



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**Desenvolvimento de um nanocompósito de cobre-óxido de
cobre (I) intercalado entre folhas de óxido de grafeno**

Discente: Maysa Candido Marques

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elena Leyva González

Coorientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

ITAJUBÁ – MG

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**Desenvolvimento de um nanocompósito de cobre-óxido de
cobre (I) intercalado entre folhas de óxido de grafeno**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UNIFEI/UNIFAL-MG, como requisito para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Discente: Maysa Candido Marques

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elena Leyva González

Coorientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

ITAJUBÁ – MG

2024

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha mãe, *Maria*, à minha irmã, *Gleicimara*, e ao meu saudoso pai, *Benedito*. Amo vocês, família.

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por me permitir concluir mais essa etapa em minha vida.

À minha mãe, *Maria Marques Nogueira Candido*, que esteve comigo durante toda essa caminhada e por todos os esforços realizados para que eu pudesse me dedicar exclusivamente à pesquisa.

À minha irmã, *Gleicimara Aparecida Candido Marques*, por todo suporte emocional.

Ao meu pai, *Benedito Candido (in memoriam)*, por todos os ensinamentos enquanto pude desfrutar de sua companhia.

À *Francine Sindy*, por ser minha amiga nesse período tão conturbado e difícil.

Ao meu colega, *Cleython Silvestre*, por tornar os dias no laboratório mais leves e divertidos.

À minha segunda mãe, *Ana Candida*, por todos os conselhos e ajuda quando mais precisava de apoio.

À *Daiana Aparecida Vilas Boas*, que me permitiu ser sua coorientadora em sua monografia de graduação, experiência da qual saí com muitos aprendizados.

Ao meu querido colega de pós-graduação, *João Paulo Martins Mansano Rosa*, por sempre se colocar à disposição para sanar minhas dúvidas, sejam elas de cunho acadêmico ou burocrático.

À minha querida amiga *Rayanne Villarinho*, por todas as dicas compartilhadas e ser minha fonte de inspiração na carreira acadêmica. Ray, você é parte essencial nessa jornada!

As queridas, Profa. Dra. *Alessandra Rodrigues* e Profa. Dra. *Ana Carolina Sales Oliveira*, que me acompanharam no fim da minha graduação e se tornaram exemplo de profissional para mim.

À Dra. *Maria Fernanda Xavier Pinto Medeiros*, por toda paciência para comigo no início da minha pesquisa, quando eu chegava no laboratório ansiosa e com medo do que estava

por vir.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. *Adhimar Flávio Oliveira*, por sanar minhas dúvidas e sempre estar disposto a ajudar.

À minha orientadora, Profa. Dra. *Maria Elena Leyva González*, sempre dedicada e atenciosa, por ser um exemplo de força, persistência, perseverança e fé. Por ter aceitado me orientar e cumprir tal missão com muita dedicação e compreensão.

Aos professores, Dr. *Alex da Silva Sirqueira* e Dr. *Estácio Tavares Wandeley Neto*, por aceitarem o convite e compor a minha banca avaliadora.

Ao Laboratório de Alta Tensão Manuel Luís Barreira Martinez (LAT-EFEI) pela acolhida e por sempre disponibilizar os recursos necessários para o desenvolvimento da minha pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

“Je suis de ceux qui pensent que la science est d’une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien: il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l’impressionnent comme des contes de fées.”

Marie Curie

RESUMO

A utilização de rotas alternativas na obtenção de derivados funcionais do grafeno se faz necessária visto que os métodos tradicionais, como Brodie, Staudenmaier e Hummers, utilizam de agentes oxidantes extremamente fortes. Neste estudo, um nanocompósito, utilizando óxido de grafeno (OG), cobre metálico (Cu^0) e óxido de cobre (I) (Cu_2O) foi desenvolvido por meio de síntese eletroquímica. Inicialmente, o OG foi preparado por esfoliação eletroquímica do grafite (Gr) em uma solução eletrolítica contendo 40 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 M, variando a tensão de +3 V a +7 V durante 20 minutos. Em seguida, o nanocompósito OG/Cu- Cu_2O foi preparado em três proporções diferentes por eletrossíntese, mantendo-se a corrente constante em 50 mA durante uma hora, utilizando o método galvanostático. Durante a eletrossíntese, íons cúpricos (Cu^{2+}) foram reduzidos a nanopartículas (NPs) de cobre e óxido de cobre (I) (NPsCu- Cu_2O), estabilizadas em uma dispersão aquosa de OG. As NPs, o OG e os nanocompósitos (NCs) foram caracterizados por diversas técnicas, incluindo espectroscopia UV-vis, FTIR, Espectroscopia Raman, TGA, DRX e MEV. Os resultados confirmaram que o OG é obtido com rendimento de 72 % e bom nível de oxidação, porém o TGA revelou impurezas no material final. Os NCs foram obtidos com êxito e, o DRX mostrou que um baixo teor de OG dificulta a oxidação do Cu^0 .

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Óxido de cobre (I); Nanopartículas; Nanocompósito

ABSTRACT

Using alternative routes to obtain functional graphene derivatives is imperative, as traditional methods such as Brodie, Staudenmaier, and Hummers employ highly potent oxidizing agents. In this study, a nanocomposite comprising graphene oxide (GO), metallic copper (Cu^0), and copper (I) oxide (Cu_2O) was developed through electrochemical synthesis. Initially, GO was prepared via electrochemical exfoliation of graphite (Gr) in a 0.5 M sulfuric acid (H_2SO_4) electrolyte solution, with the voltage ranging from +3 V to +7 V over 20 minutes. Subsequently, the GO/Cu- Cu_2O nanocomposite was synthesized in three different ratios via electrosynthesis, maintaining a constant current of 50 mA for one hour using the galvanostatic method. During electrosynthesis, cupric ions (Cu^{2+}) were reduced to copper and copper (I) oxide (Cu- Cu_2O) nanoparticles (NPs), stabilized in an aqueous dispersion of GO. The NPs, GO, and nanocomposites (NCs) underwent characterization using various techniques, including UV-vis spectroscopy, FTIR, Raman spectroscopy, TGA, XRD, and SEM. The results confirmed a 72% yield of GO with a good oxidation level, although TGA revealed impurities in the final material. The successful synthesis of NCs was achieved, and XRD analysis indicated that a low GO content hinders the oxidation of Cu^0 .

Keywords: Graphene oxide; Copper (I) oxide; Nanoparticles; Nanocomposite

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 1. Apresentação Pôster/Painel no XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XXIV SIBEE);** Brasil, Porto Alegre, 2023. (Simpósio). ELETROSSÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO E COBRE COMO ADITIVO DISSIPADOR DE CALOR.
- 2. Apresentação Pôster/Painel no 17º Congresso Brasileiro de Polímeros (64º CBPol);** Brasil, Joinville, 2023. (Congresso). GRAPHENE OXIDE/COPPER, COPPER OXIDE AS HEAT CONDUCTIVE ADDITIVES FOR ENGINE OIL, PAINTS & POLYMERS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura hexagonal “favo de mel” do grafeno.....	4
Figura 2. Processo de obtenção do óxido de grafeno via esfoliação do grafite.....	6
Figura 3. Estrutura do OG proposta pelo modelo de Lerf-Klinowski.....	7
Figura 4. Célula eletrolítica.....	10
Figura 5. Obtenção (a) das NPsCu-Cu ₂ O e (b) dos NCs.....	12
Figura 6. (a) Eletrólise da água; (b) Esfoliação do OG; (c) OG de alta e baixa densidade de empilhamento.....	14
Figura 7. Espectro UV-vis OG.....	17
Figura 8. Espectros UV-vis NPsCu-Cu ₂ O e NCs.....	18
Figura 9. Espectro FTIR OG.....	19
Figura 10. Espectros FTIR NCs.....	20
Figura 11. Espectro Raman NPsCu-Cu ₂ O.....	21
Figura 12. Espectro Raman OG.....	22
Figura 13(a). Espectro Raman NC 10OG90Cu.....	23
Figura 13(b). Espectro Raman NC 30OG70Cu.....	24
Figura 13(c). Espectro Raman NC 60OG40Cu.....	24
Figura 14. Curvas TG e DTG OG.....	25
Figura 15. Curvas TG e DTG NPsCu-Cu ₂ O e NCs.....	26
Figura 16. Difratoograma NPsCu-Cu ₂ O.....	28
Figura 17. Difratoograma OG.....	30
Figura 18(a). Difratoograma NC 10OG90Cu.....	32
Figura 18(b). Difratoograma NC 30OG70Cu.....	32
Figura 18(c). Difratoograma NC 60OG40Cu.....	33
Figura 19. Micrografias NPsCu-Cu ₂ O.....	34
Figura 20. Micrografias OG.....	34
Figura 21(a). Micrografias NC 10OG90Cu.....	35
Figura 21(b). Micrografias NC 30OG70Cu.....	35
Figura 21(c). Micrografias NC 60OG40Cu.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporções dos nanocompósitos.....	11
Tabela 2. Síntese do OG por esfoliação eletroquímica do Gr.....	15
Tabela 3. Massa dos NCs obtidos.....	16
Tabela 4. Parâmetros usados e tamanho do cristalito de cobre.....	29
Tabela 5. Parâmetros usados e tamanho do cristalito de Cu ₂ O.....	29
Tabela 6. Área dos picos.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2D	Bidimensional
2θ	Ângulo de varredura
3D	Tridimensional
A	Ampère
Å	Angstrom
Ag	Prata
Banda D	Banda diamantóide
Banda G	Banda grafítica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEQ-IFQ	Central Analítica de Estudos em Química
CT	Condutividade térmica
Cu^0	Cobre metálico
Cu^{2+}	Íons cúpricos
Cu_2O	Óxido de cobre (I)
CuO	Óxido de cobre (II)
Curva DTG	Curva termogravimétrica derivada
Curva TG	Curva termogravimétrica
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre pentahidratado
D	Diâmetro da partícula
d	Distância interplanar
DRX	Difratometria de raios X
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
Gr	Grafite
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
HNO_3	Ácido nítrico
IF	Instituto de Física
KBr	Brometo de potássio
KClO_3	Clorato de potássio
kHz	kiloHertz
KMnO_4	Permanganato de potássio
Kv	Kilovolts
LAT-EFEI	Laboratório de Alta Tensão Manuel Luís Barreira Martinez
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
M	Molar
mA	Miliampère
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N_2	Gás nitrogênio

NCs	Nanocompósitos
NPs	Nanopartículas
NPsCu	Nanopartículas de cobre
NPsCu-Cu ₂ O	Nanopartículas de cobre e óxido de cobre (I)
NPsCu-Cu ₂ O	Nanopartículas de óxido de cobre (I)
O ₂	Gás oxigênio
OG	Óxido de grafeno
OGr	Óxido de grafite
Platina	Pt
r-OG	Óxido de grafeno reduzido
rpm	Rotações por minuto
SO ₄ ²⁻	Íons sulfato
TGA	Análise termogravimétrica
UnB	Universidade de Brasília
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas
UNIFEI	Universidade Federal de Itajuba
UV-vis	Ultravioleta visível
V	Volts
W/mK	Watt por metro por kelvin

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
EPÍGRAFE.....	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1. Grafeno	4
3.2. Óxido de grafeno	7
3.3. Esfoliação eletroquímica do grafite	7
3.4. Nanopartículas de cobre.....	8
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	10
4.1. Esfoliação eletroquímica do grafite	10
4.2. Obtenção das NPsCu-Cu ₂ O e dos NCs.....	11
4.3. Caracterização.....	12
4.3.1. Espectroscopia no ultravioleta visível	12
4.3.2. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier	12
4.3.3. Espectroscopia Raman.....	13
4.3.4. Análise termogravimétrica	13
4.3.5. Difratomia de raios X.....	13
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura	13

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
5.1. Esfoliação eletroquímica do grafite	14
5.2. Obtenção das NPsCu-Cu ₂ O e dos NCs.....	15
5.3. Caracterização.....	16
5.3.1. Espectroscopia no ultravioleta visível	16
5.3.2. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier	19
5.3.3. Espectroscopia Raman.....	21
5.3.4. Análise termogravimétrica	24
5.3.5. Difratomia de raios X.....	27
5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura	33
6. CONCLUSÕES.....	37
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

O óxido de grafeno é um material que apresenta notáveis propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas que o tornam aplicável em diversas áreas. Porém, sua obtenção em grande escala ainda é um desafio, sendo uma boa alternativa para aplicação industrial, a esfoliação do grafite que pode ser realizada tanto quimicamente quanto eletroquimicamente (Pereira, N. G. A. *et al.*, 2023). A abordagem química é a mais amplamente utilizada para dispersar o grafeno a partir do grafite, mas é ambientalmente complexa e envolve três etapas. Inicialmente, o grafite passa por oxidação química usando agentes oxidantes (KMnO_4 e KClO_3) e agentes intercalantes (H_2SO_4 , HNO_3 e H_3PO_4). Esta etapa introduz grupos funcionais oxigenados (álcoois, epóxi, cetonas e ácidos carboxílicos) na estrutura de rede hexagonal do grafite (Dimiev, 2016). Na segunda etapa, o óxido de grafite é esfoliado a OG aumentando a pressão entre folhas de grafeno bidimensionais. Finalmente, na terceira etapa, o OG é reduzido termicamente ou quimicamente para formar óxido de grafeno reduzido (r-OG). Por outro lado, a rota eletroquímica simplifica o processo, combinando a intercalação e a oxidação do grafite e esfoliação final para obter OG em uma única etapa, com a segunda etapa envolvendo a redução final de OG para r-OG.

A esfoliação eletroquímica do grafite pode ser alcançada usando o método anódico (potencial positivo) ou catódico (potencial negativo). Durante a esfoliação anódica, ânions do eletrólito e ânions hidroxila da eletrólise da água alcançam o eletrodo de grafite positivo e atuam como intercalantes (Pereira, E. L. *et al.*, 2023). A difusão desses ânions intercalantes através do grafite ajuda a expandir as camadas de grafite e permite a fixação de grupos hidroxila neste. O efeito oxidante mais forte do oxigênio produzido durante a eletrólise da água anódica aumenta ainda mais a funcionalização do grafite com grupos epóxi, cetonas e ácidos carboxílicos. Portanto, a esfoliação eletroquímica ocorre devido à presença simultânea de ânions intercalantes, grupos funcionais ligados ao plano de grafite basal e a força gerada pelos gases liberados durante o processo de eletrólise da água (Liu *et al.*, 2019).

O OG obtido através da esfoliação eletroquímica exibe uma baixa concentração de grupos funcionais de oxigênio ligados ao plano de grafite basal. Isso dificulta a separação entre as folhas de grafeno, desafiando assim a esfoliação eletroquímica do grafite. Além disso, o menor grau de oxidação diminui a natureza hidrofílica do OG, conseqüentemente reduzindo sua solubilidade em água e solventes orgânicos. Portanto, é crucial empregar uma concentração mais alta de eletrólito ácido e uma alta densidade de corrente para alcançar uma esfoliação

eletroquímica bem-sucedida do grafite (Biranje *et al.*, 2023).

O óxido de grafeno demonstra propriedades melhoradas e aplicações em sua forma reduzida, exibindo uma alta área superficial específica teórica e condutividade eletrônica (Smith *et al.*, 2019). Essas propriedades são de extrema importância para utilizar o grafeno como material de eletrodo na fabricação de capacitores eletroquímicos para baterias recarregáveis (Pereira, E. L. *et al.* 2023).

No entanto, o r-OG tende a apresentar maior tendência a empilhar devido às interações de Van der Waals entre as folhas de OG (Zhang *et al.*, 2012). Este empilhamento dificulta a utilização eficaz do grafeno como eletrodo capacitivo. Para resolver este problema, várias estratégias estão sendo exploradas, como a incorporação de espaçadores entre as folhas usando materiais de carbono, empregando moléculas intercaladas (funcionalizadas ou não), criando bolas de papel de OG amassadas a partir de folhas planas de OG e introduzindo poros nas folhas de grafeno.

Dentre as suas propriedades o OG possui boa condutividade térmica, o que permite o desenvolvimento de aditivos dissipadores de calor e é fundamental para aprimorar o desempenho térmico dos materiais empregados em aplicações eletroeletrônicas (Simpson *et al.*, 2019; Morishita; Matsushita, 2021). Com o crescimento da miniaturização na indústria eletrônica, a quantidade de calor gerado por unidade de volume nos dispositivos aumentou significativamente. Portanto, é imprescindível o desenvolvimento de materiais que possibilitem uma dissipação eficiente do calor.

Entre os metais, a prata (Ag) apresenta o maior valor de condutividade térmica (CT). Entretanto, as NPsCu têm-se destacado por apresentarem valores de CT apenas 6 % inferior que a da Ag além do baixo custo de produção. No entanto, a CT é uma propriedade anisotrópica e, no caso do cobre, seus valores diferem pouco. Assim, o objetivo é empregar diferentes matrizes para a dispersão do cobre, como o grafite, óxido de grafeno e grafeno, visando melhorar a anisotropia da CT do metal em questão.

Os compósitos de grafeno/Cu despertam grande interesse devido aos significativos valores de CT anisotrópica do grafeno, que variam de 4000-5000 W/mK no plano e 5-20 W/mK através dele (Nazeer *et al.*, 2019; Jagannadham, 2012). Contudo, devido ao custo elevado, a complexidade no processo de síntese do grafeno e a dificuldade na remoção completa de grupos funcionais, a utilização do OG como uma alternativa tem sido objeto de estudo. A presente pesquisa teve como objetivo obter o óxido de grafeno via esfoliação eletroquímica e nanocompósitos OG/Cu-Cu₂O.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi desenvolver e caracterizar um nanocompósito de NPs_{Cu}-Cu₂O intercaladas entre folhas de OG.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos, deste trabalho, são:

- Realizar a esfoliação eletroquímica do Gr;
- Sintetizar as NPs_{Cu}-Cu₂O em dispersão aquosa de OG;
- Caracterizar o OG, as NPs_{Cu}-Cu₂O e os NCs, utilizando técnicas de espectroscopia, térmica, morfológica e estrutural.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo é apresentado a revisão bibliográfica acerca dos tópicos necessários para compreensão do desenvolvimento desta pesquisa. Inicia-se com uma visão geral sobre o grafeno, seguido da explicação mais aprofundada sobre o OG e o método de obtenção via esfoliação eletroquímica, finalizando com uma discussão sobre as nanopartículas de cobre (NPsCu).

3.1. Grafeno

Isolado pela primeira vez em 2004 pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov por meio da técnica, a qual ficou conhecida como “método da fita adesiva”, o grafeno é um material bidimensional (2D) constituído por uma camada monoatômica de carbono. É um material extremamente fino com arranjo atômico altamente organizado em uma estrutura cristalina hexagonal de átomos de carbono hibridizados sp^2 (trigonal) (Novoselov *et al.*, 2004), com um elétron livre por átomo de carbono em cada orbital p . Cada átomo de carbono se liga a outros três átomos de carbono por meio destes orbitais hibridizados com uma distância de ligação de 0,142 nm (Phiri; Gane; Maloney, 2017). A estrutura hexagonal em forma de favo de mel do grafeno pode ser vista na Fig. 1.

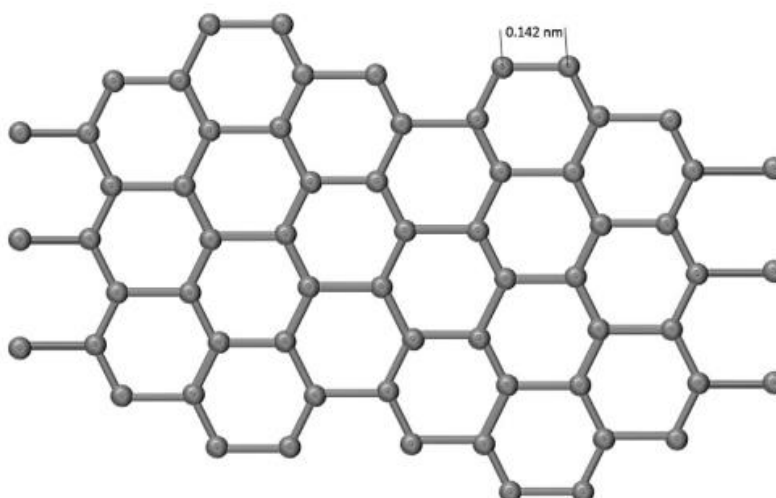


Figura 1. Estrutura hexagonal “favo de mel” do grafeno

Fonte: Adaptado de (Phiri; Gane; Maloney, 2017)

O termo grafeno por muitas vezes é utilizado de forma mais ampla, abrangendo não só o material original, formado pela monocamada de carbono, mas também a uma família de materiais constituídos por mais de uma folha de grafeno empilhada de forma organizada (Mehl *et al.*, 2014). Visto que o grafeno pode ser obtido a partir do grafite, uma matéria-prima abundante e de baixo custo, a esfoliação deste pode ser considerada como potencial para aplicação da obtenção do grafeno em larga escala (Ciesielski; Samorì, 2014). O grafeno apresenta excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Devido aos fatores citados, este material vem sendo objeto de estudo para diversas aplicações (Geim; Novoselov, 2007).

Estudos mostram que a condutividade térmica do grafeno é considerada alta, o que o caracteriza como um bom material para aplicações de interface térmica (Mingo; Broido, 2005). O mecanismo para a CT do grafeno é dado majoritariamente pelo transporte dos fônons, ou seja, condução difusiva em temperaturas mais altas e condução balística em temperaturas mais baixas (Zhu *et al.*, 2010). Visto que a densidade de portadores de carga do grafeno não dopado é baixa, a CT via mobilidade eletrônica é insignificante (Yu *et al.*, 2005). A CT para o grafeno “isolado” à temperatura ambiente é na faixa de 2600 a 5300 W/mK (Chen *et al.*, 2011; Balandin, 2011). Em contrapartida, em substratos, o grafeno apresenta CT em torno de 370 a 600 W/mK (Seol *et al.*, 2010) que, apesar de ser menor que para o grafeno “isolado”, ainda assim é maior que o valor apresentado para muitos metais, em especial o cobre, chegando a ser dez vezes maior (Kim; Park; Marzari, 2016; Phiri; Gane; Maloney, 2017). Esses valores dependem dos defeitos apresentados pelo grafeno como a dispersão de borda (Nika *et al.*, 2009), dopagem isotópica (Jiang *et al.*, 2010), e impurezas no produto (Pettes *et al.*, 2011) responsáveis pela dispersão e localização de fônons. Diante disso, os altos valores de CT apresentados pelo grafeno, o tornam um material em potencial na fabricação de sensores térmicos, dissipadores de calor e compostos com excelente condutividade térmica (Phiri; Gane; Maloney, 2017).

Entretanto, com relação à reatividade da superfície, o grafeno necessita da inserção de grupos funcionais e/ou oxigenados tais como carboxila, hidroxila, epóxi, dentre outros (Xu *et al.*, 2013; Kamata *et al.*, 2003). Nesse sentido, tem-se o óxido de grafeno, o qual é um derivado funcional do grafeno e pode ser obtido por meio da esfoliação eletroquímica do grafite (Dikin *et al.*, 2007). O grafite, por sua vez, é um material tridimensional (3D) e tem como unidade básica em sua estrutura folhas de grafeno empilhadas uma em cima da outra separadas por uma distância de 3,37 Å.

O uso do grafeno “puro” tem sido desafiador devido ao elevado custo e a dificuldade de sua síntese principalmente pela técnica *bottom-up*, a qual consiste na manipulação de átomos de carbono “de baixo para cima” (Zhu *et al.*, 2010), sua baixa solubilidade (Niyogi *et al.*, 2006) e facilidade de aglomerar em solução devido às interações de *Van der Waals* (Kuilla *et al.*, 2010). Como alternativa, tem-se o uso de compostos derivados do grafeno como o OG, com propriedades semelhantes ao grafeno “puro” e que pode ser sintetizado a partir do grafite, pela técnica *top-down* “de cima para baixo” a qual consiste na separação das camadas empilhadas de grafite por esfoliação.

Dessa forma, um método para a obtenção do OG consiste na oxidação do grafite, obtendo-se primeiramente o óxido de grafite (OGr), que consiste em várias camadas empilhadas de OG. Portanto, se faz necessária a sua esfoliação obtendo assim o OG como demonstrado na Fig. 2. A adição desses grupos funcionais confere ao OG uma boa dispersibilidade em água, além de possuir uma grande área de superfície específica, amplo potencial químico e elevada estabilidade química (Kim *et al.*, 2010; Agarwal; Zetterlund, 2021).

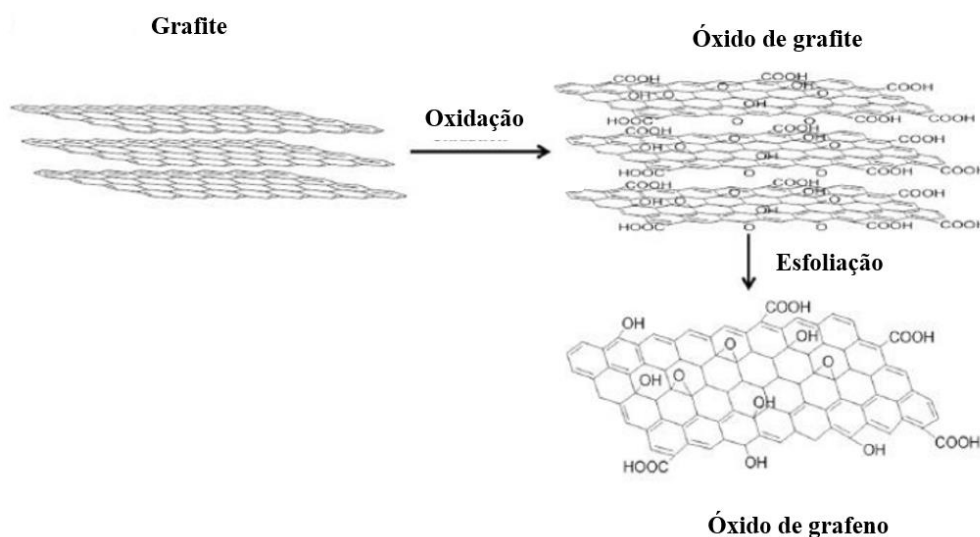


Figura 2. Processo de obtenção do óxido de grafeno via esfoliação do grafite

Os métodos de obtenção do grafeno podem ocorrer por duas vias: *bottom-up*, a qual consiste na manipulação de átomos simples de carbono; ou a *top-down*, que é a separação das camadas empilhadas de grafite, a qual pode ser por esfoliação mecânica ou química (Camargos; Semmer; Silva, 2017). No que diz respeito ao processo de esfoliação química, o grafite é oxidado por agentes oxidantes fortes como ácidos, permanganatos e cloratos, onde íons são

intercalados à estrutura do grafite aumentando a distância interplanar. Após, o produto obtido é levado para esfoliação, com auxílio de ultrassom, de forma a separar as camadas de grafite (Hummers; Offeman, 1958).

3.2. Óxido de grafeno

Como exposto na seção 3.1, a diferença do grafeno para o seu óxido consiste na presença de grupos oxigenados ligados às camadas de grafeno. As técnicas de obtenção do OG a partir da esfoliação do OGr resumem-se basicamente em métodos térmicos e mecânicos. Os métodos de Brodie, Staudenmaier e Hummers (Huang *et al.*, 2020) são os principais métodos de oxidação do grafite e utilizam de ácidos fortes e oxidantes. O grau de oxidação e a qualidade do OG obtido depende do método utilizado, das condições do meio reacional e das propriedades do grafite utilizado como matéria prima (Korkmaz; Kariper, 2020).

O modelo que melhor representa a estrutura do OG foi proposto por Lerf-Klinowski (Park; Ruoff, 2009) e descreve o OG como “ilhas” aromáticas separadas entre si por regiões alifáticas contendo grupamentos epóxis e hidroxilas além de ligações duplas. As folhas empilhadas de OG apresentam espaçamento entre si de cerca de 10 Å (Kim; Abdala; Macosko, 2010). A Fig. 3 traz a estrutura química do óxido de grafeno conforme descrito pelo modelo de Lerf-Klinowski.

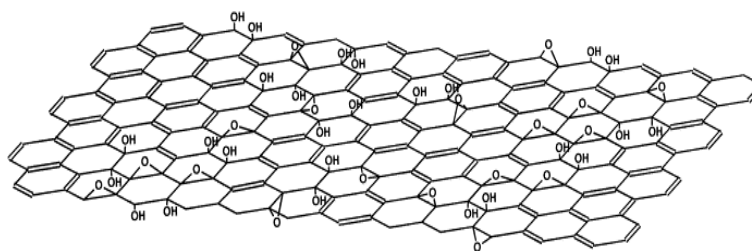


Figura 3. Estrutura do OG proposta pelo modelo de Lerf-Klinowski

Fonte: Adaptado de (He *et al.*, 1998)

3.3. Esfoliação eletroquímica do grafite

Materiais carbonáceos têm sido amplamente utilizados como eletrodos em processos eletroquímicos (Banks *et al.*, 2005; Zhang; Zhao, 2009). Desde que o grafeno foi isolado pela primeira vez por esfoliação mecânica, estudos têm sido realizados para esfoliar eletroquimicamente o grafite natural (Abdelkader *et al.*, 2015; Ambrosi *et al.*, 2014; Qiu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2013; Parvez *et al.*, 2014). Ao contrário do método de Hummers, que utiliza

agentes oxidantes agressivos e em altas concentrações, a esfoliação eletroquímica utiliza a condutividade elétrica do grafite para intercalar íons carregados. Outra vantagem, também, é a possibilidade de produção em massa do grafeno e seus derivados, como no caso do OG, visto que se trata de uma técnica de baixo custo (Su *et al.*, 2011). Entretanto, uma desvantagem apresentada por esse método, é a necessidade da aplicação de tensão de forma contínua no eletrodo, que pode ser problemático em algum momento. Ainda, como a esfoliação não ocorre apenas na superfície do eletrodo, mas sim em toda a sua espessura, é comum obter camadas espessas de grafite no produto esfoliado quanto maior for a área do eletrodo em contato com o eletrólito (Phiri; Gane; Maloney, 2017).

Diante do amplo potencial que o OG apresenta em diversas áreas de aplicação e suas propriedades singulares, como excelente estabilidade química, grande área de superfície específica e boa dispersibilidade em água, tanto o OG quanto os compósitos contendo OG oferecem características significativas para o desenvolvimento de aditivos destinados à dissipação de calor em máquinas elétricas, como será apresentado nos resultados desta dissertação de mestrado.

3.4. Nanopartículas de cobre

Nanopartículas metálicas (NPs) com dimensões inferiores a 100 nm têm recebido muita atenção da comunidade científica e da indústria devido às suas propriedades químicas e físicas únicas, atribuídas ao seu tamanho relativamente pequeno e à alta relação entre área superficial e volume. Por exemplo, estudos demonstraram que as NPs têm de 7 a 50 vezes menos efeito tóxico para células mamíferas que suas formas iônicas correspondentes (Chatterjee *et al.*, 2014). Entre as NPs, as nanopartículas de cobre (NPsCu) têm recebido considerável atenção devido à sua capacidade antibacteriana, alta atividade catalítica e seletividade, além de exercer condutividade elétrica e térmica. Além disso, as NPsCu têm baixo custo de produção em comparação com metais de precisão, como a Ag, enquanto sua condutividade é apenas 6 % menor que a da Ag (Abbasi-Kesbi; Rashid; Astinchap, 2018).

Devido à excelente condutividade elétrica, as NPsCu podem ser usadas para criar pastas condutoras destinadas à formação de condutores de filme espesso, como eletrodos ou padrões condutores em placas de circuito impresso, circuitos integrados híbridos e metalização de capacitores cerâmicos multicamadas nas indústrias eletrônicas (Murthy *et al.*, 2018). Estudos demonstraram que NPsCu exibem um amplo espectro de atividade antimicrobiana contra diferentes espécies de microrganismos (Jayarambabu *et al.*, 2020). Ainda, no sentido de

aumentar a condutividade térmica, estudos mostram que a dispersão de 0,3 % em volume das NPsCu de diâmetro médio <10 nm aumentam em até 40 % a condutividade térmica do etilenoglicol (Eastman *et al.*, 2001).

Em resumo, pode-se concluir que as NPsCu apresentam uma ampla gama de potenciais aplicações em diversos campos, como agentes antibioincrustantes, dispositivos eletrônicos, sensores ópticos, catalisadores, conversão de energia solar/fotovoltaica e resfriamento de sistemas industriais.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados, bem como as caracterizações realizadas.

4.1 Esfoliação eletroquímica do grafite

O OG foi preparado por esfoliação eletroquímica do Gr usando um método anódico. Blocos de Gr 4390 6B, KOH-NOOR HARDTMUTH, com densidade igual a $2,45 \text{ g/cm}^3$ e dimensões de $7,0 \times 0,6 \times 0,6 \text{ cm}$ de comprimento, largura e altura respectivamente, foram utilizados como ânodo e cátodo da célula eletrolítica, a qual consistia em um béquer contendo o eletrólito e os eletrodos, apresentado na Fig. 4. A distância de separação mantida entre eles foi de aproximadamente 1,5 cm. Os eletrodos foram imersos em 40 mL da solução eletrolítica de H_2SO_4 98 %, Neon, na concentração de 0,5 M. A esfoliação ocorreu aplicando uma tensão de corrente contínua de +3 V por 10 min, utilizando uma fonte de corrente Instrutherm, mod. FA-3005 digital de 1 canal, tensão até 32 V, corrente até 5 A. Em seguida, a tensão foi aumentada para +5 V por 5 min e, posteriormente, aumentada para +7 V por mais 5 min.



Figura 4. Célula eletrolítica

Fonte: Autor

O produto da esfoliação, uma mistura de OG e OGr, foi mantido em banho ultrassônico em cuba ultrassônica Cristófoli, frequência ultrassônica de 42 kHz, por seis horas de forma a aumentar a eficiência da esfoliação do OGr para OG. Por fim, foi realizada a filtração simples

da solução de OG e lavada com água destilada até $\text{pH} = 7$. O produto foi seco em estufa Venticell, mod. LSISB2V/VC 55, por 24 horas com circulação de ar forçada a uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e assim obteve-se o pó do OG.

4.2 Obtenção das NPsCu-Cu₂O e dos NCs

Para a obtenção dos NCs, foram preparadas misturas de OG e sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Ecibra, em três diferentes proporções de OG mantendo-se constante a massa do Cu^0 em $0,0500\text{ g}$. Os NCs foram nomeados de acordo com a quantidade de OG e Cu^0 , em porcentagem peso, presente na mistura. As proporções seguiram os valores apresentados na Tab. 1.

Tabela 1. Proporções dos nanocompósitos

AMOSTRA	% OG	% Cu^0	m_{OG} (g)	$m_{\text{OG} + \text{Cu}^0}$ (g)
NPsCu-Cu ₂ O	0	100	0,0000	0,0500
NC 10OG90Cu	10	90	0,0055	0,0556
NC 30OG70Cu	30	70	0,0214	0,0714
NC 60OG40Cu	60	40	0,0750	0,1250

Fonte: Autor

A síntese das NPsCu-Cu₂O sem a presença de OG foi feita para caracterizar o produto obtido para meios de comparação dos NCs e do OG puro. A obtenção das NPsCu-Cu₂O foi realizada pelo método galvanostático (técnica empregada em eletroquímica para controlar a taxa de corrente elétrica que flui através de um sistema eletroquímico durante uma reação), à corrente constante de 50 mA , durante 1 hora a temperatura ambiente. Nesta etapa, foram utilizados eletrodos de platina (Pt) como ânodo e cátodo. Este último, onde as NPsCu-Cu₂O se depositaram pela redução dos íons Cu^{2+} , ver Fig. 5(a).

A obtenção dos NCs se deu de forma semelhante, com a adição do OG em proporções distintas. Neste caso, as NPsCu-Cu₂O se depositaram pela redução dos íons Cu^{2+} , estabilizadas pelas folhas de OG dispersas em meio aquoso sob agitação de 900 rpm em agitador IKA, mod. Color Squid, ver Fig. 5(b). A eletrólise foi realizada usando uma fonte de corrente Instrutherm, mod. FA-3005 digital de 1 canal, tensão até 32 V , corrente até 5 A , mantendo a corrente constante em 50 mA durante uma hora. Por fim, foi realizada a filtração simples da solução e lavada com água destilada até $\text{pH} = 7$. O produto foi seco em estufa Venticell, mod.

LSISB2V/VC 55, por 24 horas com circulação de ar forçada a uma temperatura de 100 °C e assim obteve-se os NCs em forma de pó.

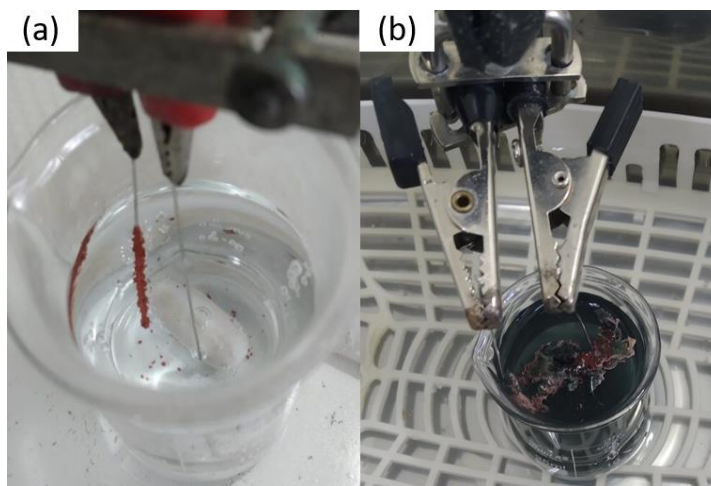


Figura 5. Obtenção (a) das NPsCu-Cu₂O e (b) dos NCs

Fonte: Autor

4.3. Caracterização

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Alta Tensão (LAT-EFEI), na Central Analítica do Centro de Estudos em Química (CEQ-IFQ) e no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), todos pertencentes à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). A espectroscopia Raman foi realizada no Instituto de Física (IF) da Universidade de Brasília (UnB).

4.3.1. Espectroscopia no ultravioleta visível

Um espectrofotômetro UV-vis Varian, mod. Cary 50 Bio, foi utilizado na caracterização das NPsCu-Cu₂O, da dispersão aquosa de OG e dos NCs. As análises foram realizadas em cubetas de quartzo com 10 mm de largura e capacidade de 3,5 mL. Os espectros foram coletados na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

4.3.2. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier

Um espectrômetro Shimadzu, mod. IRTracer-100, foi utilizado na caracterização do OG e dos NCs. Para as análises realizadas em temperatura ambiente, as amostras foram preparadas

utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). Quantidades bem pequenas das amostras na forma de pó foram maceradas em almofariz de ágata com KBr e posteriormente pressionadas formando uma pastilha. Como branco foi utilizado uma pastilha contendo somente KBr. Os espectros foram obtidos no modo de absorbância e escaneado com 30 varreduras a uma resolução de 8 cm^{-1} , de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.3.3. Espectroscopia Raman

Um espectrômetro Horiba Scientific, mod. LabRAM HR Evolution, com laser verde, $\lambda = 532\text{ nm}$, como fonte de excitação foi utilizado para colher os espectros das amostras na forma de pó. Para analisar o nível de oxidação das amostras, a região escolhida no espectro é referente as bandas diamantoide (D) e grafítica (G).

4.3.4. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas de todas as amostras foram obtidas por meio de um analisador TGA-50 Shimadzu, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min , em uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C sob atmosfera de gás nitrogênio (N_2) a 25 mL/min . Foi utilizado aproximadamente 5 mg de cada amostra.

4.3.5. Difractometria de raios X

Um difratômetro de raios X, Malvern Panalytical, mod. X'Pert PRO, fonte de radiação, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,54\text{ \AA}$, operando a 40 Kv , com corrente de 40 mA e monocromador de grafite, foi utilizado para coletar os difratogramas a temperatura ambiente, 25 °C , das amostras em formato de pó. O ângulo de varredura (2θ) utilizado foi de 5° a 90° com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2,0\text{ s/passos}$.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

Um microscópio eletrônico Zeiss, mod. Eva MA 15, operando a 20 kV , foi utilizado para obter as micrografias. As amostras na forma de pó foram fixadas em fita de carbono dupla face e não foi recoberta com ouro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da síntese do OG, das NPsCu-Cu₂O e a obtenção dos NCs, bem como as caracterizações destes.

5.1. Esfoliação eletroquímica do grafite

Foi observado o surgimento de bolhas no início do processo de esfoliação, referente a eletrólise da água, demonstrado na Fig. 6(a). Conforme a tensão aplicada era aumentada, houve a formação de uma espuma, também na superfície da solução, referente ao OG de baixa densidade de empilhamento enquanto no fundo do béquer, o produto depositado refere-se ao OG de alta densidade de empilhamento ou ainda, partículas de grafite as quais não foram esfoliadas, conforme demonstrado nas Fig. 6(b) e Fig. 6(c), respectivamente.

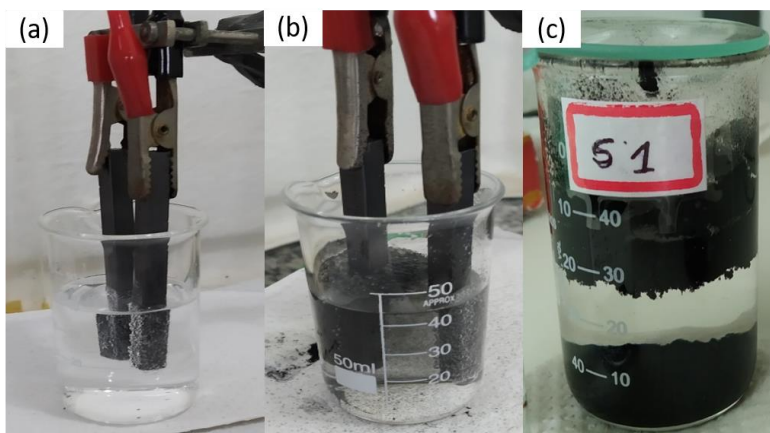
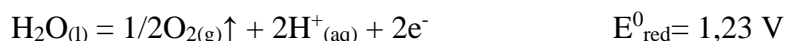


Figura 6. (a) Eletrólise da água; (b) Esfoliação do OG e (c) OG de alta e baixa densidade de empilhamento

Fonte: Autor

A oxidação do Gr e a esfoliação eletroquímica à OG, com a conseqüente separação das camadas bidimensionais acontece simultaneamente. Durante a eletrólise do H₂SO₄ 0,5 M, em meio aquoso, a reação que acontece no ânodo é representada pela seguinte meia equação:



O oxigênio liberado reage quimicamente com o carbono *sp*² do grafite. O carbono sofre hibridização passando a *sp*³, formando grupos na camada do grafite tais como: epóxi, álcool e ácido carboxílico. Este processo é conhecido como oxidação do grafite. A formação destes grupos impõe uma separação entre as camadas bidimensionais, diminuindo a força

intermolecular das ligações π , além de íons sulfato (SO_4^{2-}) presentes no ânodo que se intercalam entre as camadas de grafite.

A ação conjunta dos seguintes fatores: (a) separação das camadas pela presença de grupos funcionais; (b) intercalação de íons SO_4^{2-} e (c) pressão de $\text{O}_{2(g)}$ que continua sendo liberado no ânodo; impõe uma separação entre as camadas bidimensionais provocando a esfoliação. É importante o controle da cinética de esfoliação visto que, caso ocorra de forma rápida, provoca a queda de partículas finas de grafite sem que estas tenham sido oxidadas de forma eficiente. A reação química de oxidação é necessária para o êxito no processo de esfoliação pois o objetivo é a obtenção do óxido de grafeno.

A Tab. 2 apresenta os dados referentes a massa de OG obtida após a esfoliação eletroquímica do Gr seguida do banho ultrassônico, lavagem e secagem.

Tabela 2. Síntese do OG por esfoliação eletroquímica do Gr

Síntese	1	2	3	4	5	6	7	8
m_{OG} (g)	0,1803	0,1256	0,0989	0,0814	0,1026	0,1706	0,1808	0,1732
Média	$0,1392 \pm 0,0415$							

Fonte: Autor

O rendimento do OG obtido foi determinado pela Eq. 1.

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{m_{OG}}{(m_i - m_f)} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, m_{OG} é a massa total média do óxido de grafeno obtido e $(m_i - m_f)$ é a massa de grafite gasto sendo: m_i a massa do cátodo e m_f a massa do ânodo. O rendimento médio obtido foi de 72 %.

5.2. Obtenção das NPsCu-Cu₂O e dos NCs

A massa dos NCs obtida na síntese é apresentada na Tab. 3. Comparando o valor da massa dos NCs com a massa de OG e Cu^0 utilizadas em cada síntese, ver Tab. 1, observa-se que a massa dos NCs é muito maior que as quantidades de OG e Cu^0 adicionadas. Este resultado sugere a formação de Cu_2O .

Tabela 3. Massa dos NCs obtidos

AMOSTRA	% OG	% Cu ⁰	m _{OG + Cu⁰} (g)	m _{OG/Cu-Cu₂O} (g)
NPsCu-Cu ₂ O	0	100	0,0500	0,1625
NC 10OG90Cu	10	90	0,0556	0,4900
NC 30OG70Cu	30	70	0,0714	0,5050
NC 60OG40Cu	60	40	0,1250	0,5573

Fonte: Autor

5.3. Caracterização

5.3.1. Espectroscopia no ultravioleta visível

O estudo de UV-vis foi realizado com o objetivo de conferir a oxidação do grafeno e confirmar a síntese das NPsCu, pela observação da banda de ressonância de plasmon de superfície.

As duas transições eletrônicas comumente assinaladas no espectro UV-vis de óxido de grafeno são as transições de alta energia $\pi \rightarrow \pi^*$, em torno de 230 nm e, de baixa energia $n \rightarrow \pi^*$, em torno de 300 nm. Segundo a literatura, quando o óxido de grafeno é reduzido, isto significa que os grupos oxidados são reduzidos e o carbono sp^3 oxidado, passa a sp^2 reduzido e o perfil do espectro UV-vis muda. A banda $\pi \rightarrow \pi^*$ se desloca para um maior comprimento de onda ~ 270 nm e a banda $n \rightarrow \pi^* \sim 300$ nm é difícil de ser observada no espectro (Rabchinskii *et al.*, 2016).

Na Fig. 7, é apresentado o espectro do UV-vis da amostra de OG entre os comprimentos de onda de 200 nm e 800 nm. O perfil do espectro obtido parece mais com o relatado para o óxido de grafeno reduzido. Já que se observa a banda da transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C=C, característica dos anéis aromáticos, da estrutura bidimensional do grafeno em 265 nm. Portanto, o espectro UV-vis mostra que a oxidação do OG não é alta como a observada no OG obtido por via química (Nguyen; Tang; Shim, 2013).

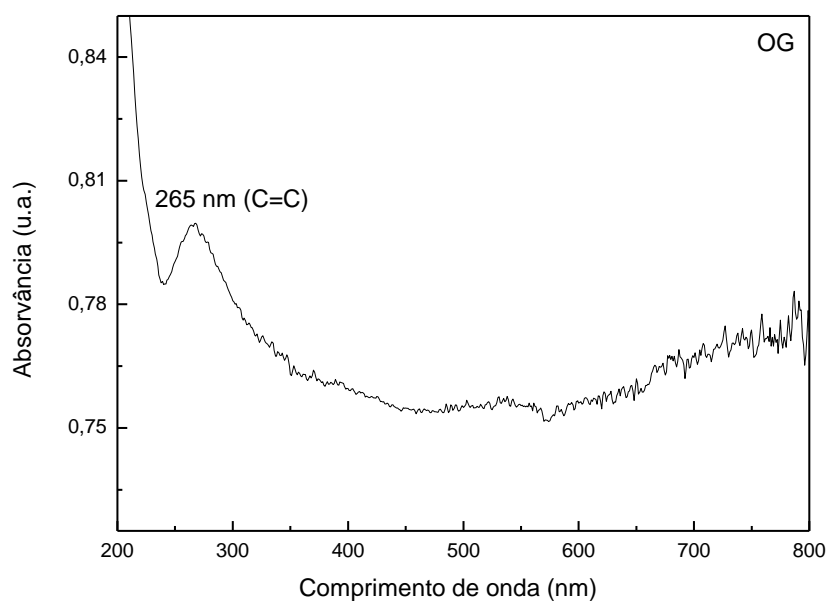


Figura 7. Espectro UV-vis OG

Fonte: Autor

A Fig 8 mostra o espectro UV-vis das NPsCu-Cu₂O e dos NCs estudados. No espectro UV-vis das NPsCu-Cu₂O, não se observa a banda de ressonância de plasmon de superfície das NPsCu, conforme o esperado. Observa-se uma banda larga, a qual é atribuída à sobreposição entre a banda de ressonância plasmônica da nanopartícula e a transição interbandas. A transição interbanda é aceita como a transição eletrônica da banda do orbital *3d* para o orbital *4s* (Wang *et al.*, 2005). A banda larga, iniciando em 400 nm é característica das nanopartículas de cobre (I) (NPsCu₂O) (Cheng *et al.*, 2016).

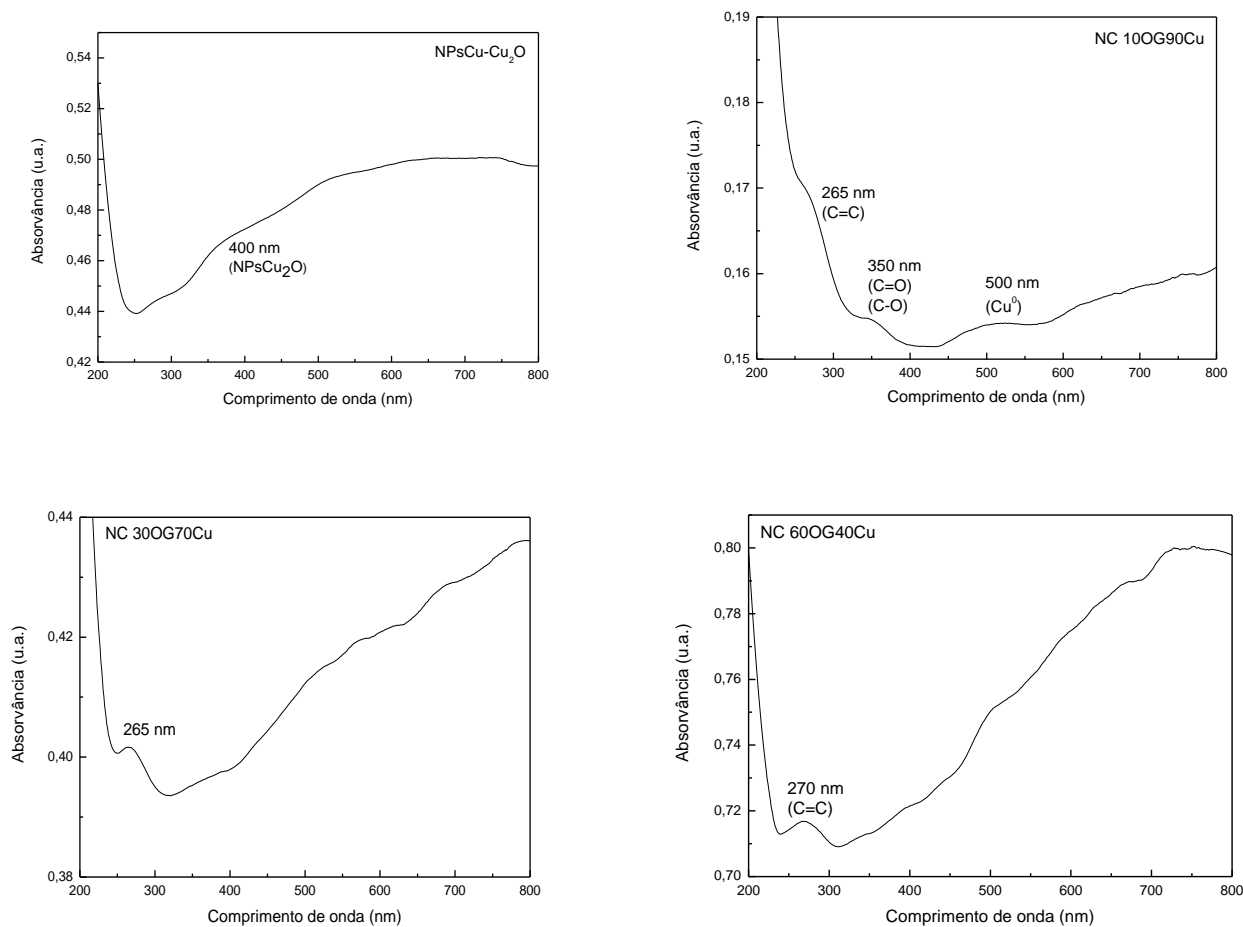


Figura 8. Espectros UV-vis NPsCu-Cu₂O e NCs

Fonte: Autor

No NCs com menor teor de OG, amostra NC 10OG90Cu, se distinguem com maior nitidez, as bandas de transição eletrônica do OG, a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ ~ 265 nm e a banda $n \rightarrow \pi^*$ ~ 350nm, relativa a C=C e C=O ou C-O, respectivamente (Phiri; Gane; Maloney, 2017). A banda em torno de 500 nm pode ser atribuída à banda de ressonância de plasmon de superfície do Cu⁰ (Lemus *et al.*, 2024).

Na amostra NC 30OG70Cu, o perfil do espectro UV-vis apresenta o comportamento que tinha sido observado separadamente para o OG e as NPsCu-Cu₂O. Primeiramente, se observa a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ ~ 265 nm relativa ao OG, seguida do comportamento óptico das NPsCu-Cu₂O. Um comportamento semelhante é observado na amostra NC 60OG40Cu, com a diferença que nesta, a banda de transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do C=C do OG se desloca a maior comprimento de onda, o que sugere uma diminuição de energia, dada pela estabilização da banda π^* , na presença das NPsCu-Cu₂O.

5.3.2. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier

Análise feita para caracterizar estruturalmente o produto da esfoliação eletroquímica do Gr e dos NCs. Essa caracterização não foi realizada para as NPsCu-Cu₂O dado que as ligações dos metais não vibram na faixa do FTIR.

A Fig. 9 mostra o espectro FTIR do OG, as bandas de vibração em 1734 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ e 1074 cm⁻¹ correspondem as vibrações das ligações C=O, C=C e C-O, respectivamente (Jibrael; Mohammed, 2016; Al-Tamimi; Farid; Chyad, 2018). Este resultado confirma a oxidação do grafite.

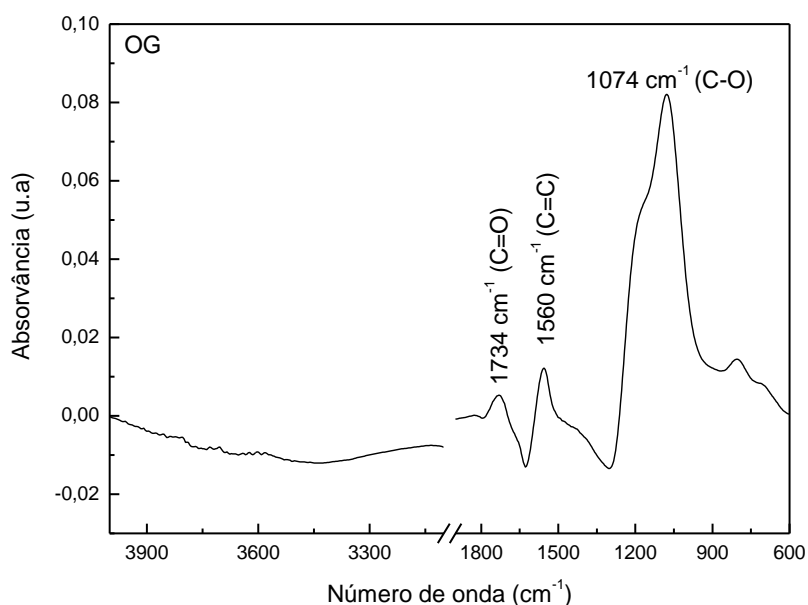


Figura 9. Espectro FTIR OG

Fonte: Autor

A Fig. 10 mostra o espectro FTIR dos NCs. Observa-se que, na amostra com maior teor de NPsCu-Cu₂O, as bandas de vibração não são bem definidas. Porém, observa-se uma banda intensa em 622 cm⁻¹, que é atribuída à vibração da ligação Cu-O. Na amostra NC 30OG70Cu, a banda de vibração Cu-O se observa em 660 nm (Varughese; Kaur; Singh, 2020). Quando se aumenta a concentração de OG, se fazem significativas as vibrações das ligações do OG, observando-se também a banda de vibração O-H em 3491 cm⁻¹ (Manivel *et al.*, 2013).

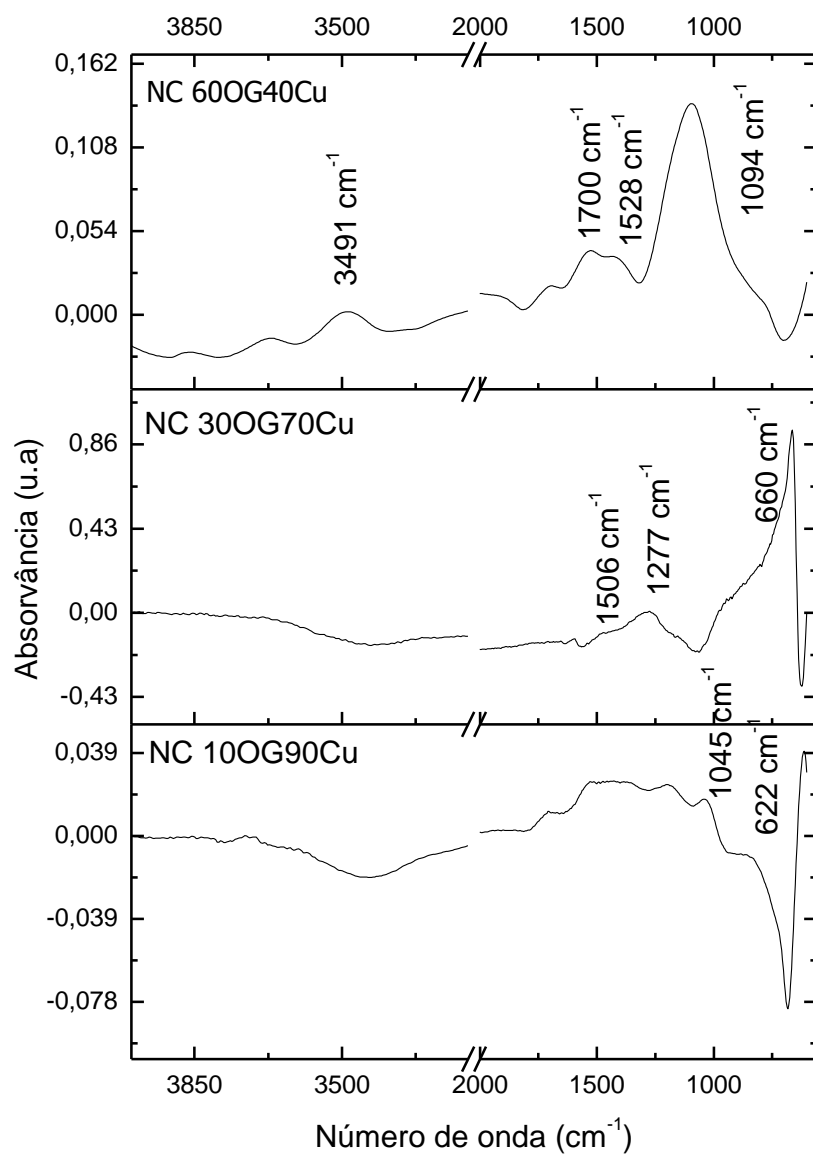


Figura 10. Espectros FTIR NCs

Fonte: Autor

5.3.3. Espectroscopia Raman

A Fig. 11 mostra o espectro Raman das NPsCu-Cu₂O. Os 5 picos observados (110, 150, 220, 410 e 620 cm⁻¹) correspondem aos reportados na literatura para o Cu₂O com defeitos cristalinos (He *et al.*, 2016).

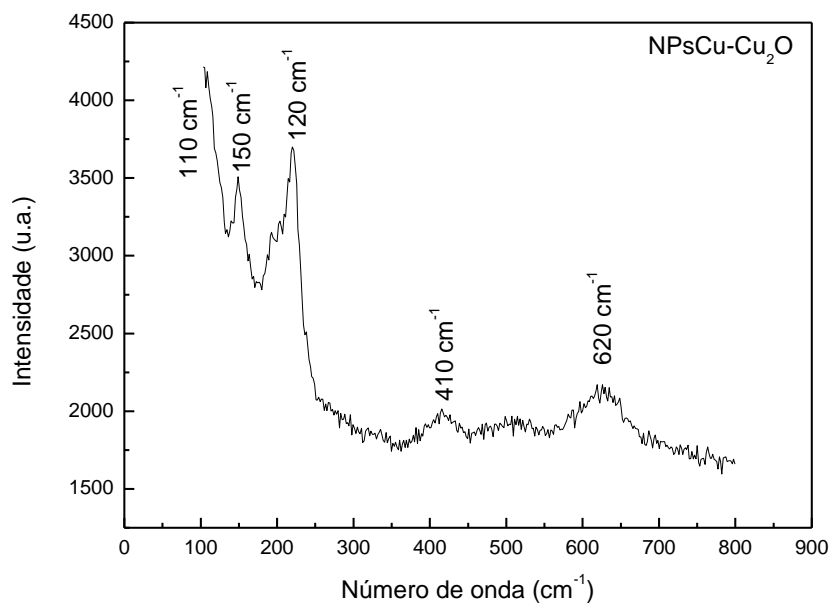


Figura 11. Espectro Raman NPsCu-Cu₂O

Fonte: Autor

A Fig 12 mostra o espectro Raman da amostra de OG. Na região entre 400 cm⁻¹ e 2200 cm⁻¹, distinguem-se duas bandas características do OG, a banda diamantóide (D) em 1351 cm⁻¹ e a banda gráfrica (G) em 1600 cm⁻¹. Segundo a literatura, a banda D é devido aos defeitos da camada bidimensional de anéis aromáticos, devido à presença de carbono com hibridação *sp*³. A banda G está relacionada com o carbono com hibridação *sp*² (ligação C=C) (Kong; Tang, 2023).

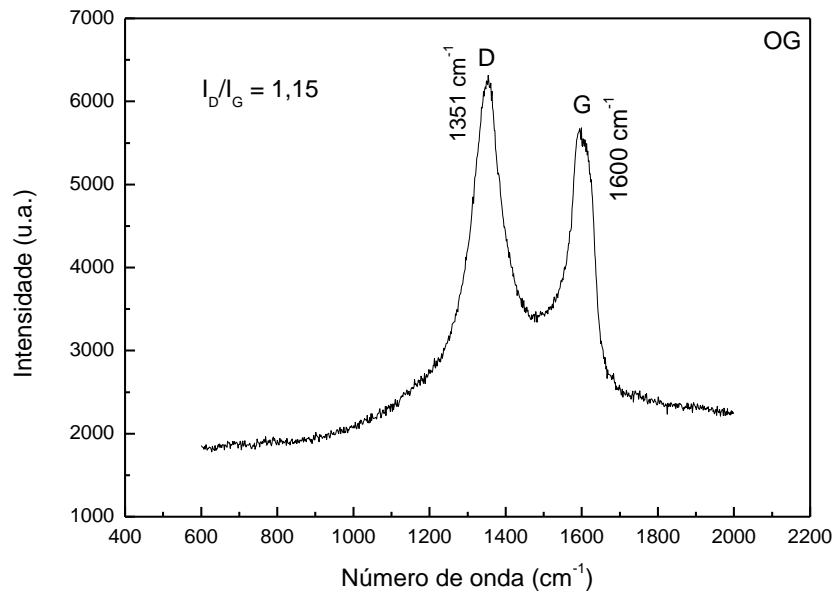


Figura 12. Espectro Raman OG

Fonte: Autor

A reação de oxidação na camada bidimensional de anéis aromáticos (estrutura gráfica), aumenta a concentração de defeitos, carbonos sp^3 , o que leva ao aumento na intensidade da banda D. Portanto, a razão entre as bandas I_D/I_G aumenta. A literatura descreve o seguinte aumento de razão de intensidade I_D/I_G : 0,32; 1,01 e 1,12 quando a estrutura passa de grafite para óxido de grafite e por fim, para óxido de grafeno, respectivamente (Hayes *et al.*, 2014). O valor de I_D/I_G para o OG encontrado neste trabalho é de 1,15, confirmando a síntese do óxido de grafeno.

As Fig. 13(a), Fig. 13(b) e Fig. 13(c), apresentam o espectro Raman dos nanocompósitos NC 10OG90Cu, NC 30OG70Cu e NC 60OG40Cu.

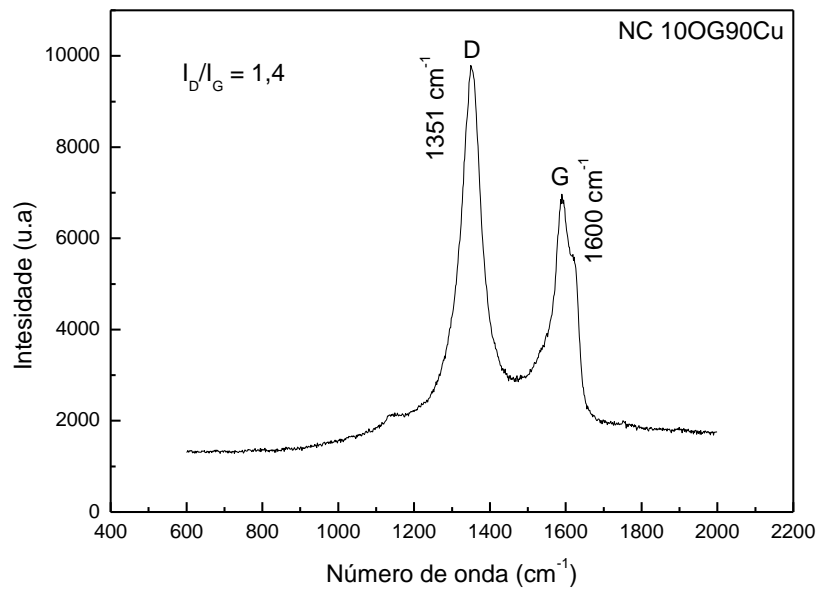


Figura 13(a). Espectro Raman NC 10OG90Cu

Fonte: Autor

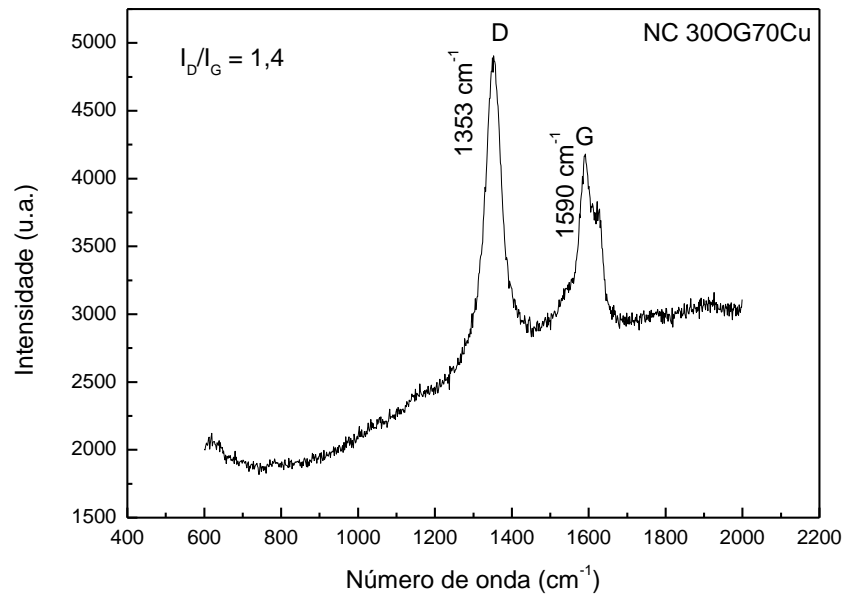


Figura 13(b). Espectro Raman NC 30OG70Cu

Fonte: Autor

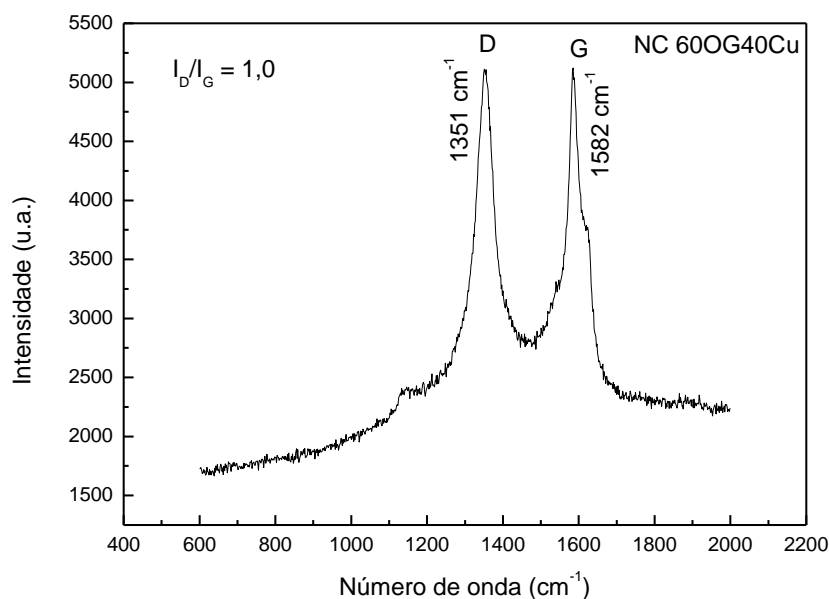


Figura 13(c). Espectro Raman NC 60OG40Cu

Fonte: Autor

A espectroscopia Raman revela mudança na estrutura do óxido de grafeno a medida em que aumenta a concentração das NPsCu-Cu₂O. A razão I_D/I_G muda de 1,4 nos NCs 10OG90Cu e 30OG70Cu para 1,0 no NC 60OG40Cu. Este resultado mostra que um baixo teor de Cu⁰ aumenta a intensidade da banda D com respeito à banda G, o que sugere a presença do Cu⁰ entre as folhas de grafeno, intensificando o sinal dos defeitos. Na medida em que a concentração das NPsCu-Cu₂O aumenta, espera-se um aumento na segregação entre as NPs e as folhas de grafeno, não havendo interferência significativa no sinal das bandas.

5.3.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de verificar o comportamento térmico do OG, das NPsCu-Cu₂O e dos NCs com relação as temperaturas de degradação térmica e perdas de massa.

A Fig. 14 mostra o perfil de degradação térmica do OG por meio das curvas TG e DTG. Pela curva TG observam-se 3 estágios de degradação e resíduo em 1000 °C de 23 %. A seguir as características de cada estágio de degradação:

- 1º estágio → 0 – 140 °C com 2 % de perda;
- 2º estágio → 140 °C – 489°C com 16 % de perda;

- 3º estágio → 489 °C – 1000°C com 59 % de perda.

Pela curva DTG observa-se que cada estágio de degradação apresenta duas temperaturas de máxima velocidade de perda, os valores estão assinalados no gráfico.

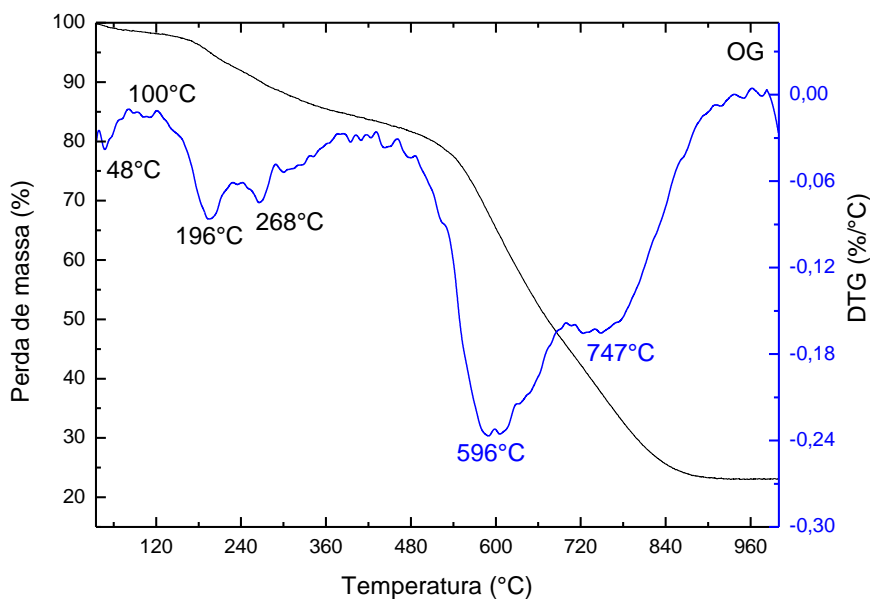


Figura 14. Curvas TG e DTG OG

Fonte: Autor

O primeiro estágio de perda de massa é atribuído a perda de água. O segundo estágio corresponde à perda dos grupos -OH e, a perda de massa na faixa de temperatura do terceiro estágio é atribuído à perda das ligações C-O-C e C=O, que apresentam maior energia de ligação.

No terceiro estágio de degradação, na curva DTG se observam dois picos de máxima temperatura, a 596 °C e 747 °C. Segundo a literatura, a perda de massa em torno de 700 °C, corresponde à degradação de C sp^2 com mais de 10 camadas empilhadas (Farivar *et al.*, 2021). Portanto, a TG mostra que o produto obtido apresentou uma perda de 25 % de carbono sp^2 empilhado, com mais de 10 camadas e, portanto, esta porcentagem de material representa uma impureza, presente na amostra.

A seguir, as curvas TG e DTG das NPsCu-Cu₂O e dos nanocompósitos. Na curva da NPsCu-Cu₂O, se observa um acréscimo na massa a partir de 300 °C. O experimento é realizado em atmosfera inerte (N₂). Mas, este acréscimo na massa é consequência de uma reação química que deve ser estudada com maior cuidado para concluir. Uma sugestão pode ser a reação do O₂ liberado na decomposição do Cu₂O com as NPsCu. Pois se conhece da literatura que as NPsCu

em atmosfera de O_2 formam CuO (Sierra-Ávila *et al.*, 2014). O produto formado degrada parcialmente a $920\text{ }^\circ C$, permanecendo uma massa de 12 % acima da massa inicial. Esta massa acima, representa uma incógnita, mostrando que o sistema reagiu com o gás do fluxo ou com O_2 do ar.

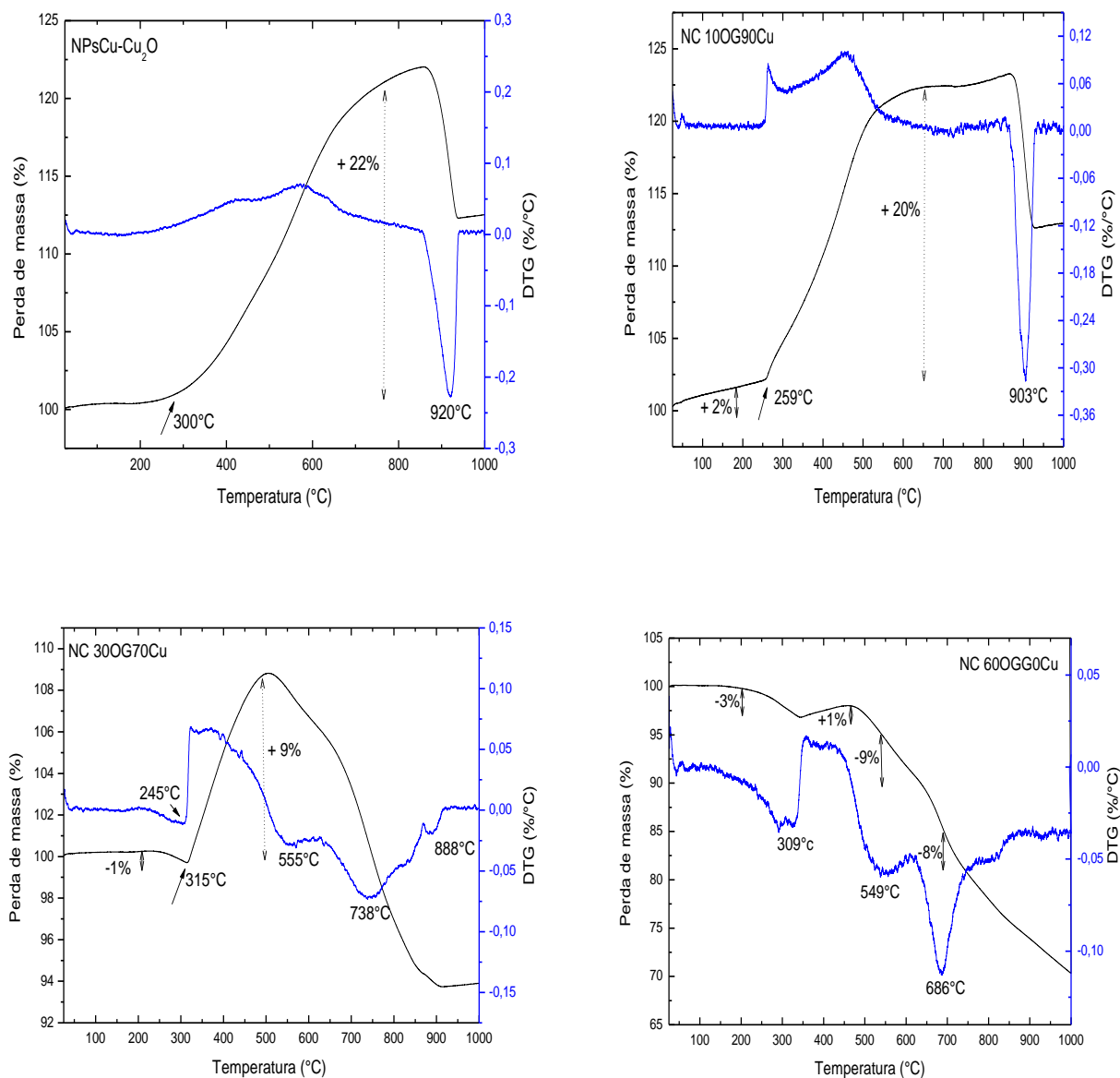


Figura 15. Curvas TG e DTG NPsCu-Cu₂O e NCs

Fonte: Autor

O comportamento térmico do nanocompósito NC 100G90Cu é semelhante ao das NPsCu-Cu₂O. A diferença é que o sistema começa a ganhar massa logo no início, e a temperatura na qual se inicia a reação de formação do produto, que se sugere ser CuO , é menor $\sim 259\text{ }^\circ C$. Nesta amostra, para reagir com o Cu^0 , tem-se o oxigênio gerado na degradação do

OG. No final da análise de TG, o material final também fica com uma massa de 12 % a mais da massa inicial.

O perfil de degradação muda na medida que aumenta a concentração de grafeno. Na amostra NC 30OG70Cu, um pequeno aumento de massa ~ 1 %, observa-se desde o início do aquecimento. A reação de formação do produto se inicia a 315 °C, ganhando o sistema 9 % de massa. A diferença dos sistemas anteriores é que a cinética da reação de degradação do OG prevalece sobre a cinética de reação do novo produto, observando-se dos picos de degradação do OG, em 555 °C e 738 °C, o produto apresenta uma massa menor que a inicial, mostrando que houve degradação.

Por fim, a amostra com maior teor de OG, NC 60OG40Cu, apresenta um perfil de degradação semelhante ao OG. Ainda assim, 1 % do novo material é formado a partir de 350 °C. Logo, prevalece a reação de degradação do OG, observando-se um teor de perda menor, ou seja, uma estabilização na degradação. O resíduo final é muito maior que o resíduo da degradação térmica do OG.

5.3.5. Difractometria de raios X

A análise de difratometria de raios X foi realizada com o objetivo de determinar o tamanho do cristalito das NPsCu-Cu₂O e a distância interplanar do OG e dos NCs.

A Fig. 16 mostra o difratograma do pó das NPsCu-Cu₂O. Os picos de difração nos ângulos 2θ em aproximadamente 43,51°, 50,74° e 74,22° correspondem aos planos cristalográficos [111], [200] e [220], respectivamente. Estes planos cristalográficos correspondem ao padrão cristalino do cobre reportado na literatura (Pérez-Alvarez *et al.*, 2021).

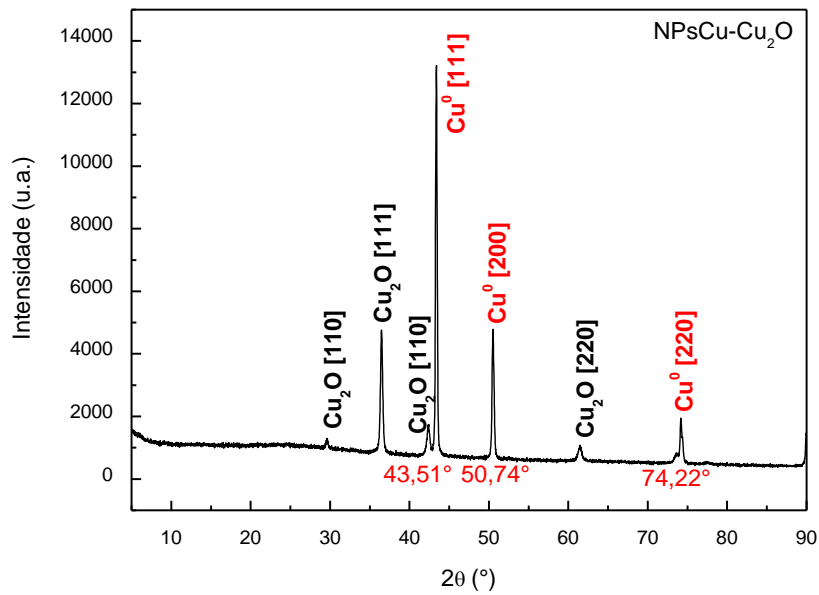


Figura 16. Difratoograma NPsCu-Cu₂O

Fonte: Autor

O tamanho do cristalito do cobre presente na amostra analisada por DRX foi determinado por meio da equação de Scherrer, utilizando a Eq. 2 (Bokuniaeva; Vorokh, 2019).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde D é o diâmetro das partículas, k é o fator de forma da partícula, também conhecida como a constante de Scherrer, cujo valor é 0,9, λ é o comprimento de onda incidente do cobre e assume o valor de 1,54 Å, β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração de maior intensidade e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Os picos de difração foram analisados nos ângulos 2θ de maior intensidade: 43,51° e 50,74°. Para determinar a FWHM, utilizou-se do *software* Origin® e os valores do tamanho do cristal foram determinados a partir do valor médio dos picos de difração analisados, conforme demonstrado na Tab. 4.

Tabela 4. Parâmetros usados e tamanho do cristalito de cobre

2θ (°)	θ (rad)	FWHM (°)	FWHM (rad)	D (nm)
43,51	0,38	0,24	0,0042	31,91
50,74	0,44	0,29	0,0049	25,37
Tamanho médio do cristalito				28,64±4,62

Fonte: Autor

Em meio aquoso, é comum que a síntese do cobre seja acompanhada pela formação dos seus óxidos (I) e (II), Cu₂O e CuO, respectivamente. Pelo padrão do difratograma apresentado na Fig. 16, o óxido de cobre formado foi o Cu₂O. Padrão este confirmado pela literatura, a qual apresenta o padrão do cristalito do Cu₂O com picos de difração em aproximadamente 2θ igual 29,5°, 36,5°, 42,5° e 61,5° que correspondem aos planos cristalográficos [110], [111], [200] e [220], respectivamente (Ovcharov *et al.*, 2016). De forma análoga ao que foi feito para determinar o tamanho do cristalito de cobre, utilizou-se a Eq. 2 para determinar o tamanho do cristalito de Cu₂O nos picos de maior intensidade, conforme os dados apresentados na Tab. 5.

Tabela 5. Parâmetros usados e tamanho do cristalito de Cu₂O

2θ (°)	θ (rad)	FWHM (°)	FWHM (rad)	D (nm)
36,5	0,32	0,33	0,0058	23,53
42,5	0,37	0,24	0,0042	31,06
Tamanho médio do cristalito				27,29±5,32

Fonte: Autor

Os resultados mostram que nas condições em que a síntese foi realizada, tanto o cobre metálico como o Cu₂O foram obtidos em dimensões nanométricas. Ainda, com o auxílio do *software* Origin® foi calculada a área de todos os picos de difração bem como a razão (%) em respeito à área total. Os valores obtidos encontram-se na Tab. 6. Tais resultados mostram que o maior teor corresponde ao Cu, porém a concentração de Cu₂O não é desprezável, representando um total de 36,7 % da amostra.

Tabela 6. Área dos picos

Parâmetros	Cu₂O				Cu		
2θ (°)	29,5	36,5	42,5	61,5	43,5	50,7	74,2
Área do pico	339,7	1501,0	751,0	349,2	3035,0	1323,0	724,2
%	36,7				63,3		

Fonte: Autor

A Fig. 17 apresenta o difratograma do OG, no qual aparece um pico de difração em aproximadamente 2θ igual a 26,6° característico do grafite (Zhou *et al.*, 2015).

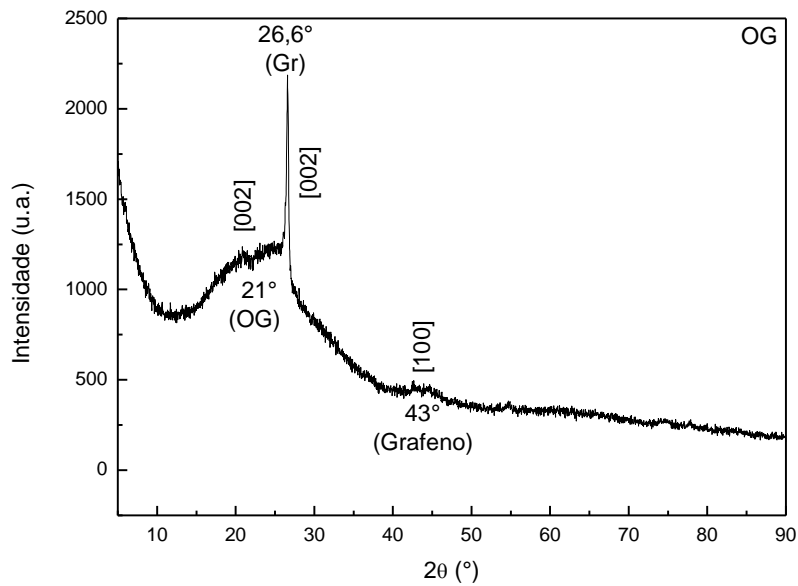


Figura 17. Difratoograma OG

Fonte: Autor

De forma a confirmar que o pico em 2θ igual a $26,6^\circ$ corresponde ao Gr, calcula-se o espaçamento interplanar por meio da Lei de Bragg, utilizando a Eq. 3 (PriyaDarshani; Sharma, 2024).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação (3)}$$

Onde “d” é a distância entre planos atômicos, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado, “n” e λ são respectivamente um número natural não nulo e o comprimento de onda da radiação incidente. Neste caso, para a fonte utilizada, $\lambda_{\text{Cu}} = 0,154 \text{ nm}$.

A distância calculada entre os planos atômicos para o grafite residual ainda presente na amostra é de 0,33 nm. Este valor corresponde ao encontrado na literatura para o pico de difração do grafite em [002] (Shivananda *et al.*, 2023). A intensidade do pico referente ao grafite corresponde ao arranjo hexagonal e ao empilhamento das camadas atômicas de carbono altamente orientadas (Johra; Lee; Jung, 2014; Ban *et al.*, 2012).

De acordo com a literatura, a banda larga centrada em 2θ em torno de $21,0^\circ$ corresponde às folhas empilhadas de camadas bidimensionais de OG. Esta banda representa a distância entre as camadas. Por meio da Eq. 3, o valor encontrado para “d” é de 0,42 nm, valor maior que a distância entre planos apresentada pelo grafite. O valor da distância de empilhamento do OG obtido por via química é maior, isto porque o grau de oxidação e, portanto, a distância entre as

folhas, é maior. O espaçamento interplanar do grafite é menor que o apresentado para o grafeno que por consequência é menor que o apresentado para o OG. Fato este explicado pela introdução de grupos contendo oxigênio na borda da camada, fazendo com que a distância entre elas seja aumentada (Johra; Lee; Jung, 2014; Ban *et al.*, 2012). O valor de “d” obtido neste trabalho é próximo ao valor de distância de empilhamento reportado para o óxido de grafeno reduzido (Sheng *et al.*, 2013). A banda de menor intensidade em 2θ igual a $43,0^\circ$ é atribuída à reflexão bidimensional no plano [100] e representa a ordem de curto alcance das camadas de grafeno empilhadas (Stobinski *et al.*, 2014).

Para o cálculo da altura média das camadas de empilhamento do OG em 2θ igual a $21,0^\circ$, utilizou-se a Eq. 2 com o fator de forma da partícula (k) igual a 0,9. O valor encontrado de 1,0 nm representa a altura de empilhamento e é semelhante ao valor encontrado para o óxido de grafeno reduzido (Stobinski *et al.*, 2014). Dividindo esse valor pela distância entre planos atômicos encontrado pela Eq. 3 de $d = 0,42$ nm, tem-se 2,5 camadas bidimensionais de OG em uma nanoestrutura empilhável de altura de aproximadamente 1,0 nm.

O diâmetro médio das camadas de empilhamento no OG foi calculado pela Eq. 2 na reflexão bidimensional no plano [100] de curto alcance em 2θ igual a $43,0^\circ$. Neste caso, k é igual a 1,84 (constante de Warren) (Stobinski *et al.*, 2014). Para tal, o valor encontrado foi de 3,0 nm.

Com isso, observa-se que o OG obtido via esfoliação eletroquímica do Gr consiste em 2,5 camadas de OG em uma nanoestrutura de empilhamento de diâmetro médio por altura de cerca de 3,0 nm x 1,0 nm e distância entre as camadas de OG de 0,4 nm.

As Fig. 18(a), 18(b) e 18(c) apresentam os difratogramas referentes aos nanocompósitos em 3 concentrações diferentes de OG disperso.

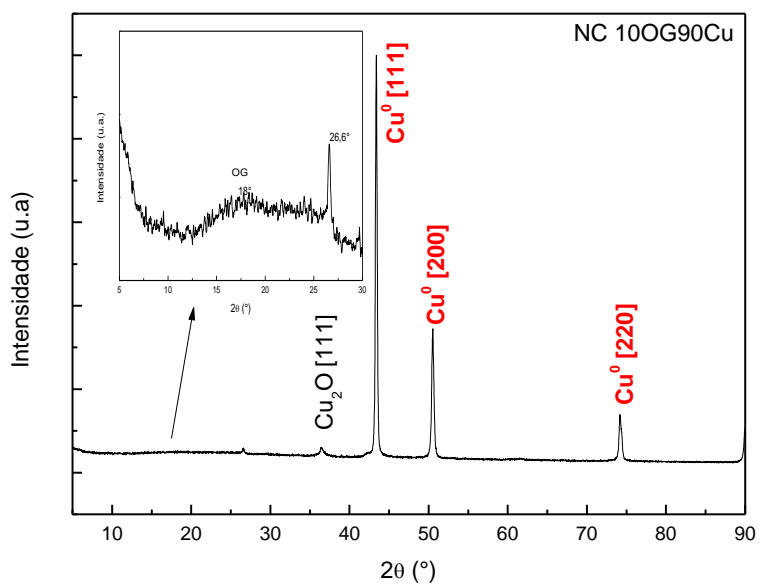


Figura 18(a). Difratoograma NC 10OG90Cu

Fonte: Autor

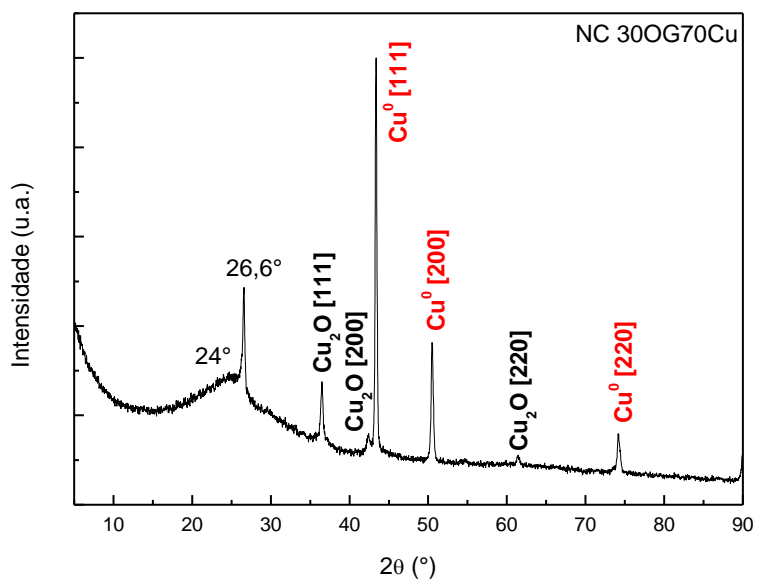


Figura 18(b). Difratoograma NC 30OG70Cu

Fonte: Autor

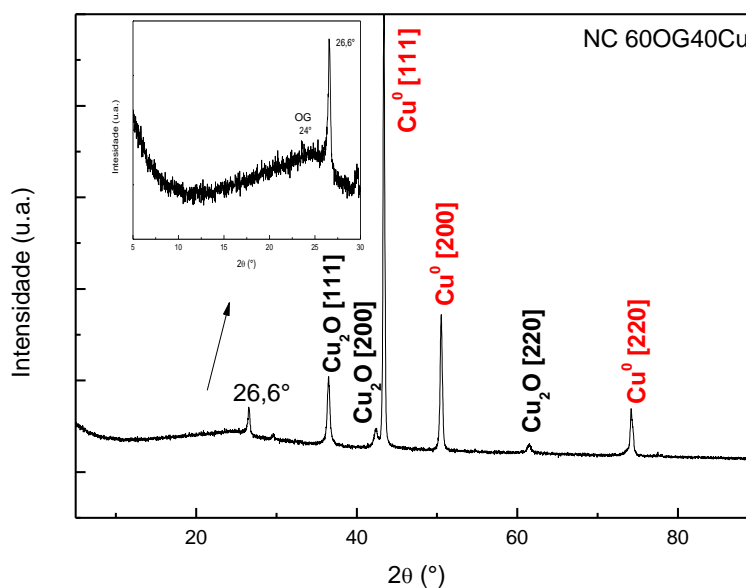


Figura 18(c). Difratoograma NC 60OG40Cu

Fonte: Autor

É possível notar, no difratograma da Fig. 18(a), que uma pequena quantidade de OG adicionada ao NC, cerca de 10 % em peso da massa total do NC formado, inibe a formação de Cu_2O . Observa-se, também, a mudança na posição da banda de reflexão do OG, que aparece deslocada em aproximadamente 2θ igual a 18° . O valor de “d” encontrado para essa amostra por meio da Eq. 3 foi de 0,49 nm. Resultado este que indica a separação das folhas empilhadas do OG pela presença do cobre.

Nos difratogramas apresentados na Fig. 18(b) e Fig. 18(c), onde a concentração do OG é maior, observa-se a formação de Cu_2O e uma ligeira diminuição da distância interplanar entre as folhas de grafeno de 0,42 nm (em $2\theta = 21^\circ$) no OG, para 0,37 nm (em $2\theta = 24^\circ$) no NC 60OG40Cu.

5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

A análise microscópica foi realizada com o objetivo de observar a superfície das NPs, do OG e dos NCs e estudar suas respectivas morfologias. Na Fig. 19, observam-se diferentes magnificações das NPCu- Cu_2O . A morfologia da superfície é semelhante à reportada por outros autores para o Cu_2O (Manimaran; Palaniradja; Alagumurthi, 2012). Caracterizada por estruturas dendríticas de grãos de dimensões nanométricas que crescem desordenadamente, formando agregados de estruturas com formas semelhantes a estalactites. Na micrografia de

maior magnificação, também se observa uma estrutura dendrítica característica do Cu^0 (Shao; Zangari, 2009).

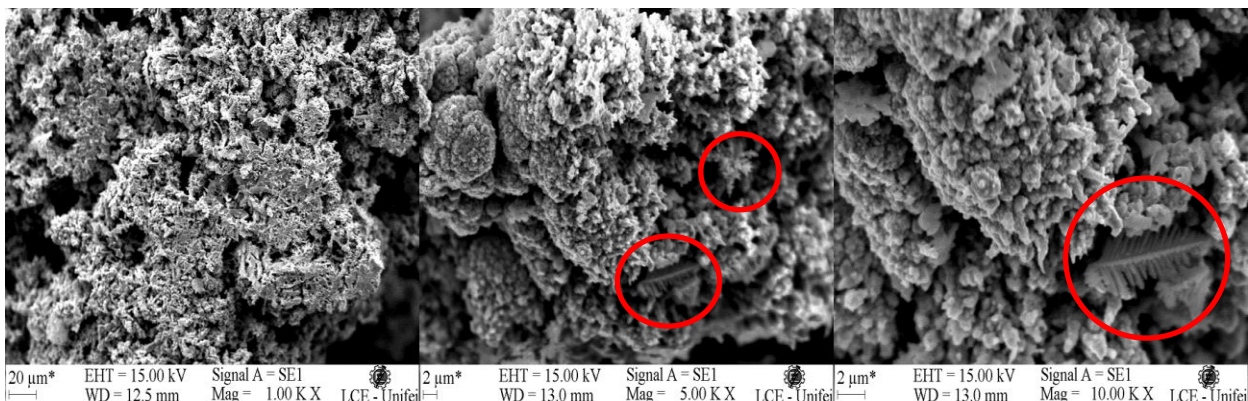


Figura 19. Micrografias NPsCu-Cu₂O

Fonte: Autor

A Fig. 20 apresenta a micrografia a diferentes magnificações do OG obtido por esfoliação eletroquímica do grafite. Na imagem à esquerda, observa-se que o OG possui agregados não uniformes de diferentes dimensões. A morfologia é semelhante à relatada na literatura para folhas de grafeno (Khenfouch *et al.*, 2014).

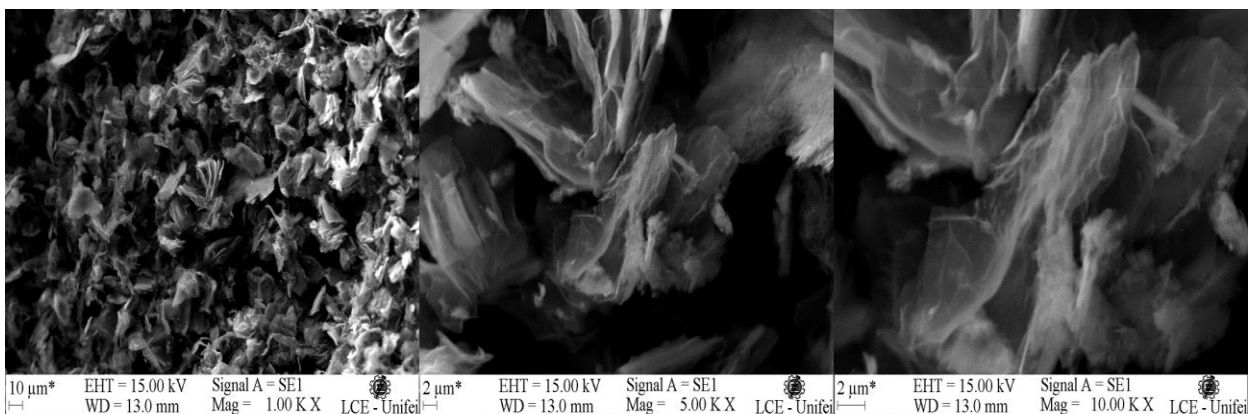


Figura 20. Micrografias OG

Fonte: Autor

Nas Fig. 21(a), Fig. 21(b) e Fig. 21(c), são apresentadas as morfologias dos nanocompósitos. Na amostra com baixo teor de OG, NC 10OG90Cu, observam-se as estruturas dendríticas do Cu e Cu_2O na superfície dos empilhados de OG. Observa-se que a densidade de estruturas dendríticas é elevada. Já à medida que aumenta a concentração de OG, para as amostras 30OG70Cu e 60OG40Cu, a densidade de estruturas dendríticas de Cu e Cu_2O na superfície dos empilhados das folhas diminui. Morfologias semelhantes foram encontradas na

literatura para nanocompósitos de grafeno e cobre, obtidos por diferentes métodos (Hidalgo-Manrique *et al.*, 2019).

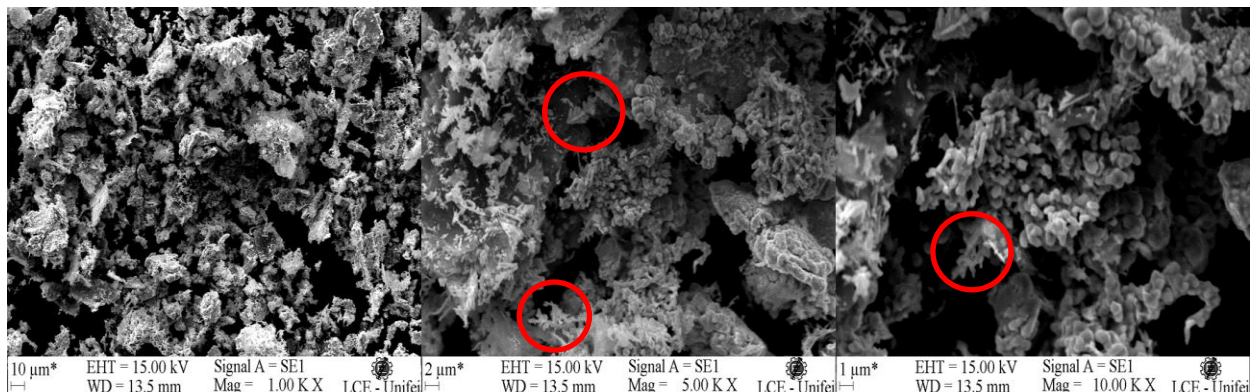


Figura 21(a). Micrografias NC 10OG90Cu

Fonte: Autor

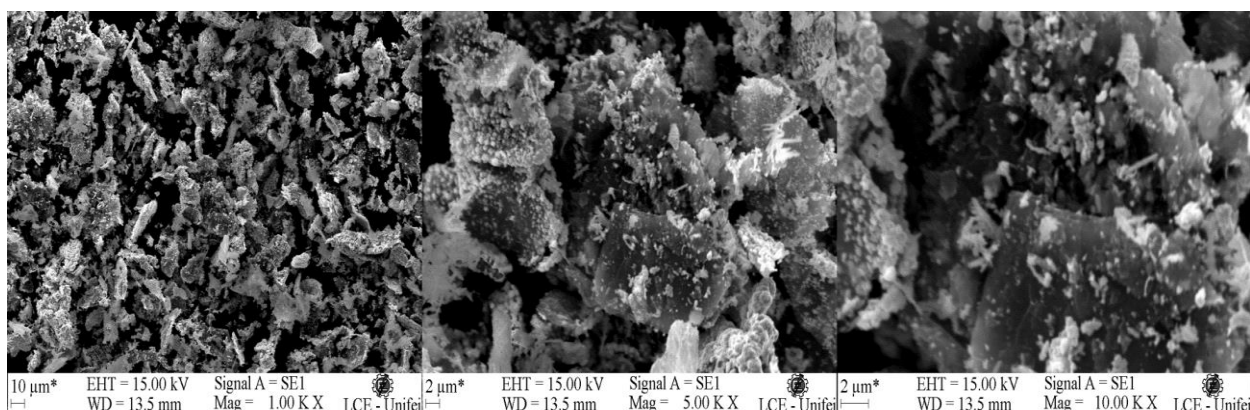


Figura 21(b). Micrografias NC 30OG70Cu

Fonte: Autor

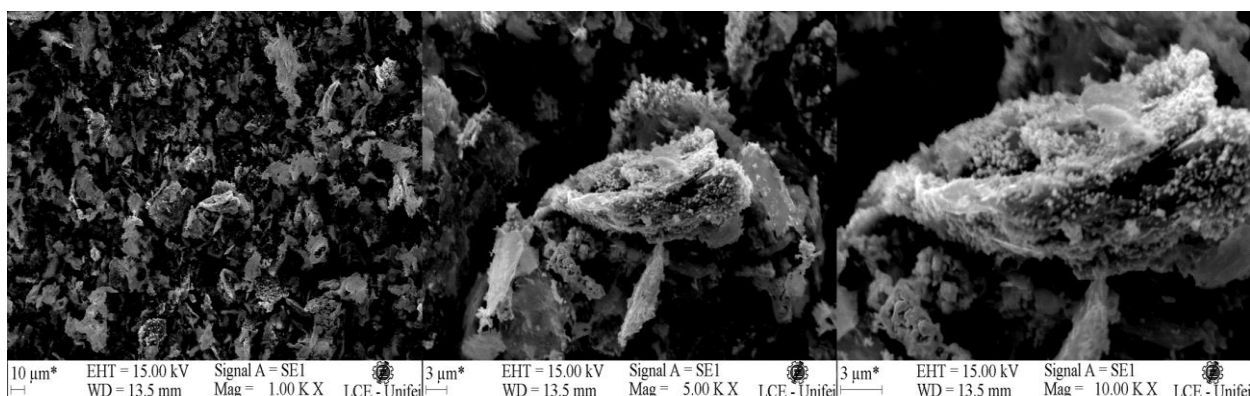


Figura 21(c). Micrografias NC 60OG40Cu

Fonte: Autor

Com base nas micrografias analisadas, é possível concluir que as NPsCu-Cu₂O exibem morfologias caracterizadas por estruturas dendríticas de grãos nanométricos, similares às descritas na literatura para o Cu₂O. A presença de estruturas dendríticas típicas do Cu⁰ também foi observada. Quanto OG, sua morfologia consiste em agregados não uniformes de diferentes dimensões, similarmente descrita na literatura para folhas de grafeno. Já os NCs, existe uma relação entre a concentração de OG e a densidade de estruturas dendríticas de Cu⁰ e Cu₂O na superfície dos empilhados das folhas, corroborando com estudos anteriores sobre nanocompósitos de grafeno e cobre. Essas observações destacam a importância da síntese e caracterização detalhada de materiais nanoestruturados para o desenvolvimento de aplicações avançadas em diversas áreas tecnológicas.

6. CONCLUSÕES

A obtenção do OG utilizando a técnica de esfoliação eletroquímica do grafite, em meio de ácido sulfúrico 0,5 M foi satisfatória, com rendimento de 72 % e nível de oxidação como esperado para o OG, mostrado por FTIR, Raman e TGA. Porém, como mostrado por análise TGA o material apresenta uma porcentagem de impureza, caracterizada por folhas de OG empilhadas com densidade maior que 10 camadas.

A obtenção do nanocompósito de OG e NPsCu-Cu₂O foi realizada por via eletroquímica, por meio da redução dos íons Cu²⁺ em dispersão aquosa de folhas de OG. Todas as caracterizações confirmaram a obtenção de Cu⁰ e Cu₂O, sendo definido por DRX que o Cu⁰ forma o Cu₂O. A análise de DRX mostrou, também, que um menor teor de OG favorece a síntese de Cu⁰ e na medida que aumenta esse teor, passa a ser significativa a obtenção de Cu₂O nos NCs.

Verificou-se ainda, que o fato de os NCs com maior teor de OG apresentarem maior teor de Cu₂O que Cu⁰, altera o comportamento térmico durante a degradação. Foi confirmado também, que a amostra com menor teor de OG apresenta um perfil de degradação semelhante ao das NPsCu-Cu₂O. Já as amostras com maior teor de Cu₂O degradam com um perfil mais semelhante ao OG.

Diante o exposto conclui-se que dependendo da aplicação, pode ser escolhida a composição do NC com maior ou menor teor de NPs, sabendo que a quantidade de Cu⁰ e Cu₂O nas NPs, vai mudar em decorrência do teor de OG na dispersão aquosa.

REFERÊNCIAS

ABBASI-KESBI, F.; RASHIDI, A. M.; ASTINCHAP, B. Preparation of ultrafine grained copper nanoparticles via immersion deposit method. **Applied Nanoscience**, v. 8, p. 221-230, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0646-7>

ABDELKADER, A. M. *et al.* How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk grafite. **Nanoscale**, v. 7, p. 6944-6956, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4NR06942K>

AGARWAL, V.; ZETTERLUND. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>

AL-TAMIMI, B. H.; FARID, S. B. H.; CHYAD, F. A. Modified Unzipping Technique to Prepare Graphene Nano-Sheets. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1003, 2018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1003/1/012020>

AMBROSI, A. *et al.* Electrochemistry of Graphene and Related Materials. **Chemical Reviews**, p. 7150-7188, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>

BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, v. 10, p. 569-581, 2011. <https://doi.org/10.1038/nmat3064>

BAN, F. Y. *et al.* Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4345-4351, 2012.

BANKS, C. E. *et al.* Electrocatalysis at grafite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chemical Communications**, v. 7, p. 829-841, 2005. <https://doi.org/10.1039/B413177K>

BIRANJE, P. M. *et al.* Kinetic study of graphene oxide synthesis by electrochemical exfoliation of graphite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 119, p. 335–345, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.053>

BOKUNIAEVA, A. O.; VOROKH, A. S. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder. **Journal of Physics: Conference Series**, 2019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O., SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, p. 1118-1130, 2017. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>

CHEN, S. *et al.* Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments. **ACS Nano**, v. 5, p. 321-328, 2011. <https://doi.org/10.1021/mn102915x>

CHENG, Y. *et al.* Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants. **Applied**

Surface Science, v. 366, p. 120-128, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.238>

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene *via* sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 381-398, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3CS60217F>

DIKIN, A. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, p. 457-460, 2007. <https://doi.org/10.1038/nature06016>

DIMIEV, A. M. Mechanism of formation and chemical structure of graphene oxide. **Graphene Oxide: Fundamentals and Applications**, p. 36-84, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch2>

EASTMAN, J. A. *et al.* Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 718-720, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1341218>

FARIVAR, F. *et al.* Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505-513, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.064>

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

HAYES, W. I. *et al.* Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour. **Journal of Solid State Electrochemistry in Press(2)**, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2560-6>

HE, J. *et al.* Fast synthesis of hierarchical cuprous oxide for nonenzymatic glucose biosensors with enhanced sensitivity. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 9696-904, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0202-3>

HE, H. *et al.* A new structure model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 53-56, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4)

HIDALGO-MANRIQUE, P. *et al.* Copper/graphene composites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 12263-12289, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03703-5>

HUANG, X. *et al.* Physical properties and device applications of graphene oxide. **Frontiers of Physics**, v. 15, p. 1-70, 2020. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1912.07956>

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

JAGANNADHAM, K. Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43B, p. 316-324, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9597-z>

JAYARAMBABU, N. *et al.* Green synthesis of Cu nanoparticles using Curcuma longa extract and their application in antimicrobial activity. **Materials Letters**, v. 259, p. 126813-x, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126813>

JIANG, J.-W. *et al.* Isotopic effects on the thermal conductivity of graphene nanoribbons: Localization mechanism. **Journal of Applied Physics**, v. 107, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3329541>

JIBRAEL, R. I.; MOHAMMED, M. K. A. Production of Graphene Powder by Electrochemical Exfoliation of Graphite Electrodes Immersed in Aqueous Solution. **Optik**, v. 127, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jjleo.2016.04.101>

JOHRA, F. T.; LEE, J. W.; JUNG, W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2883-2887, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>

KAMATA, K. *et al.* Efficient Epoxidation of Olefins with $\geq 99\%$ Selectivity and Use of Hydrogen Peroxide. **Science**, v. 300, p. 964-966, 2003. <https://doi.org/10.1126/science.1083176>

KHENFOUCH, M. *et al.* Synthesis and Characterization of Mass Produced High Quality Few Layered Graphene Sheets via a Chemical Method. **Graphene**, v. 3, 2017. <https://doi.org/10.4236/graphene.2014.32002>

KIM, J. *et al.* Graphene Oxide Sheets at Interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 8180-8186, 2010. <https://doi.org/10.1021/ja102777p>

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p. 6515-6530, 2010. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>

KIM, T. Y.; PARK, C.-H.; MARZARI, N. The Electronic Thermal Conductivity of Graphene. **Nano Letters**, v. 16, p. 2439-2443, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05288>

KONG, F.; TANG, B. Surface-enhanced Raman scattering of graphene oxide chemically modified by perylene diimide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 129, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103602>

KORMAZ, S.; KARIPER, Í. A. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 27, p. 101038-x, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>

KUILLA, T. *et al.* Recent advances in graphene based Polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1350-1375, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>

LEMUS, M. *et al.* Copper nanoparticles production by a novel non-dispersive membrane nanoprecipitation process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 28, p. 2962-2968, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.247>

LIU, F. *et al.* Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. **Carbon Energy**, v. 1, p. 173-199, 2019. <https://doi.org/10.1002/cey2.14>

LIU, J. *et al.* Electrochemically Exfoliated Graphene for Electrode Films: Effect of Graphene Flake Thickness on the Sheet Resistance and Capacitive Properties. **Langmuir**, v. 29, p. 13307-13314, 2013. <https://doi.org/10.1021/la403159n>

MANIMARAN, R.; PALANIRADJA, K.; ALAGUMURTHI, N. Effect of filling ratio on thermal

characteristics of wire-mesh heat pipe using copper oxide nanofluid. **Frontiers in Heat Pipes**, v. 3, 2012. <https://doi.org/10.5098/fhp.v3.2.3004>

MANIVEL, P. *et al.* Conducting polyaniline-graphene oxide fibrous nanocomposites: preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **RSC Advances**, v. 34, p. 14428-14437, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA42322K>

MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p. x-x, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>

MINGO, N.; BROIDO, D. A. Carbon Nanotube Ballistic Thermal Conductance and Its Limits. **Physical Review Letters**, v. 95, p. x-x, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.096105>

MORISHITA, T.; MATSUSHITA, M. Ultra-highly electrically insulating carbon materials and their use for thermally conductive and electrically insulating polymer composites. **Carbon**, v. 184, p. 786-798, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.058>

MURTHY, H. C. A. *et al.* A Review on Green Synthesis and Applications of Cu and CuO Nanoparticles. **Material Science Research India**, v. 15, p. 279-295, 2018. <http://dx.doi.org/10.13005/msri/150311>

NAZEER, F. *et al.* A novel fabrication method of copper-reduced graphene oxide composites with highly aligned reduced graphene oxide and highly anisotropic thermal conductivity. **RSC Advances**, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9ra03743h>

NGUYEN, V. H.; TANG, L.; SHIM, J.-J. Electrochemical property of graphene oxide/polyaniline composite prepared by in situ interfacial polymerization. **Colloid Polymer Science**, v. 291, p. 2237-2243, 2013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.096105>

NIKA, D. L. *et al.* Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. **Physical Review B**, v. 17, p. x-x, 2009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155413>

NIYOGI, S. *et al.* Solution Properties of Graphite and Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 7720-7721, 2006. <https://doi.org/10.1021/ja060680r>

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

OVCHAROV, M. L. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ using nanostructured Cu₂O with foam-like structure. **Solar Energy**, v. 139, p. 452-457, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.10.010>

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217-224, 2009. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

PARVEZ, K. *et al.* Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 6083-6091, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja5017156>

PEREIRA, E. L. *et al.* Synergistic electrochemical method to prepare graphene oxide/polyaniline nanocomposite. **Polímeros**, v. 33, p. 1-10, 2023. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20220102>

PEREIRA, N. G. A. *et al.* Higher Electrical Conductivity of Functionalized Graphene Oxide Doped with Silver and Copper (II) Ions. **Energies**, v. 16, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16207019>

PÉREZ-ALVAREZ, M. *et al.* Green Synthesis of Copper Nanoparticles Using Cotton. **Polymers**, v. 13, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13121906>

PETTES, M. T. *et al.* Influence of Polymeric Residue on the Thermal Conductivity of Suspended Bilayer Graphene. **Nano Letters**, v. 11, p. 1195-1200, 2011. <https://doi.org/10.1021/nl104156y>

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, Properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 9-28, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>

PRIYADARSHANI, M.; SHARMA, R. Controlling the bandgap of graphene oxide via varying KMnO_4 . **Optical Materials**, v. 147, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114634>

QIU, Z. *et al.* Electrochemical Grafting of Graphene Nano Platelets with Aryl Diazonium Salts. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 28291-28298, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11593>

RABCHINSKII, M. *et al.* Nanoscale Perforation of Graphene Oxide During Photoreduction Process in the Argon Atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08758>

SEOL, J. H. *et al.* Two-Dimensional Phono Transport in Supported Graphene. **Science**, v. 328, p. 213-213, 2010. <https://doi.org/10.1126/science.1184014>

SHAO, W.; ZANGARI, G. Dendritic Growth and Morphology Selection in Copper Electrodeposition from Acidic Sulfate Solutions Cointaining Chlorides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10097-10102, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp8095456>

SHENG, Y. *et al.* Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, p. 512-521, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2TB00123C>

SHIVANANDA, C. S. *et al.* Structural, chemical and morphological properties of graphite powder, graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 89, p. 49-53, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.608>

SIERRA-ÁVILA, R. *et al.* Synthesis of Copper Nanoparticles Coated with Nitrogen Ligands. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/361791>

SIMPSON, A. *et al.* Thermal performance of thermal paint and coatings in buildings in heating dominated climates. **Energy and Buildings**, v. 197, p. 196-213, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.04.027>

SMITH, A. T. *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene

oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, p. 31-47, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>

STOBINSKI, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>

SU, C.-Y. *et al.* High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. **ACS Nano**, v. 5, p. 2332-2339, 2011. <https://doi.org/10.1021/nn200025p>

VARUGHESE, A.; KAUR, R.; SINGH, P. Green Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Using *Psidium guajava* Leaf Extract. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 961, 2020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/961/1/012011>

WANG, H. *et al.* Cu nanoshells: effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, 2005. <https://doi.org/10.1021/jp053863t>

XU, C. *et al.* Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 1388-1414, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3EE23870A>

YU, C. *et al.* Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube. **Nano Letters**, v. 5, p. 1842-1846, 2005. <https://doi.org/10.1021/nl051044e>

ZHANG, C. *et al.* Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by acid-treated multi-walled carbon nanotubes and their poly (vinyl alcohol) composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 2427-2434, 2012. <https://doi.org/10.1039/C1JM13921E>

ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 2520-2531, 2009. <https://doi.org/10.1039/B813846J>

ZHOU, Y. *et al.* One-pot synthesis of B-doped three-dimensional reduced graphene oxide *via* supercritical fluid for oxygen reduction reaction. **Green Chemistry**, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5gc00617a>

ZHU, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906-3924, 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>