassemblies with porous core and layered shell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 33, p. 12352-12357, 2011.
56. WANG, Jialiang et al. Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 42, p. 22459-22466, 2012.
57. WU, Yingpeng; ZHU, Jianhua; HUANG, Lu. A review of three-dimensional graphene-based materials: Synthesis and applications to energy conversion/storage and environment. **Carbon**, v. 143, p. 610-640, 2019.
58. LEE, Kyoung G. et al. Sonochemical-assisted synthesis of 3D graphene/nanoparticle foams and their application in supercapacitor. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 422-428, 2015.
59. DE SOUZA, Gustavo Duarte et al. Prata: breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación Química**, v. 24, n. 1, p. 14-16, 2013.
60. ZARBIN, Aldo JG. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.
61. OLIVEIRA, Marcela M. et al. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 429-435, 2005.
62. BANIN, Uri; BEN-SHAHAR, Yuval; VINOKUROV, Kathy. Hybrid semiconductor-metal nanoparticles: from architecture to function. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 97-110, 2013.
63. OLIVEIRA, Marcela M. et al. A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 17063-17069, 2006.
64. HABA, Belgacem. **Microelectronic packages with nanoparticle joining**. U.S. Patent n. 8,580,607, 12 nov. 2013.

65. YANG, Qihao; XU, Qiang; JIANG, Hai-Long. Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 15, p. 4774-4808, 2017.
66. AL-JOHANI, Hind et al. The structure and binding mode of citrate in the stabilization of gold nanoparticles. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 890, 2017.
67. BANACH, Marcin; PULIT-PROCIAK, Jolanta. Proecological method for the preparation of metal nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 1030-1039, 2017.
68. NATSUKI, Jun; NATSUKI, Toshiaki; HASHIMOTO, Yoshio. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. **Int. J. Mater. Sci. Appl**, v. 4, n. 5, p. 325-332, 2015.
69. OLIVEIRA, Marcela Mohallem. Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades. . Tese de doutorado, UFPR. 2005.
70. ZHAO, Pengxiang; LI, Na; ASTRUC, Didier. State of the art in gold nanoparticle synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 3-4, p. 638-665, 2013.
71. PHAM, Long Quoc et al. Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 365, n. 1, p. 103-109, 2012.
72. BRUST, Mathias; KIELY, Christopher J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2-3, p. 175-186, 2002.
73. MARZUN, Galina et al. Adsorption of colloidal platinum nanoparticles to supports: charge transfer and effects of electrostatic and steric interactions. **Langmuir**, v. 30, n. 40, p. 11928-11936, 2014.
74. JANA, Jayasmita et al. Fluorescence enhancement via varied long-chain thiol stabilized gold nanoparticles: A study of far-field effect. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 188, p. 551-560, 2018.
75. LUEDTKE, W. D.; LANDMAN, Uzi. Structure, dynamics, and thermodynamics of passivated gold nanocrystallites and their assemblies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 32, p. 13323-13329, 1996.
76. HE, Baolin et al. Synthesis of size controlled Ag nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 221, n. 1-2, p. 121-126, 2004.

77. HAO, Encai; SCHATZ, George C.; HUPP, Joseph T. Synthesis and optical properties of anisotropic metal nanoparticles. **Journal of Fluorescence**, v. 14, n. 4, p. 331-341, 2004.
78. WILDGOOSE, Gregory G.; BANKS, Craig E.; COMPTON, Richard G. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications. **Small**, v. 2, n. 2, p. 182-193, 2006.
79. ZHAI, Yunpu et al. Soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area. **Carbon**, v. 49, n. 2, p. 545-555, 2011.
80. SEHAYEK, Tali et al. Template synthesis of nanotubes by room-temperature coalescence of metal nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 14, p. 3743-3748, 2005.
81. TANG, Zhihong et al. Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 27, p. 4603-4607, 2010.
82. QUAN, Haocheng et al. Room-temperature synthesis of 3-dimensional Ag-graphene hybrid hydrogel with promising electrochemical properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, n. 11, p. 769-774, 2013.
83. ADHIKARI, Bimalendu; BISWAS, Abhijit; BANERJEE, Arindam. Graphene oxide-based supramolecular hydrogels for making nanohybrid systems with Au nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, n. 2, p. 1460-1469, 2011.
84. MAIYALAGAN, Thandavarayan et al. Electrodeposited Pt on three-dimensional interconnected graphene as a free-standing electrode for fuel cell application. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 12, p. 5286-5290, 2012.
85. DUBEY, Shashi Prabha et al. Synthesis of graphene-carbon sphere hybrid aerogel with silver nanoparticles and its catalytic and adsorption applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 160-167, 2014.
86. REN, Long; HUI, Kwan San; HUI, Kwun Nam. Self-assembled free-standing three-dimensional nickel nanoparticle/graphene aerogel for direct ethanol fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5689-5694, 2013.
87. WU, Tao et al. Three-dimensional graphene-based aerogels prepared by a self-assembly process and its excellent catalytic and absorbing performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 26, p. 7612-7621, 2013.
88. YUAN, Ming et al. Bimetallic PdCu nanoparticle decorated three-dimensional graphene hydrogel for non-enzymatic amperometric glucose sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 707-714, 2014.

89. HU, Chuangang et al. Ternary Pd₂/PtFe networks supported by 3D graphene for efficient and durable electrooxidation of formic acid. **Chemical Communications**, v. 48, n. 97, p. 11865-11867, 2012.
90. HU, Chuangang et al. Newly-Designed Complex Ternary Pt/PdCu Nanoboxes Anchored on Three-Dimensional Graphene Framework for Highly Efficient Ethanol Oxidation. **Advanced Materials**, v. 24, n. 40, p. 5493-5498, 2012.
91. CHEN, Wufeng et al. Self-assembly and embedding of nanoparticles by in situ reduced graphene for preparation of a 3D graphene/nanoparticle aerogel. **Advanced Materials**, v. 23, n. 47, p. 5679-5683, 2011.
92. WEI, Wei et al. 3D graphene foams cross-linked with pre-encapsulated Fe₃O₄ nanospheres for enhanced lithium storage. **Advanced Materials**, v. 25, n. 21, p. 2909-2914, 2013.
93. CHANG, Haixin; WU, Hongkai. Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3483-3507, 2013.
94. LUO, Jingshan et al. Three-dimensional graphene foam supported Fe₃O₄ lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability. **Nano Letters**, v. 13, n. 12, p. 6136-6143, 2013.
95. CONG, Huai-Ping et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. **ACS Nano**, v. 6, n. 3, p. 2693-2703, 2012.
96. CHEN, Liang et al. Bifunctional graphene/ γ -Fe₂O₃ hybrid aerogels with double nanocrystalline networks for enzyme immobilization. **Small**, v. 9, n. 13, p. 2331-2340, 2013.
97. ZHANG, Hui et al. Novel rGO/ α -Fe₂O₃ composite hydrogel: synthesis, characterization and high performance of electromagnetic wave absorption. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 30, p. 8547-8552, 2013.
98. XIAO, Li et al. Self-assembled Fe₂O₃/graphene aerogel with high lithium storage performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 9, p. 3764-3769, 2013.
99. YIN, Huajie et al. Three-dimensional graphene/metal oxide nanoparticle hybrids for high-performance capacitive deionization of saline water. **Advanced Materials**, v. 25, n. 43, p. 6270-6276, 2013.
100. ZHANG, Zheyue et al. One-pot self-assembled three-dimensional TiO₂-graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 6, p. 2227-2233, 2013.

101. NONAKA, Larissa H. et al. Crumpled Graphene Decorated with Manganese Ferrite Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensing and Electrochemical Supercapacitors. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 5, p. 4859-4869, 2020.
102. SRICHAN, Chavis et al. Highly-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)-based chemical sensor using 3D graphene foam decorated with silver nanoparticles as SERS substrate. **Scientific Reports**, v. 6, p. 23733, 2016.
103. PACHECO, Laís Henrique et al. Desenvolvimento de um sistema contendo nanopartículas de ouro dispersas em material graxo e sua aplicação em espectroscopia raman intensificada por superfícies (SERS) para avaliação de moléculas orgânicas sulfuradas. Tese de doutorado, UFAL. 2017.
104. GÓMEZ, Manuel; LAZZARI, Massimo. Reliable and cheap SERS active substrates. **Materials Today**, v. 7, n. 17, p. 358-359, 2014.
105. WANG, Gongkai et al. Annealed graphene sheets decorated with silver nanoparticles for inkjet printing. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 582-589, 2015.
106. LOU, Xianghong et al. Cost-effective three-dimensional graphene/Ag aerogel composite for high-performance sensing. **Electrochimica Acta**, v. 205, p. 70-76, 2016.
107. YAO, Guang et al. Highly sensitive pressure switch sensors and enhanced near ultraviolet photodetectors based on 3D hybrid film of graphene sheets decorated with silver nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. 44, p. 27281-27289, 2017.
108. DENG, Can-Hui et al. Preparation of melamine sponge decorated with silver nanoparticles-modified graphene for water disinfection. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 26-38, 2017.
109. KHAMLICH, S. et al. Rapid microwave-assisted growth of silver nanoparticles on 3D graphene networks for supercapacitor application. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 130-137, 2017.
110. FANG, Rui et al. Preparation of silver/graphene/polymer hybrid microspheres and the study of photocatalytic degradation. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 4, p. 985-990, 2014.
111. HUANG, Jue et al. Silver nanoparticles decorated 3D reduced graphene oxides as hybrid filler for enhancing thermal conductivity of polystyrene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 123, p. 79-85, 2019.
112. SHEN, Yi; FANG, Qile; CHEN, Baoliang. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption,

- transformation, and detection. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 1, p. 67-84, 2014.
113. NOVOSELOV, Konstantin S. et al. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192-200, 2012.
114. LIU, Fei et al. Three-dimensional graphene micropillar based electrochemical sensor for phenol detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 50, p. 387-392, 2013.
115. YANG, Gwangseok; LEE, Chongmin; KIM, Jihyun. Three-dimensional graphene network-based chemical sensors on paper substrate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 9, p. B160-B163, 2013.
116. JUANJUAN, Zhang et al. Synthesis of nitrogen-doped activated graphene aerogel/gold nanoparticles and its application for electrochemical detection of hydroquinone and o-dihydroxybenzene. **Nanoscale**, v. 6, n. 10, p. 5458-5466, 2014.
117. CHEN, Liang et al. 3D porous and redox-active prussian blue-in-graphene aerogels for highly efficient electrochemical detection of H_2O_2 . **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 41, p. 22090-22096, 2012.
118. SI, Peng et al. A hierarchically structured composite of Mn_3O_4 /3D graphene foam for flexible nonenzymatic biosensors. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 1, p. 110-115, 2013.
119. GONÇALVES, Gil AB et al. Three-dimensional graphene oxide: a promising green and sustainable catalyst for oxidation reactions at room temperature. **Chemical Communications**, v. 50, n. 57, p. 7673-7676, 2014.
120. WANG, Dongdong et al. Synthesis and photoluminescence of three-dimensional europium-complexed graphene macroassembly. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 36, p. 5772-5778, 2013.
121. ZHANG, Lianbin et al. Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method. **Nanoscale**, v. 4, n. 22, p. 7038-7045, 2012.
122. QU, Lu-Lu et al. Recyclable three-dimensional Ag nanorod arrays decorated with $Og-C_3N_4$ for highly sensitive SERS sensing of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, p. 120823, 2019.
123. Bordin, J.R. Estudos computacionais sobre a dinâmica e estruturação de fluidos complexos confinados em nanoporos. Tese de doutorado, UFRGS. 2013
124. OLIVIER, Danilo da Silva. Interação entre peptídeos de fusão da dengue e membranas modelo: uma visão experimental e computacional. Tese de doutorado, USP. 2016.

125. ALLEN, Michael P.; TILDESLEY, Dominic J. Computer simulation of liquids. **Oxford university press**, 2017.
126. WIENER, Norbert. Differential-Space. **Journal of Mathematics and Physics**, v. 2, n. 1-4, p. 131-174, 1923.
127. DOTY, David. Theory of algorithmic self-assembly. **Communications of the ACM**, v. 55, n. 12, p. 78-88, 2012.
128. MAI, Yiyong; EISENBERG, Adi. Self-assembly of block copolymers. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 18, p. 5969-5985, 2012.
129. ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and surface forces, Thirdth edn. 2011.
130. FONG, Celesta; LE, Tu; DRUMMOND, Calum J. Lyotropic liquid crystal engineering—ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 3, p. 1297-1322, 2012.
131. BATES, Frank S.; FREDRICKSON, G. H. Block copolymers-designer soft materials. **Physics Today**, v. 52, 2000.
132. ALEXANDRIDIS, Paschalis; LINDMAN, Bjoern. Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications. Elsevier, 2000.
133. ZHANG, Lifeng; EISENBERG, Adi. Multiple morphologies of " crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers. **Science**, v. 268, n. 5218, p. 1728-1731, 1995.
134. ZHANG, Lifeng; YU, Kui; EISENBERG, Adi. Ion-induced morphological changes in "crew-cut" aggregates of amphiphilic block copolymers. **Science**, v. 272, n. 5269, p. 1777-1779, 1996.
135. GE, Zhishen; LIU, Shiyong. Supramolecular self-assembly of nonlinear amphiphilic and double hydrophilic block copolymers in aqueous solutions. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 18, p. 1523-1532, 2009.
136. LODGE, T. L. et al. Strategies for controlling intra-and intermicellar packing in block copolymer solutions: illustrating the flexibility of the self-assembly toolbox. **Faraday Discussions**, v. 128, p. 1-12; discussion 87-101, 2005.
137. LI, Zhen et al. Tuning the self-assembly of surfactants by the confinement of carbon nanotube arrays: a cornucopia of lamellar phase variants. **Nanoscale**, v. 7, n. 14, p. 6069-6074, 2015.
138. YU, Bin et al. Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 13, p. 138306, 2006.

139. HUANG, Jian-Hua; LI, Xue-Zhong. Self-assembly of double hydrophilic block copolymer–nanoparticle mixtures within nanotubes. **Soft Matter**, v. 8, n. 21, p. 5881-5887, 2012.
140. ATKIN, R. et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 103, n. 3, p. 219-304, 2003.
141. XU, Zhijun; YANG, Xiaoning; YANG, Zhen. On the mechanism of surfactant adsorption on solid surfaces: free-energy investigations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 44, p. 13802-13811, 2008.
142. SCHNIEPP, Hannes C. et al. Orientational order of molecular assemblies on rough surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 38, p. 14902-14906, 2008.
143. SUTTIPONG, Manaswee; GRADY, Brian P.; STRIOLO, Alberto. Self-assembled surfactants on patterned surfaces: confinement and cooperative effects on aggregate morphology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 31, p. 16388-16398, 2014.
144. SUTTIPONG, Manaswee; GRADY, Brian P.; STRIOLO, Alberto. Surfactants adsorption on crossing stripes and steps. **Soft Matter**, v. 13, n. 4, p. 862-874, 2017.
145. Leão, M.B. Síntese, caracterização e toxicidade de nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno visando aplicação como adsorventes de poluentes emergentes de sistemas aquosos. Dissertação de mestrado, UNIPAMPA. 2020.
146. MATOS, Carolina F.; ROSA, P.C.C. ; BORDIN, J. R. . Processo de obtenção de macroestruturas porosas de grafeno e partículas de prata. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200180. Instituição de registro: **INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Depósito: 03/09/2020
147. Matos, C.F.d. Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades. Tese de doutorado, UFPR. 2015.
148. ILLA-TUSET, Sílvia; MALASPINA, David C.; FARAUDO, Jordi. Coarse-grained molecular dynamics simulation of the interface behaviour and self-assembly of CTAB cationic surfactants. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 41, p. 26422-26430, 2018.
149. MARRINK, Siewert J.; TIELEMAN, D. Peter. Perspective on the Martini model. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 16, p. 6801-6822, 2013.

150. LIU, Shuyan; WU, Dan; YANG, Xiaoning. Coarse-grained molecular simulation of self-assembly nanostructures of CTAB on nanoscale graphene. **Molecular Simulation**, v. 42, n. 1, p. 31-38, 2016.
151. ARNAREZ, Clément et al. Dry Martini, a coarse-grained force field for lipid membrane simulations with implicit solvent. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 11, n. 1, p. 260-275, 2015.
152. TITOV, Alexey V.; KRÁL, Petr; PEARSON, Ryan. Sandwiched graphene– membrane superstructures. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 229-234, 2010.
153. PARK, Sungjin; RUOFF, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217, 2009.
154. WANG, Zhen et al. CTAB-assisted synthesis of single-layer MoS₂–graphene composites as anode materials of Li-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 6, p. 2202-2210, 2013.
155. LIU, Lei et al. Facile synthesis of monodispersed silver nanoparticles on graphene oxide sheets with enhanced antibacterial activity. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 1418-1423, 2011.
156. JYOTI, Kumari; BAUNTHIYAL, Mamta; SINGH, Ajeet. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 217-227, 2016.
157. MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.
158. MUZYKA, Roksana et al. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1050, 2018.
159. WU, Jiang-Bin et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 5, p. 1822-1873, 2018.
160. FERRARI, Andrea C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
161. ZHANG, Zhong; LIN, Mengshi. Fast loading of PEG–SH on CTAB-protected gold nanorods. **RSC Advances**, v. 4, n. 34, p. 17760-17767, 2014.
162. NOVOSELOV, Kostya S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.

163. CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda; SU, Dang Sheng. Nanocarbons: opening new possibilities for nano-engineered novel catalysts and catalytic electrodes. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 18, n. 4, p. 149-163, 2014.
164. SZABÓ, Tamás; BERKESI, Ottó; DÉKÁNY, Imre. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3186-3189, 2005.
165. FERNÁNDEZ-MERINO, María Jesús et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, 2010.
166. KVITEK, Libor et al. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 15, p. 5825-5834, 2008.
167. FAN, Lei; GUO, Rong. Growth of dendritic silver crystals in CTAB/SDBS mixed-surfactant solutions. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 7, p. 2150-2156, 2008.
168. GOLDSTEIN, Joseph I. et al. Backscattered electrons. In: Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. **Springer**, New York, NY, 2018. p. 15-28.
169. NAIR, Archana S.; SOORAJ, M. P. Molecular imprinted polymer-wrapped AgNPs-decorated acid-functionalized graphene oxide as a potent electrochemical sensor for ibuprofen. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 8, p. 3700-3711, 2020.
170. KUMAR, Sachin et al. Multifunctional biodegradable polymer nanocomposite incorporating graphene-silver hybrid for biomedical applications. **Materials & Design**, v. 108, p. 319-332, 2016.
171. MURRAY, Christopher B.; KAGAN, a CR; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual review of materials science**, v. 30, n. 1, p. 545-610, 2000.
172. SAFAVI, Afsaneh; TOHIDI, Maryam. Silver paste nanocomposite electrode as a new metallic electrode for amperometric determination of hydrazine. **Analytical Methods**, v. 4, n. 8, p. 2233-2241, 2012.
173. KOR, Kamalodin; ZAREI, Kobra. Development and characterization of an electrochemical sensor for furosemide detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer. **Talanta**, v. 146, p. 181-187, 2016.
174. MARTINS, Thiago S. et al. An electrochemical furosemide sensor based on pencil graphite surface modified with polymer film Ni-salen and Ni

- (OH) 2/C nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 276, p. 378-387, 2018.
175. SEMAAN, F. S. et al. A Graphite-Polyurethane Composite Electrode for the Analysis of Furosemide. **Electroanalysis**, v. 20, n. 21, p. 2287-2293, 2008.
176. MALODE, S. J. et al. Voltammetric oxidation and determination of loop diuretic furosemide at a multi-walled carbon nanotubes paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 95-101, 2012.
177. HASANZADEH, M. et al. A new mechanistic approach to elucidate furosemide electrooxidation on magnetic nanoparticles loaded on graphene oxide modified glassy carbon electrode. **RSC Advances**, v. 4, n. 13, p. 6580-6590, 2014.