

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CAMPUS UFRJ DUQUE DE CAXIAS PROFESSOR GERALDO CIDADE
CIÊNCIAS BIOLÓGICAS: BIOTECNOLOGIA**

DANIELE CRISTINA AGUIAR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCARBONO DERIVADO DE LIGNINA

DUQUE DE CAXIAS

2023

Daniele Cristina Aguiar

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCARBONO DERIVADO DE LIGNINA

Monografia apresentada a Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas: Biotecnologia.

Orientadora: Prof. Dra. Joyce Rodrigues de Araújo.

Coorientadora: Me. Jéssica Menezes de Mélo Luzardo Sales.

DUQUE DE CAXIAS

2023

CIP - Catalogação na Publicação

A282s Aguiar, Daniele Cristina
 Síntese e caracterização de nanocarbono derivado
de lignina / Daniele Cristina Aguiar. -- Rio de
Janeiro, 2023.
 49 f.

 Orientadora: Joyce Rodrigues de Araújo.
 Coorientadora: Jéssica Menezes de Mélo Luzardo
Sales.

 Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus
Duque de Caxias Professor Geraldo Cidade, Bacharel
em Ciências Biológicas: Biotecnologia, 2023.

 1. nanocarbono. 2. óxido de grafeno. 3. lignina.
4. óxido de grafeno reduzido. I. Rodrigues de
Araújo, Joyce, orient. II. Menezes de Mélo Luzardo
Sales, Jéssica, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Daniele Cristina Aguiar

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCARBONO DERIVADO DE LIGNINA

Monografia apresentada a Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas: Biotecnologia.

Aprovada em

(Orientadora: Dra. Joyce Rodrigues de Araújo – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia)

(Dr. Ronaldo Pedro da Silva – Universidade Federal do Rio de Janeiro)

(Dr. Pedro Nothaft Romano – Universidade Federal do Rio de Janeiro)

Dedico este trabalho ao meu amável Jesus,
ao qual sou toda d'Ele e tudo o que tenho O
pertence, pelas mãos de Maria, sua mãe
Santíssima.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas fizeram parte da jornada que me trouxe até aqui, seria impossível ser grata o suficiente a todas elas, mas sei que serão recompensadas por Deus por todo apoio e dedicação que gratuitamente me ofereceram.

Primeiramente agradeço a Deus, razão pela qual eu existo e para Quem fui criada.

Agradeço a minha família, base e suporte para tudo e sem a qual não seria possível iniciar nem mesmo o primeiro passo e por sustentar tanto os passos firmes, quanto meus passos vacilantes.

Agradeço a minha orientadora, Joyce Araújo, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, me apoiado em todas as minhas dificuldades, por toda a compreensão, dedicação, motivação e ensinamentos; aprendi coisas que nem imaginava com a nossa convivência.

Agradeço especialmente a minha coorientadora, Jéssica Luzardo, pessoa maravilhosa que me acompanhou desde o meu primeiro dia no laboratório, me ensinou cada coisa, me acompanhou em cada nova etapa. Agradeço por toda dedicação, por todas as conversas, pela enorme disponibilidade, pelo socorro através até mesmo de chamadas de vídeo, por nunca medir esforços para ajudar, enfim, sou grata por tanto companheirismo.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório, especialmente ao Douglas, que iniciou esse projeto e o abrangeu para que eu pudesse ser integrada ao trabalho. Agradeço ao Patrick que tem me acompanhado nessas últimas etapas, dando todo suporte nas atividades de laboratório. Também agradeço a Ana e ao Marcelo Pojucan, que muitas das vezes deixa seu próprio trabalho para ensinar quando precisamos de ajuda. Agradeço igualmente aos meus colegas que já deixaram a equipe e aos que chegaram a pouco tempo, a citar Bruna e Thamires. Também agradeço de coração a Sanair, pela convivência, por compartilhar experiências e por ter aceitado ser a revisora deste trabalho.

Agradeço a Karoline, companheira não só de laboratório como também de graduação. Dentre outros colegas de graduação, agradeço ao Alisson, amigo para todas as horas, convivência essa que, superou distâncias e até mesmo uma pandemia.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que me ajudaram e incentivaram direta ou indiretamente, aos meus amigos e familiares; aos pesquisadores que não fazem parte da minha equipe, como a Nádia em especial, que contribuíram e me acompanharam nessa caminhada; aos professores da UFRJ, e por último, mas não menos importante, agradeço ao INMETRO e às agências de fomento, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ, que permitiram com que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

AGUIAR, Daniele Cristina. **Síntese e caracterização de nanocarbono derivado de lignina.** Duque de Caxias, 2023. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas: Biotecnologia) - Campus Duque de Caxias, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, junho de 2023.

A produção de novos materiais com super propriedades está cada vez mais sendo requisitada pelo desenvolvimento tecnológico e a busca por competitividade de produtos que desejam se colocar como um diferencial no mercado. O desenvolvimento de pesquisas para a produção e caracterização desses materiais de alto valor agregado é urgente em nosso país, assim como, a busca por matérias-primas sustentáveis e de fácil acesso, para assim, se obter um produto acessível ao mercado e ao consumidor final. Os nanocarbonos são materiais nanométricos que apresentam inúmeras propriedades interessantes e vêm despertando o interesse da indústria há muitos anos, porém, a produção desses nanocarbonos em sua grande maioria não é escalonável e depende de processos complexos para serem sintetizados, além de envolverem grande gasto de energia e o uso de produtos químicos tóxicos. Esses nanocarbonos, como por exemplo, o grafeno, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido, estão associados em sua maioria a pesquisas acadêmicas e protótipos de aplicação, mas dificilmente um produto com esses nanomateriais chegam ao consumidor final. Neste trabalho, é proposta uma nova metodologia de síntese para a produção de um nanocarbono que parte da utilização da lignina como matéria-prima renovável, e de procedimento térmico simples e com pouco gasto de energia. Os resultados mostraram que a estratégia de pré-tratamento na lignina foi eficiente para a transformação da biomassa em um possível nanocarbono através de um processo de termoconversão. A análise para demonstrar a eficiência do método proposto se deu pela caracterização dos nanocarbonos obtidos através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e microscopia óptica, comparando-os aos materiais de referência de óxido de grafeno sintetizados pela metodologia *Hummers* e óxido de grafeno reduzido, fornecidos pelo Laboratório de Fenômenos de Superfície (Lafes) do Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade (INMETRO).

Palavras chave: Nanocarbono. Óxido de grafeno. Lignina.

ABSTRACT

AGUIAR, Daniele Cristina. **Síntese e caracterização de nanocarbono derivado de lignina.** Duque de Caxias, 2023. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas: Biotecnologia) - Campus Duque de Caxias, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, junho de 2023.

The production of new materials with super properties is increasingly being required by technological development and the search for competitiveness of products that aspire to place themselves as a differential in the market. The development of scientific research for the production and characterization of these high aggregate value materials is urgent in our country, as well as the search for sustainable and easily accessible raw materials, in order to obtain a product accessible to the market and the consumer. Nanocarbons are nanometric materials with many interesting properties and have been attracting the interest of the industry for many years, however, the production of these nanocarbons, for the most part, is not scalable, depends on complex processes to be synthesized, and involves a great expenditure of energy and the use of toxic chemicals in their manufacturing. These nanocarbons, which can be used as an example, the graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide, are mostly associated with academic research and application prototypes, but a product with these nanomaterials is unlikely to reach the final consumer. In this work, a new synthesis methodology is proposed for the production of a nanocarbon that starts from the use of lignin as a renewable raw material, and a simple thermal procedure with low energy expenditure. The results showed that the lignin pre-treatment strategy was efficient for the transformation of biomass into a possible nanocarbon through thermoconversion process. The analysis to demonstrate the effectiveness of the proposed method was carried out through the characterization of the nanocarbons obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and optical microscopy, comparing them to the grapheme oxide referece synthesized by the Hummers methodology and reduced graphene oxide, materials provided by the Laboratory of Surface Phenomena (Lafes) of the National Institute of Metrology and Quality (INMETRO).

Keywords: Nanocarbon. Graphene oxide. Lignin.

LISTA DE ABREVIATURAS

CHT – Carbonização hidrotérmica

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

NCL – Nanocarbono derivado de lignina

NTC – Nanotubos de carbono

N&N – Nanotecnologia e nanociência

OG – Óxido de grafeno

OGr – Óxido de grafeno reduzido

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação de diferentes alótropos de carbono	13
Figura 2 - Proposta de transformação da lignina em um material de carbono nanoestruturado análogo ao OG.....	14
Figura 3 - Esquema para a obtenção de OG e OGr a partir da esfoliação do grafite.....	17
Figura 4 - Esquema de síntese da abordagem <i>top-down</i> e <i>botton-up</i>	18
Figura 5 - Representação da parede celular vegetal	20
Figura 6 - Precursores monolignóis que formam o polímero da lignina.....	21
Figura 7 - Mecanismo proposto de reticulação de anéis aromáticos	22
Figura 8 - Etapas da metodologia de síntese do NCL.....	26
Figura 9 - Aparência das amostras.....	29
Figura 10 - Análise comparativa de FTIR.....	30
Figura 11 - Espectros de FTIR	32
Figura 12 - Espectroscopia Raman	34
Figura 13 - Micrografia óptica do NCL 1 em A, NCL 2 em B e NCL 3 em C	36
Figura 14 - Micrografia óptica do OG em concentração de 10mg/mL (A) e do OG diluído em 1µL por mL (B).....	36
Figura 15 - Micrografia óptica do OGr.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de equipamentos	24
Tabela 2 - Condições de preparo das pastilhas para FTIR	27
Tabela 3 - Preparo de soluções para microscopia	28
Tabela 4 - Tabela de rendimento das sínteses.....	29
Tabela 5 - Tabela de atribuições dos grupos funcionais, relacionada à Figura 10.	31
Tabela 6 - Tabela de atribuições dos grupos funcionais relacionados à Figura 11.....	32
Tabela 7 - Tabela das razões ID/IG e AD/AG.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2	JUSTIFICATIVA	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido	17
3.2	Principais metodologias de síntese do grafeno e de seus derivados	18
3.3	Aspectos gerais sobre a lignina.....	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais	24
4.2	Equipamentos	24
4.3	Metodologia	24
4.4	Caracterização.....	26
4.4.1	FTIR	26
4.4.2	Espectroscopia Raman	27
4.4.3	Microscopia óptica	28
5	RESULTADOS	29
5.1	Rendimento.....	29
5.2	FTIR	30
5.3	Espectroscopia Raman	33
5.4	Microscopia óptica.....	35
6	DISCUSSÃO	38
7	CONCLUSÃO	40
8	BIBLIOGRAFIA	41

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a nanotecnologia e a nanociência vêm ganhando espaço em diversos campos da pesquisa científica, isso porque os materiais nanométricos, que são a fonte dos estudos da nanociência e nanotecnologia, apresentam propriedades distintas daquelas verificadas para o mesmo material em escala microscópica ou macroscópica (PORTO, 2017). Dentro da área da (N&N), os nanocarbonos vem sendo alvo de muitos estudos, uma vez que possuem excelentes propriedades que, quando aplicados à outros materiais, são capazes de transferi-las, garantindo maior valorização de diversos produtos já disponíveis no mercado. O grafeno e seus derivados são exemplos de nanocarbonos e dentre outras aplicações, podem ser aplicados como anticorrosivos e como nanocompósitos em matizes cimentícias e asfálticas (KUILLA, *et al.*, 2010), revelando-se assim, como materiais promissores nas indústrias automobilísticas e nas áreas de construção civil.

O carbono, elemento da natureza amplamente conhecido e estudado, é extremamente abundante e encontrado em grande diversidade de estruturas químicas. As diferentes formas de ligações que o carbono é capaz de fazer entre si, são suficientes para levar a formação de estruturas completamente diferentes e com propriedades distintas, como por exemplo, o diamante, que é formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 e o grafite, constituído por átomos de carbono com hibridização sp^2 (ZARBIN, 2013). Estes materiais constituídos de carbono são denominados alótropos de carbono. Além destes já citados, muitos são os materiais, e/ou nanomateriais alótropos de carbono, a citar, tais como os nanotubos de carbono (NCT), fulereno e grafeno (Figura 1).

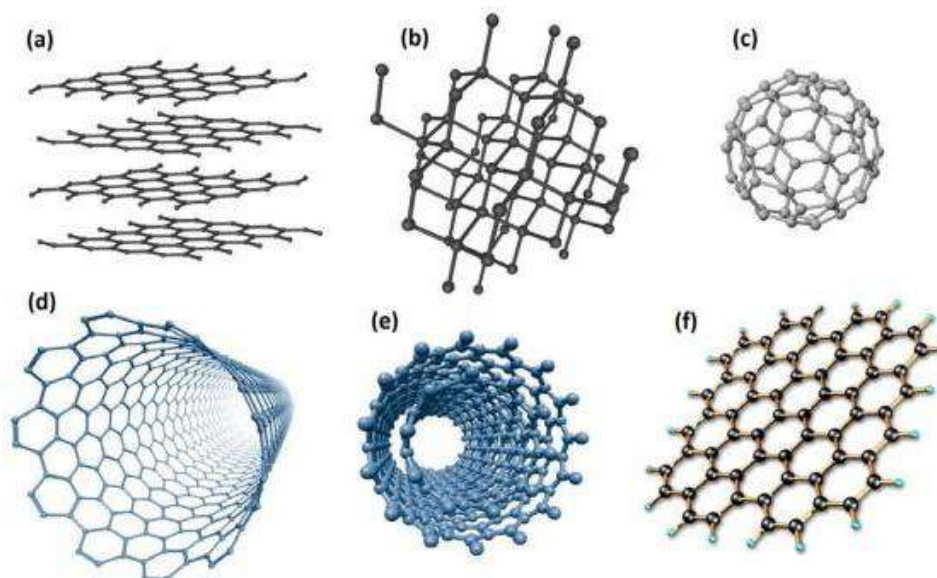
O grafeno ganhou destaque após ser finalmente isolado e descrito a partir de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) em 2004 por Geim e Novoselov (NOVOSELOV *et al.*, 2004), antes, o grafeno existia apenas no conceito teórico como a principal base para a formação dos demais elementos alótropos do carbono. Desde então, este material passou a ser amplamente estudado juntamente com os seus derivados: o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGr). O grafeno possui uma estrutura 2D e propriedades superiores aos demais materiais com estruturas em 3D, sendo tais propriedades descritas na literatura científica, como por exemplo, a alta condutividade térmica de 5300 W/mK (BALADIN *et al.*, 2008), um alto módulo de elasticidade de ~ 1 Tpa e boa condutividade elétrica, destacado pela alta mobilidade de elétrons, 250.000 cm^2/Vs (PAPAGEORGIU *et al.*, 2017). Já o óxido de grafeno (OG) apresenta em sua estrutura 2D grupos funcionais contendo oxigênio, ele é obtido a partir da esfoliação química do grafite, sendo este, um dos métodos mais utilizados

para se obter o grafeno em larga escala. O método citado inclui a redução do OG a fim de subtrair os grupos funcionais de sua estrutura, se aproximando assim, das características do grafeno que não possui funcionalização. Apesar disso, o OGr não é considerado um grafeno perfeito, pois ainda assim, mesmo que em menor grau, contém grupos funcionais em sua estrutura, provenientes da etapa anterior de oxidação do grafite, além de vacâncias.

É necessário ressaltar que o óxido de grafeno não apresenta aspecto altamente orientado e cristalino do grafeno, apesar disso, possui muitas vantagens e aplicabilidades na indústria, isto porque, os grupos funcionais existentes no OG promovem alterações em algumas características, como a natureza isolante, em contra ponto com a natureza condutora do grafeno. Ademais, a estrutura química do OG, com a presença de vários grupos funcionais favorece a interação do mesmo com uma grande quantidade de materiais orgânicos e inorgânicos (LUZARDO, 2019), tornando assim, de grande interesse pelos químicos e bioquímicos, principalmente visando a produção de biossensores capazes de identificar diferentes moléculas.

Contudo, a produção de grafenos e nanocarbonos em geral, encontra alguns desafios, visto que, a fim de se obter uma produção em larga escala, as metodologias atuais de síntese englobam alguns fatores negativos, como utilização de agentes oxidantes fortes, grande consumo de água, produção de resíduos ácidos como subproduto e a utilização do grafite como matéria-prima, que é um mineral extraído de combustível fóssil não renovável. Considerando os fatores citados, é clara a necessidade de estudos a fim de desenvolver novas tecnologias de síntese objetivando a utilização de metodologias que levem em consideração uma produção escalonável e ao mesmo tempo ecologicamente sustentável. Nesse sentido, este trabalho propõe uma nova tecnologia de síntese de um nanocarbono com propriedades similares ao OG e/ou OGr a partir da conversão de biomassa, especificamente a lignina que é rica em teor de carbono.

Figura 1 - Representação de diferentes alótropos de carbono



Fonte: ZARBIN & OLIVEIRA (2013)

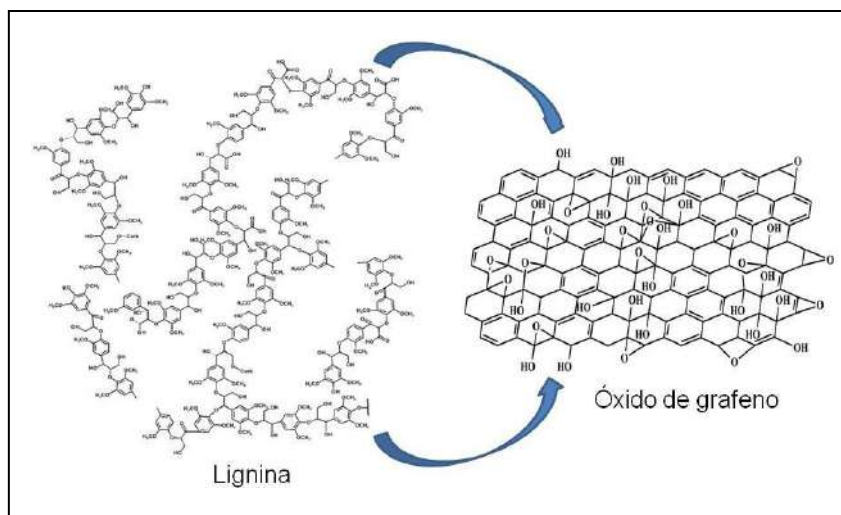
Legenda: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; (e) nanotubo de carbono de parede múltipla; (f) grafeno.

A lignina é um heteropolímero natural presente nas paredes celulares das plantas e composta de anéis aromáticos funcionais. Grande quantidade de lignina é gerada como um subproduto das indústrias madeireiras de papel e celulose e biorrefinaria, cerca de 50 milhões de toneladas por ano. Contudo, apenas de 2 a 5% dessas ligninas são utilizadas a fim de desenvolver produtos especiais, enquanto que a grande parte de toda essa produção é utilizada como produto de queima (HU, *et al.*, 2016; WANG, *et al.*, 2019).

Considerando a estrutura aromática e funcional da lignina, a proposta desse trabalho é desenvolver uma metodologia de transformação desta molécula em um material de alto valor agregado. Para tal, é proposto um método que envolve um pré-tratamento na amostra de lignina com a finalidade de modificar a sua estrutura gradativamente a cada etapa do procedimento e reduzir o gasto de energia empregado durante a pirólise da lignina (transformação por termoconversão). O objetivo final, portanto, é promover a policondensação dos anéis aromáticos do esqueleto estrutural da lignina, para que dessa forma, seja produzido um material de carbono nanoestruturado com características similares ao óxido de grafeno e/ou óxido de grafeno reduzido (Figura 2), contribuindo então para a

síntese verde do nanocarbono em questão, além de um melhor aproveitamento de um subproduto industrial.

Figura 2 - Proposta de transformação da lignina em um material de carbono nanoestruturado análogo ao OG.



Fonte: Imagem adaptada de (OLIVEIRA *et al.*, 2019) e (WANG, *et al.*, 2019).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar um nanocarbono derivado de lignina (NCL) como uma estratégia alternativa à utilização de óxido de grafeno e/ou óxido de grafeno reduzido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar no mínimo três sínteses do NCL, a fim de verificar a reprodutibilidade da metodologia proposta;
- Analisar o rendimento do produto ao final da síntese;
- Caracterizar físico-quimicamente o produto obtido com as técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a fim de analisar a mudança na estrutura da lignina;
- Verificar por microscopia óptica das amostras a superfície do material obtido;

- Realizar caracterização espectroscópica de FTIR, Raman e microscopia óptica em OG e OGr que será utilizado como referência para comparar com os resultados das sínteses dos NCLs.

2 JUSTIFICATIVA

O método mais comum de síntese de OG é atualmente a metodologia de *Hummers*, que se baseia na oxidação química do grafite, seguida de esfoliação mecânica. Este método é relativamente simples e costuma ser adaptado para cada realidade de aplicação ou pesquisa básica do material (*Hummers* e Offeman, 1958). Além disso, é possível obter um bom rendimento de OG ao final do processo de oxidação (ALBUQUERQUE, 2021, p.37). Apesar de o OG *Hummers* ser considerado estrategicamente melhor quando comparado com outras metodologias conhecidas, existem algumas desvantagens que podem ser destacadas, como: a necessidade da utilização de ácidos fortes, a utilização do grafite como matéria-prima, que é um recurso mineral não renovável, excessivo consumo de água e formação de grande quantidade de descarte ácido (ALBUQUERQUE, 2021, p.37; LUZARDO, 2019, p. 28).

Nesse contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas com a intenção de propor uma alternativa mais sustentável para a produção de um nanomaterial de carbono que disponha das características e propriedades similares ao OG, visando uma rota de síntese verde, mais econômica e de fácil escalonamento, objetivando a produção em larga escala, de forma a contribuir com o desenvolvimento de novos materiais tecnológicos de alto valor agregado para futuras aplicações industriais.

A lignina é uma ótima opção a substituta do grafite, pois apresenta grande quantidade de anéis aromáticos, além de ser extremamente abundante, é um recurso natural renovável, podendo ser extraída de diversas fontes de biomassas. Ademais, a lignina pode ser reaproveitada de resíduos industriais das produções de papel e celulose. É válido ressaltar, que o Brasil reúne as condições necessárias para o aproveitamento de ligninas das suas biomassas, uma vez que possui um território extenso e um clima favorável. Dentro desse cenário brasileiro, segundo a IBÁ (Indústria brasileira de árvores), em seu relatório anual de 2022, o total de árvores plantadas no país foi de 9,93 milhões de hectares, eles ainda ressaltam que este crescimento ocorre em sua maioria em áreas anteriormente degradadas. Ainda é relatado no relatório citado que a produtividade do eucalipto, extremamente utilizado pelas indústrias de papel e celulose, alcançou 38,9 m³/ha/ano em 2021, maior nível desde 2014, e o pinus chegou a 29,7 m³/ha/ano, espécie vegetal também muito relevante, na indústria de papel. Dessa forma, é imprescindível o estudo para o desenvolvimento de uma nova tecnologia de síntese de um material de carbono nanoestruturado considerando a disponibilidade de recursos naturais oferecidos pelo território brasileiro, tendo em vista as necessidades das indústrias que buscam por inovação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

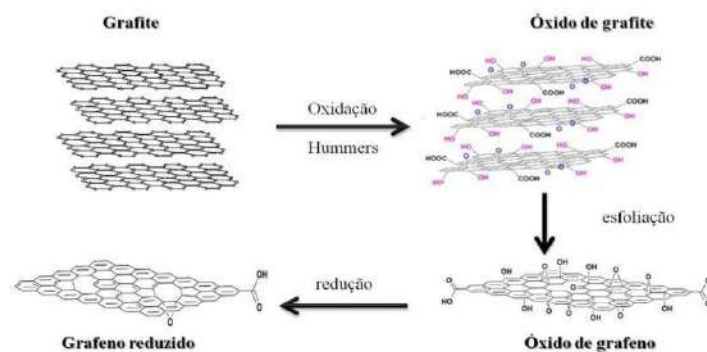
3.1 Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

O grafeno é um material bidimensional que apresenta ligações de carbono com hibridização sp^2 formando uma rede hexagonal (LI, Zihao *et al.*, 2019). Ele apresenta diversas propriedades interessantes, como alta condutividade elétrica e térmica (KUILLA, Tapas *et al.*, 2010), além de possuir grande resistência mecânica (LEE, Changgu *et al.*, 2008). As propriedades promissoras do grafeno levam os cientistas a empreender grandes esforços em estudos relacionados às diversas aplicações de grafeno, podendo ser em dispositivos eletrônicos de alta velocidade, como também em nanocompósitos melhorando as propriedades de matrizes poliméricas, entre outros (KUILLA, *et al.*, 2010).

O óxido de grafeno, por sua vez, possui propriedades distintas do grafeno, e também é matéria de grande interesse pela comunidade científica e acadêmica. O OG pode ser altamente funcionalizado, possuindo uma grande quantidade de defeitos em sua estrutura hexagonal de ligações carbono-carbono, ou pode ser menos oxidado, de acordo com a necessidade de aplicação, isso faz com que o uso do nanomaterial seja ajustável às necessidades da indústria. O OG possui grupos funcionais contendo oxigênio, como carbonila ($C = O$), ácido carboxílico ($-COOH$), hidroxila (OH), entre outros (SMITH *et al.*, 2019).

O óxido de grafeno reduzido (OGr), é obtido a partir da redução térmica ou química do OG, ou seja, o OGr comparado ao OG, possui menor grau de funcionalização em sua estrutura carbonácea, assemelhando-se assim, ao grafeno (PEI & CHENG, 2012), um esquema representativo pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Esquema para a obtenção de OG e OGr a partir da esfoliação do grafite.

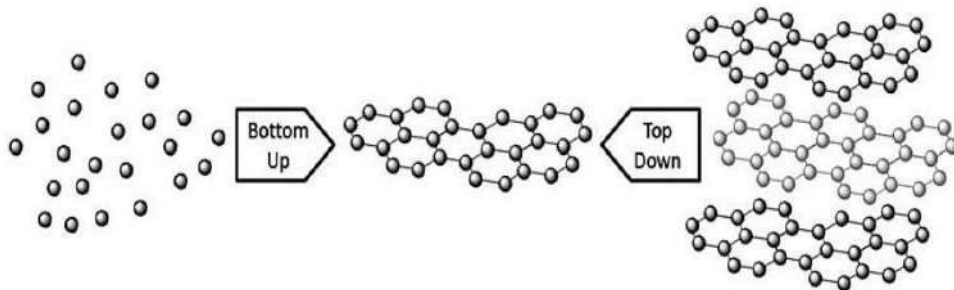


Fonte: ZARBIN & OLIVEIRA (2013)

3.2 Principais metodologias de síntese do grafeno e de seus derivados

Para a obtenção do grafeno, existem diferentes metodologias que envolvem duas abordagens principais, sendo elas: *top-down* e *bottom-up* (Figura 4). O *top-down* é baseado na separação das camadas de grafite, isto é, a esfoliação do grafite. Esta técnica parte sempre de um material carbonáceo maior para um menor, visando produzir folhas individuais de grafeno. Já a abordagem *bottom-up*, visa produzir o grafeno a partir de moléculas simples que contém carbono, como por exemplo: metano e etanol (MARASCHIN, 2016).

Figura 4 - Esquema de síntese da abordagem top-down e bottom-up.



Fonte: MARASCHIN (2016)

Os métodos de *top-down* incluem técnicas baseadas na esfoliação mecânica e/ou esfoliação através da oxidação química do grafite, essas metodologias são muito utilizadas para fins de pesquisa acadêmica, por serem relativamente simples. No entanto, a esfoliação mecânica, ou micro esfoliação mecânica, utilizada pela primeira vez para isolar folhas de grafeno, é feita a partir da separação das camadas de grafite com o auxílio de fita adesiva (NOVOSELOV *et al.*, 2004), onde é possível se obter ótimas folhas de grafeno para fins de caracterização do material. Porém, por ser um método demasiadamente artesanal, esta técnica não produz grafeno em larga escala, sendo inviável para fins comerciais. Já a esfoliação através da oxidação química do grafite parte da inserção de grupos oxigenados intercalados na estrutura do grafite, ou seja, a matéria-prima é oxidada produzindo o óxido de grafite que em seguida é esfoliado em banho ultrassônico para melhor separação das folhas de grafeno oxidado (OG), que pode ser reduzido, diminuindo a quantidade de funcionalização (defeitos) nas folhas, resultando no OGr (Figura 2). Apesar de ser relativamente simples e até mesmo escalonável, a síntese de OG através da oxidação química possui algumas desvantagens, como: a utilização de ácidos fortes e solventes orgânicos, além do grande gasto de água que é

utilizada para neutralizar o produto sintetizado. Na literatura, foram descritas três principais rotas de oxidação química do grafite, são elas: os métodos de *Brodie* (BRODIE, 1859), *Staudendenmaier* (STAUDENMAIER, 1898) e *Hummers* (HUMMERS & OFFEMAN, 1958), sendo este último, o mais utilizado atualmente. Desejando que o nanomaterial se torne o mais próximo possível do grafeno, o OG é reduzido após a oxidação do grafite. Quando a redução do OG é feita por rota química, são utilizados agentes redutores como o ácido ascórbico, borohidreto de sódio e hidrazina; já quando é feita a redução térmica, o OG é submetido a um rápido aumento de temperatura, ocasionando a liberação de CO, CO₂ e água, fazendo com que a pressão interna aumente e assim as folhas separem-se umas das outras (MARASCHIN, 2016). Em geral, a redução térmica costuma ser muito utilizada, isso porque, não há necessidade de purificação do material após o processo.

Em contra partida, os métodos que envolvem a abordagem *bottom-up*, inclui dentre outros, o método CVD, deposição química em fase vapor, sendo este um método excelente para a produção de folhas de grafeno com poucas camadas, com poucos defeitos, e portanto, ideais para aplicações em eletrônica. No entanto, esta metodologia utiliza substratos como Si, Ni ou Cu (metal como catalisador), onde a folha de grafeno é crescida e depositada, sendo assim, o tamanho da folha é sempre limitada ao tamanho do substrato, e além disso, é necessário empregar altas temperaturas e baixa pressão para que a deposição ocorra (STRUDWICK, 2015), tornando o método caro e com maior gasto de energia. Outra limitação desse método consiste na quantidade limitada de folhas de grafeno que são produzidas pelo método, tornando-o, inviável para a produção de quantidades elevadas de grafeno, como por exemplo, o necessário para a fabricação de nanocompósitos poliméricos.

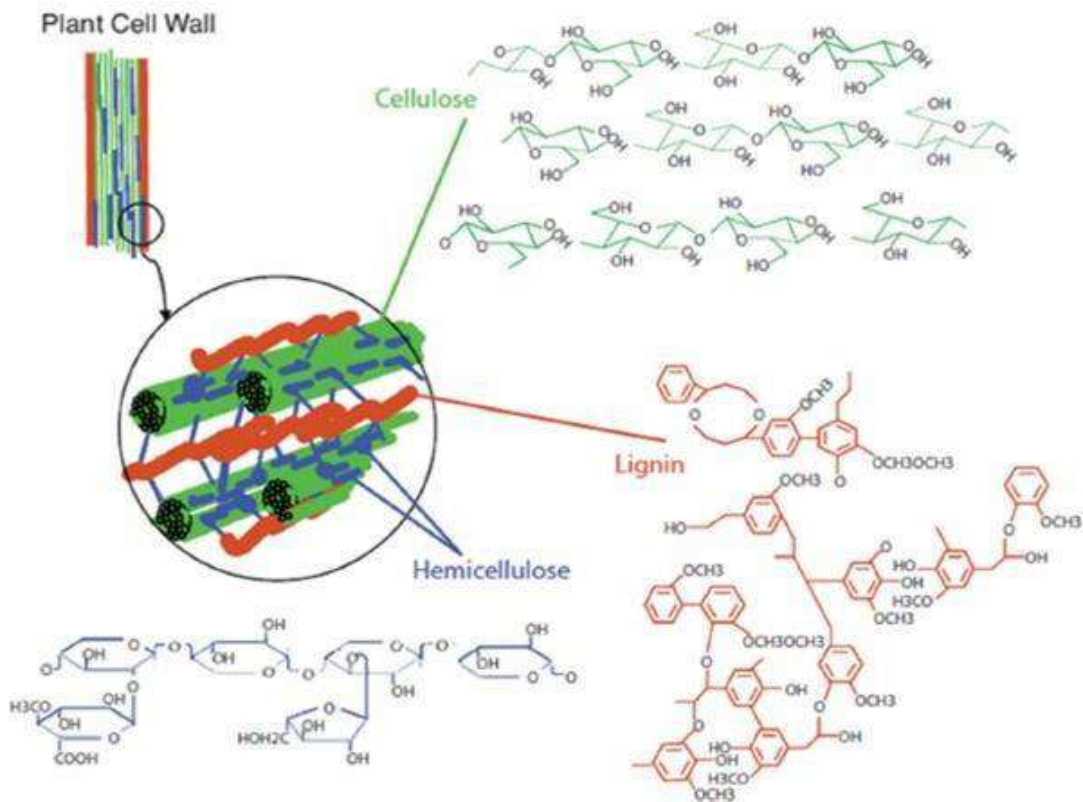
3.3 Aspectos gerais sobre a lignina

A lignina é um biopolímero produzido pelo metabolismo celular das plantas, ela é responsável por manter a integridade das estruturas de paredes celulares, além de garantir rigidez e resistência ao caule (BOERJAN, *et al.*, 2003). Depois da celulose e da hemicelulose, a lignina é o biopolímero mais abundante na parede celular das plantas vasculares, e é equivalente a 30% do carbono orgânico da biosfera (BOERJAN, *et al.*, 2003; WANG, *et al.*, 2017) (Figura 5).

A molécula de lignina possui como precursores os monolignóis, que consistem em álcool paracumarílico (H), álcool sinapílico (S) e álcool coniferílico (G), levando a formação de unidades fenilpropanóides: p-hidroxifenil (H), Siringil (S) e Guaiacil (G) (BOERJAN, *et*

al., 2003; LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014; OLIVEIRA, 2016) (Figura 6). A união dessas unidades forma a complexa molécula de lignina, que em sua biossíntese varia em quantidade de álcoois sinalipíticos, coniferílicos e paracumarílicos, promovendo dessa forma, uma variação na estrutura da lignina de acordo com as espécies de plantas e suas idades, como também a todos os demais fatores que envolvem o crescimento e desenvolvimento dos vegetais. Dessa forma, a lignina pode ser definida como um bio-heteropolímero aromático complexo derivado das três unidades fenilpropanóides citadas anteriormente.

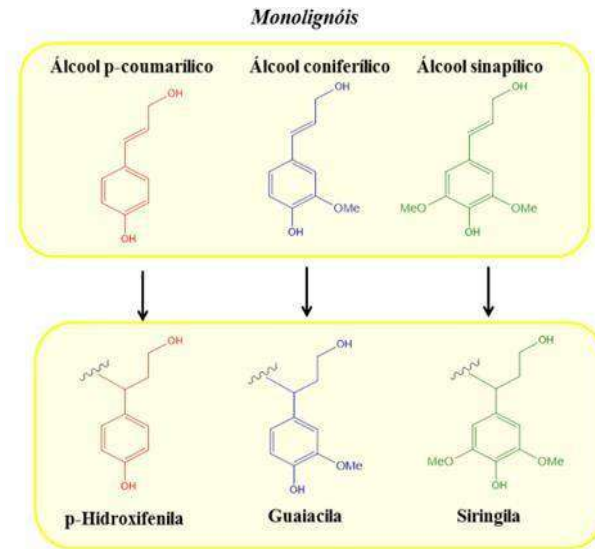
Figura 5- Representação da parede celular vegetal.



Fonte: WANG, *et al.* (2019).

Legenda: Representação contendo moléculas de celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 6- Precursores monolignóis que formam o polímero da lignina.



Fonte: OLIVEIRA (2016).

Nos últimos anos, diversos estudos vêm sendo realizados em torno da molécula de lignina e de sua transformação, visto que, este polímero natural é uma fonte de carbono abundante e é um dos principais recursos de aromáticos da natureza e apesar de se ter conhecimento da estrutura química primária da molécula com base nos primordiais monômeros que a compõe, ainda é um desafio para a ciência definir a estrutura complexa deste heteropolímero que varia por múltiplos fatores que vão desde a biossíntese do mesmo, até as condições ambientais e espécies de plantas utilizadas como fonte de lignina. Contudo, a fórmula de constituição química da lignina equivale a aproximadamente $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$, sendo em torno de 63,4% de carbono, 30% de oxigênio, 5,9% de hidrogênio e 0,7% de cinzas (elementos minerais) (DU *et al.*, 2018).

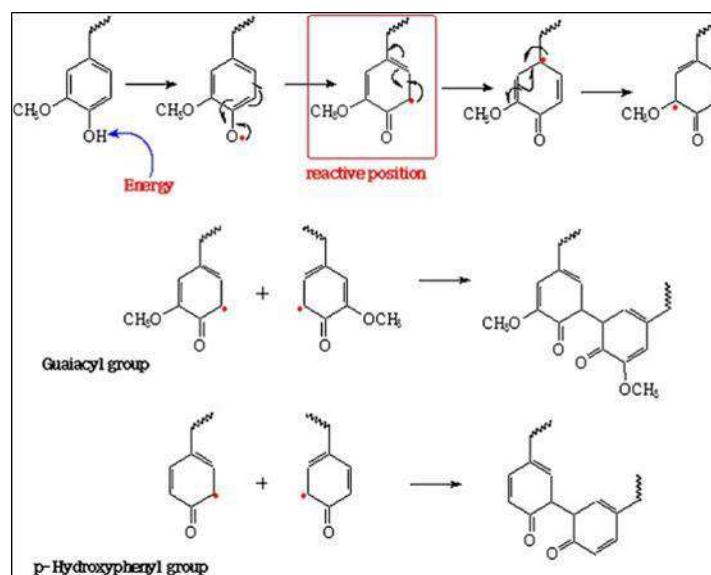
Algumas abordagens de tratamento de lignina descritas na literatura serão citadas brevemente como modelos de embasamento teórico para o desenvolvimento da metodologia proposta neste trabalho, como se segue:

Radiação ultravioleta

A utilização da radiação ultravioleta a fim de promover superfícies de lignina bem definidas foi proposta por SOUZA *et al.*, (2019), neste trabalho, a lignina foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar e o tratamento foi feito com plasma SF₆ e radiação ultravioleta na

molécula, nesses dois métodos testados, observou-se a formação de revestimentos reticulados mais estáveis, promovendo assim, a redução na quantidade de grupos hidroxila na superfície, ocasionando a reticulação dos anéis aromáticos. A radiação ultravioleta, no entanto, fez com que os revestimentos de lignina se tornassem mais hidrofílicos, já os revestimentos obtidos por plasma resultaram em uma superfície mais hidrofóbica (SOUZA *et al.*, 2019). O mecanismo proposto de reticulação dos anéis, investigado no artigo mencionado, pode ser observado na Figura 7.

Figura 7- Mecanismo proposto de reticulação de anéis aromáticos.



Fonte: SOUZA *et al.*,(2019).

Legenda: Reações entre os grupos OH a partir da incidência de energia, evidenciando o efeito de ressonância do elétron promotor das possíveis ligações cruzadas entre os anéis aromáticos.

Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica (CHT) é um recurso que une a alta temperatura com água e alta pressão (TANG, *et al.*, 2018). A fabricação de microcristais de grafeno a partir de lignina foi proposta por TANG, *et al.*,(2018), utilizando-se das técnicas de pirólise e carbonização hidrotérmica. Resumidamente, as técnicas são descritas a seguir: primeiramente a amostra é aquecida em forno tubular à pressão atmosférica até a temperatura de 180 °C, sob fluxo de nitrogênio. Posteriormente, o material passou por processo de carbonização e grafitação em temperaturas selecionadas: 800 °C, 1000 °C ou 1200 °C, isso em atmosfera de nitrogênio com a temperatura sendo mantida pelo período de três horas.

A carbonização hidrotérmica foi realizada em reator a uma temperatura bem mais baixa que a pirólise, com uma pressão de vapor de água correspondente à temperatura. Posteriormente, o material passou por pirólise térmica em forno tubular a uma temperatura elevada. Segundo os autores, a técnica de carbonização hidrotérmica é importante, pois não é necessário que a temperatura seja muito elevada, devido à alta pressão do vapor de água (TANG, *et al.*, 2018).

Ainda sobre a relevância da carbonização hidrotérmica, segundo KIM *et al.*, (2015), em seu trabalho objetivando obter um recurso energético renovável para recuperação de energia utilizando como matéria-prima precursora a celulose bruta, os efeitos da CHT na celulose, resultou em um biocarvão com maiores frações aromáticas e alifáticas do que a celulose bruta, além disso, ela apresenta vantagens como alto rendimento do produto (TANG, *et al.*, 2018). Diversas revisões da literatura sobre o processo de CHT vêm afirmando que biomassas podem ser convertidas em combustíveis sólidos ricos em carbono e a aromatização e polimerização por condensação têm sido reconhecidas como mecanismo de reação durante a carbonização hidrotérmica em biomassas lignocelulósicas (FUNKE e ZIEGLER., 2010; TANG, *et al.*, 2018).

O ácido ascórbico

O ácido ascórbico, vitamina C, foi descrito como agente redutor, sendo utilizado na síntese verde de OGr a partir do óxido de grafite em substituição da hidrazina (N_2H_4), que é um reagente altamente tóxico. Além do mais, uma vantagem do uso da vitamina C, é que sua fórmula é composta apenas por carbono, oxigênio e hidrogênio, evitando que haja contaminação na amostra de outros heteroátomos que não existam previamente na amostra (FERNÁNDEZ-MERINO *et al.*, 2010). Visto essa característica redutora do ácido ascórbico, neste trabalho ele é utilizado como proposta de agente antioxidante da amostra de lignina durante o tratamento térmico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a síntese do NCL foi utilizada como material precursor a lignina alcalina adquirida pela Sigma-Aldrich, sob o número de registro CAS 8068-05-1, referência: 471003 e lote: MKCL1039. O ácido ascórbico utilizado como solução antioxidante foi obtido pela Sigma Aldrich da marca Vetec.

O OG e OGr empregado neste trabalho como nanomateriais de referência para análise comparativa dos resultados obtidos, foram produzidos através do método *Hummers* pelo Laboratório de Fenômenos de Superfície (LAFES) da Divisão de Materiais (DIMAT) no Instituto Nacional de metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho se encontram dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Lista de equipamentos.

Equipamentos	Descrição
Forno ultravioleta	Nova Scan-PSD Pro Series
Autoclave	Autoclave Vitale 21
Estufa a vácuo	SP Labor
Forno Mufla	EDG 3P-S, 1800
Lavadora Ultrassônica	Eco-Sonics Ultronique Q5.9/37

4.3 Metodologia

A transformação da molécula de lignina em um nanocarbono ocorreu através de um processo de termoconversão, ou seja, foi realizada pirólise. Porém, para que durante a exposição do material à temperatura elevada não ocorresse combustão, e conseqüentemente, perda excessiva de massa, que seria convertido em carvão, as amostras foram tratadas previamente em forno ultravioleta, autoclave e estufa a vácuo, para posterior pirólise com menor gasto de energia e esfoliação em banho ultrassônico.

A fim de analisar a reprodutibilidade do método, foram realizadas três sínteses do NCL, nomeados da seguinte forma: NCL 1, NCL 2 e NCL 3 e ambas as sínteses seguiram o mesmo procedimento metodológico.

Inicialmente, 10g de lignina, com a finalidade de aumentar a superfície de contato do material, foram dispostas uniformemente em quatro placas de petri destampadas e colocadas em forno ultravioleta durante 30 minutos a 50°C. Este processo é importante para promover a reticulação dos anéis aromáticos da lignina.

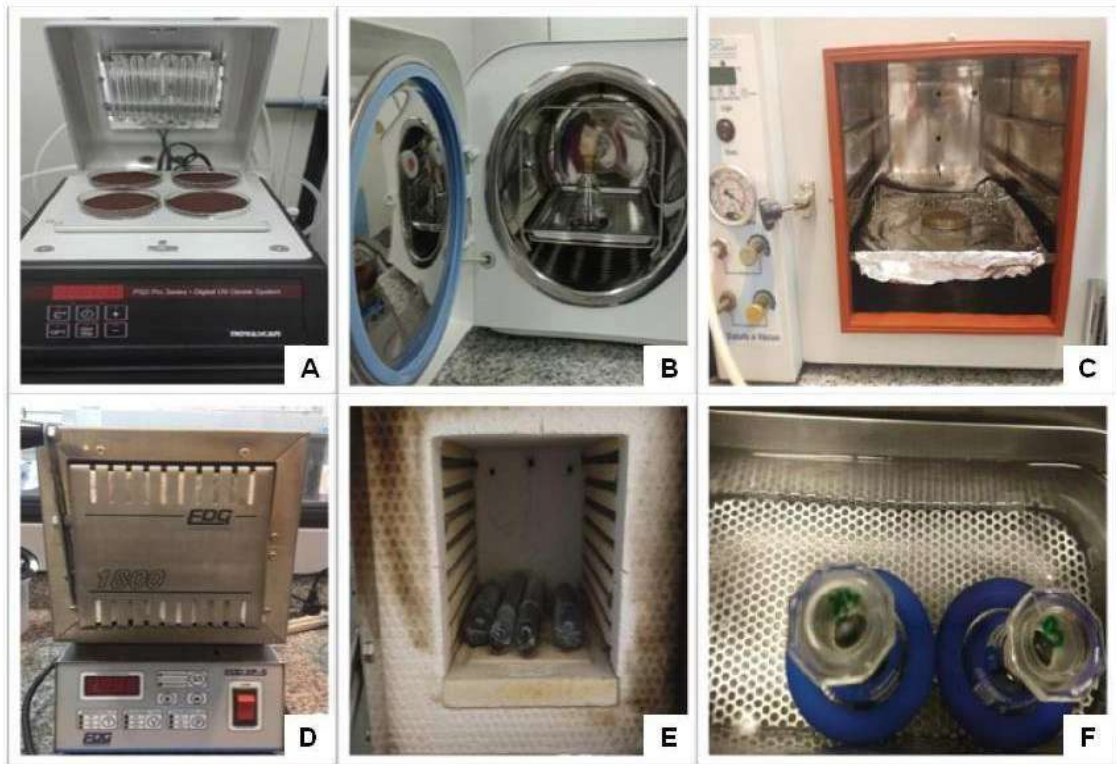
Em seguida, foi realizada uma carbonização hidrotérmica em baixa temperatura; o material foi transferido para um erlenmeyer, tampado com rolha de papel filtro e colocado em autoclave, para assim, promover a policondensação dos anéis presentes na amostra. O ciclo da autoclave foi programado de forma automática, passando pelas etapas de aquecimento, esterilização e secagem do material. A temperatura máxima atingida foi de 129° C, enquanto que a pressão oscilou entre 0,15 a 0,19 Mpa. O tempo total do processo de autoclave durou em média 1 h.

A terceira etapa do tratamento consiste em inserir a amostra de lignina em estufa a vácuo a uma temperatura de 150° C durante 1 hora, onde tão logo, inicia-se a eliminação de voláteis. Esta etapa é fundamental, e pode ser definida como uma pré-pirólise, pois, dessa forma, a temperatura final da pirólise e o tempo de exposição do material não precisam ser muito altos. Em contrapartida, com o início da eliminação de alguns voláteis, menos gases são liberados durante o processo de pirólise, evitando assim, o contato da amostra com uma menor quantidade de gases que, naturalmente reagem com o material, causando a combustão do mesmo.

Por fim, para a pirólise, a lignina foi distribuída em barcas de quartzo, umedecidas por gotejamento com solução de ácido ascórbico (0,5 mol L⁻¹ em isopropanol) exercendo a função de antioxidante. Na sequência, as barcas foram fechadas e amarradas com o auxílio de fio de tungstênio. A pirólise foi realizada a 800° C durante 10 min em forno mufla previamente saturado sob atmosfera de nitrogênio com o intuito de diminuir o contato das amostras com o oxigênio e outros elementos, evitando que ocorram reações desfavoráveis ao processo. O aquecimento do forno se deu por uma rampa de 10° C min⁻¹

Finalmente, as amostras foram maceradas em gral e pistilo de ágata para homogeneizar o tamanho das partículas, seguido de diluição em álcool isopropílico (10 mg mL⁻¹) e sonicada em banho de ultrassom pelo período de 1 h a 154 W de potência. A secagem do material obtido ocorreu em estufa a 60° C.

Figura 8 - Etapas da metodologia de síntese do NCL.



Fonte: De autoria própria.

Legenda: (A) Amostra no forno ultravioleta; (B) amostra em autoclave; (C) amostra em estufa a vácuo; (D) e (E) forno mufla utilizado para pirólise e amostras dentro das barcas de quartzo após a pirólise respectivamente; (F) esfoliação em banho ultrassônico.

4.4 Caracterização

4.4.1 FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o objetivo de caracterizar as amostras em relação a identificação de grupos funcionais presentes no material de lignina antes e depois da síntese, e compará-los com os nanocarbons OG e OGr fornecidos pelo INMETRO. As configurações utilizadas nas análises foram no modo de transmitância com faixa de detecção de 4000 a 400 cm^{-1} , número de varreduras de 16, passo 1 cm e resolução de 4 cm^{-1} . Para tais análises, foi utilizado o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FTIR.

As amostras em estado sólido (em pó) foram preparadas misturando-as com brometo de potássio (KBr) a fim de produzir pastilhas para a análise. As pastilhas foram feitas com o

auxílio de um pastilhador em prensa hidráulica da marca Atlas T 25 sob pressão de $9,99 \times 10^{11}$ Pa.

Tabela 2 - Condições de preparo das pastilhas para FTIR.

Amostra	Quantidade de amostra (mg)	KBr (mg)
Lignina	0,50	150
NCL 1	0,44	150
NCL 2	0,41	150
NCL 3	0,45	150
OG	0,50	150
OGr	0,14	150

4.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito utilizada para caracterização da estrutura físico-química de materiais. Neste trabalho, a técnica de Raman teve o objetivo de verificar a transformação da estrutura da lignina em um nanocarbono, fornecendo informações valiosas em relação ao grau de defeitos na rede polimérica produzida através da metodologia de síntese proposta.

As análises foram executadas em um espectrômetro Witec Alpha 300 com linha de laser de 514,5 nm, usando um microscópio com a objetiva de 100x para todas as amostras, com exceção da amostra de OGr feita em objetiva de 20x. A potência do laser foi mantida a 0,5 mW. Os espectros finais foram obtidos pela média de cinco medições feitas em pontos aleatórios das amostras, em cada ponto as medições foram realizadas usando o tempo de integração de 1 segundo e 10 acumulações, com a faixa de número de onda de 100 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas no formato de pastilhas de aproximadamente 2 a 3mm de espessura, utilizando-se de 250 mg de amostra para cada pastilha. O OG, no entanto, foi disperso em água e deixado em banho ultrassônico durante 6 h, e em seguida, a solução foi gotejada em lâmina de vidro e posta para secar em estufa a 60° C .

4.4.3 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi realizada com o objetivo de verificar a superfície dos nanocarbonos obtidos a partir de lignina e compará-los com os materiais de OG e OGr. Tal análise foi feita por meio do Microscópio Óptico Carl Zeiss Axio Tech Vario, em lentes de aumento de 50x para o OG e 20x para OGr e NCLs. As amostras foram preparadas conforme especificado na Tabela 3.

Tabela 3 - Preparo de soluções para microscopia.

Amostra	Dispersão	Concentração
OG	Água	10mg/mL
OGr	DMF	4mg/mL
NCL 1	Isopropanol	10mg/mL
NCL 2	Isopropanol	10mg/mL
NCL 3	Isopropanol	10mg/mL

As soluções das amostras foram sonicadas em banho de ultrassom durante 6 h, em seguida foram diluídas em 1 μ L por mL e colocadas para sonicar por mais 5 min. Foram pingados 40 μ L de cada amostra diluída em óxido de silício de 300 nanômetros. Para a análise do OG, também foi realizada micrografia da amostra em concentração de 10mg / mL⁻¹. Os óxidos de silício foram previamente limpos em banho ultrassônico durante 5 min em cada um dos seguintes produtos: água deionizada, acetona, isopropanol e água deionizada novamente. Os óxidos de silício foram secos em placa de aquecimento à 55° C.

5 RESULTADOS

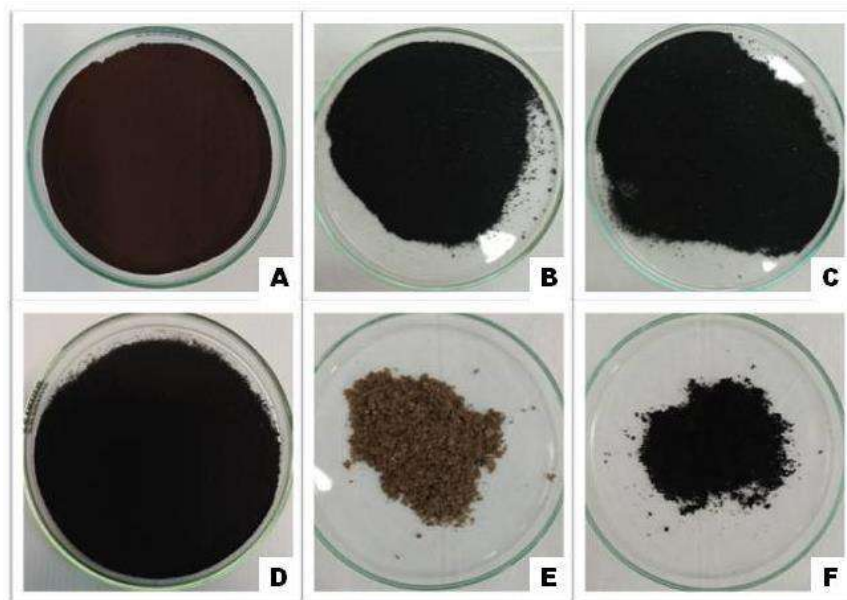
5.1 Rendimento

O controle de massa dos nanocarbonos sintetizados se deu a partir da pesagem da massa da lignina antes do procedimento de síntese a ser realizado e ao final de todo o processo. Os nanocarbonos obtidos resultaram em alto valor de rendimento, estando acima de 50% em ambas as amostras, como pode ser visto na Tabela 4. A Figura 9 mostra a aparência dos NCLs, bem como a aparência da lignina e das amostras de OG e OGr.

Tabela 4 - Tabela de rendimento das sínteses.

Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimento (%)
NCL 1	10,04	5,50	54,78
NCL 2	10,00	5,62	56,20
NCL 3	10,07	5,40	53,62

Figura 9 - Aparência das amostras.



Legenda: (A) Lignina; (B) NCL 1; (C) NCL 2; (D) NCL 3; (E) OG; (F) OGr.

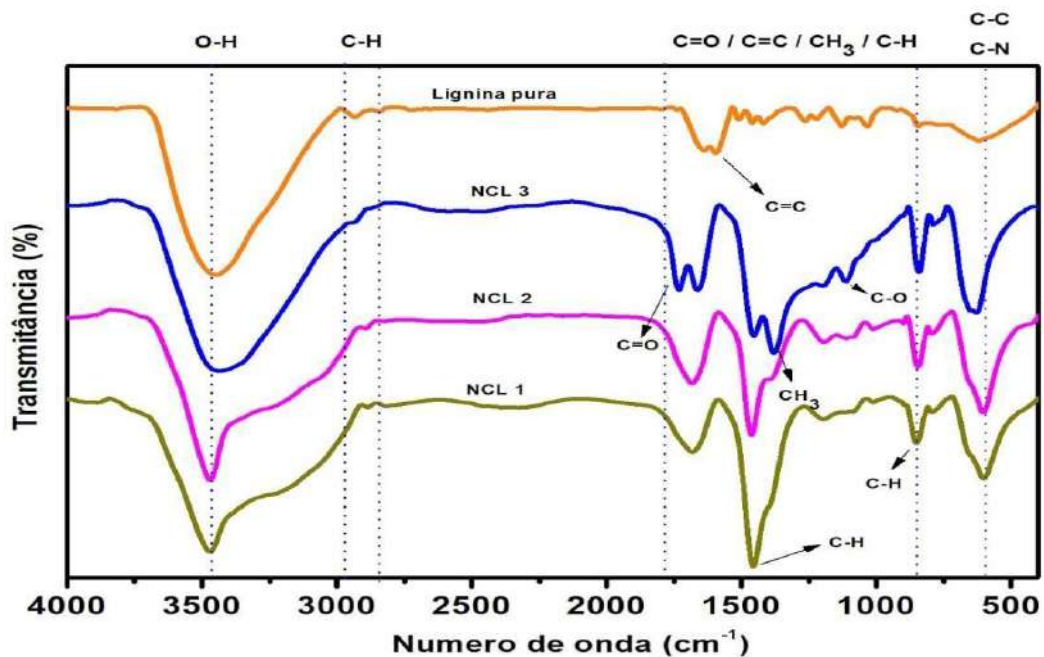
5.2 FTIR

As análises dos espectros de FTIR das Figuras 10 e 11 e Tabelas 5 e 6, foram feitas com base em COLTHUP, 2012 e nos estudos de WANG *et al.*, 2021; ZHUANG *et al.*, 2020; EMIRU, *et al.*, 2017; e com a Tabela de valores de absorção no infravermelho, disponível em <https://edisciplinas.usp.br>.

De acordo com a Figura 10 é notável a diferença entre a estrutura da lignina pura (lignina alcalina comercial) e a estrutura das amostras NCL 3, NCL 2 e NCL 1. O material obtido a partir da metodologia proposta apresentaram uma maior intensidade nas bandas entre o número de onda 1800 e 800 cm^{-1} , faixa essa relacionada a vibração de esqueletos aromáticos (WANG *et al.*, 2021) característicos da estrutura da lignina. Além disso, foi constatada uma evidente banda relacionada a ligações O-H de grupos fenólicos e água, na região entre 3550 e 3400 cm^{-1} .

Observou-se uma diferença entre os nanocarbonos produzidos, as sínteses NCL 1 e NCL 2, tiveram um resultado praticamente idêntico entre si, enquanto que a NCL 3, comparada às duas anteriores apresentou diferenças em seus grupos funcionais de ligações de dipolo.

Figura 10 - Análise comparativa de FTIR.



Fonte: De autoria própria.

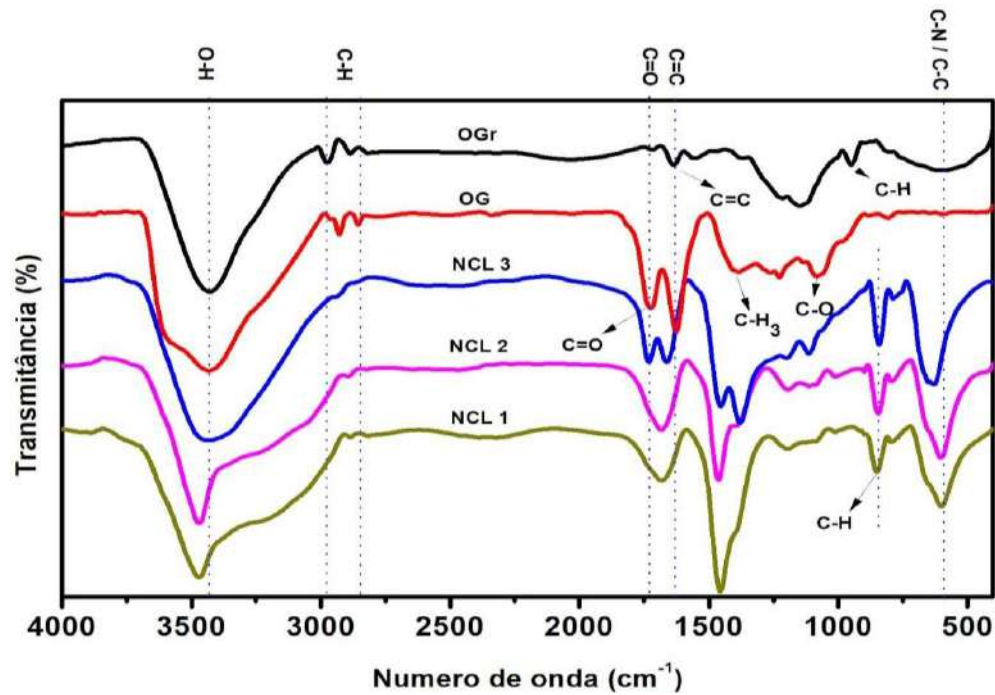
Legenda: Amostras de lignina pura, NCL 3, NCL 2 e NCL 1.

Tabela 5 - Tabela de atribuições dos grupos funcionais, relacionada à Figura 10.

Números de onda (cm^{-1})	Atribuição
~3450	O-H / C-OH / N-H
~2920 – 2840	Alongamento C-H (unidades guaiacil e siringil)
~1800 - 800	Vibração esquelética aromática
~1618	Alongamento C=O; O-H adsorvido
~1508	Alongamento C=C; C-C
~1457	Deformação C-H (em metil e metileno)
~1424	Deformação C-H (banda do grupo carboxila)
~1370	Flexão de C-H, alongamento de C-H em CH_3
~850	C-H
~600	C-C / C-N

Os espectros observados na Figura 11 estão correlacionados à Tabela 6, neles podemos identificar diferenças importantes entre os nanomateriais de carbono obtidos a partir da lignina e os materiais de referência OG e OGr. Destaca-se nos NCLs uma diminuição na intensidade das bandas entre ~ 2981 e $\sim 2856 \text{ cm}^{-1}$ referentes a ligações C-H, porém há um maior alargamento na banda característica de O-H livre e O-H associado ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) indicando uma junção com as bandas relacionadas a C-H, isto aponta um surgimento de ligações de C-N (não indicado na imagem, para maior simplificação), o que corrobora com o aparecimento de ligações C-N muito evidentes em $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ nos NCLs, uma vez que, o OG e o OGr não possui uma banda evidente nesta região. Além disso, entre as regiões $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ nota-se uma maior incidência de ligações de hidrogênio nos NCLs, o OGr também apresenta esta característica em $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que o OG possui pequenos sinais nesta região, mas com um maior sinal em $\sim 1073 \text{ cm}^{-1}$ de C-O.

Figura 11 - Espectros de FTIR.



Fonte: De autoria própria.

Legenda: Amostras de NCL 3, NCL 2, NCL 1, OG e OGr.

Tabela 6 - Tabela de atribuições dos grupos funcionais relacionados à Figura 11.

Números de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
~3435	O-H / C-OH / N-H
~2981 - 2856	C-H
~1735	C=O
~1631	C=C
~1380	C-H ₃
~1073	C-O
~950	C-H
~848	C-H
~600	C-C / C-N

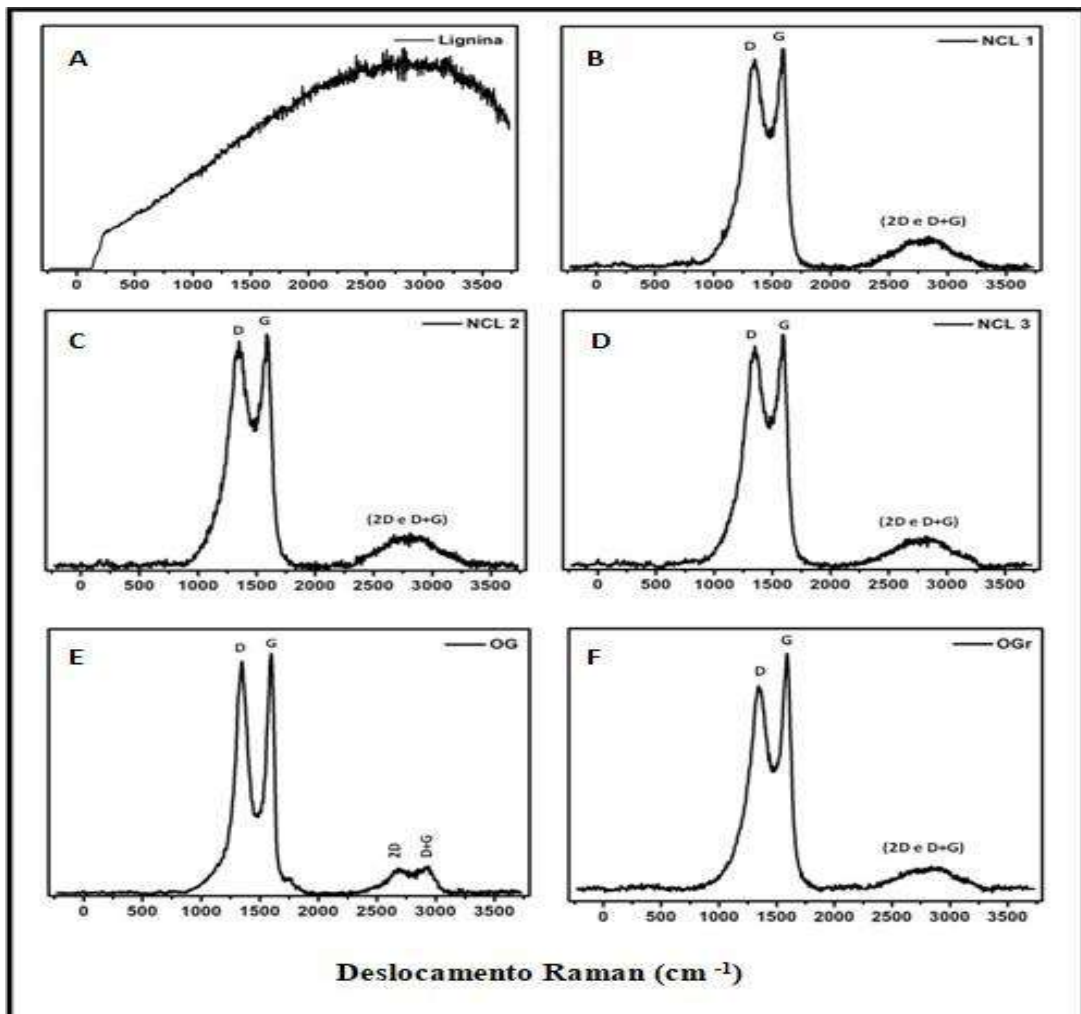
5.3 Espectroscopia Raman

A Figura 12 mostra os resultados da espectroscopia Raman. A lignina vista em (A), não possui picos característicos de materiais carbonáceos grafíticos, ou seja, as ligações C-C em $\sim 1580\text{cm}^{-1}$. Os NCLs, no entanto, apresentaram as bandas D e G, em $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ e $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ respectivamente. A faixa conhecida como banda D se refere aos defeitos, como vacâncias e interações entre outros átomos, sendo eles, hidrogênio, oxigênio, entre outros. Esta banda está relacionada ao grau de desordem, indicando um material com estrutura amorfa. Já a banda G fornece informações sobre o grau de vibrações C-C, representando o plano de átomos de carbono nas estruturas onde ocorrem ligações do tipo sp^2 (LUZARDO, 2019; KANIYOOR E SUNDARA, 2012; KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2013).

Dessa forma, nota-se que os NCLs apresentaram uma similaridade com o OG e o OGr, pois após as etapas de síntese, o material não se encontra com uma estrutura totalmente amorfa, afirmação essa, comprovada pelo surgimento das bandas D e G. Além disso, outro aspecto relevante é o surgimento das bandas conhecidas como 2D e D+G, na faixa entre 2700cm^{-1} e 2900cm^{-1} , e são caracterizadas por serem uma contribuição de segunda ordem, sendo um indicativo de maior grau de cristalinidade do material (LUZARDO., 2019). Nesse sentido, o resultado é coerente, uma vez que as contribuições de segunda ordem, 2D e D+G, exprimem uma pequena definição no espectro de OG, apesar de serem muito pouco intensas. Em relação aos NCLs, verificou-se o surgimento dessas bandas, porém não possuem traços definidos, em contrapartida, o espectro de OGr, assim como os dos NCLs, também não indicam uma boa definição na região de segunda ordem, demonstrando maior similaridade dos NCLs com o OGr, embora o OGr possua uma menor quantidade de defeitos em sua estrutura, indicado numa menor intensidade da banda D, como pode ser visto em (F) na Figura 12.

A Tabela 7 mostra os valores de intensidade (I) e área (A) das bandas D e G (ID; IG; AD e AG respectivamente). Os valores foram obtidos a partir das funções de Lorentzian, dessa forma foram calculadas as razões ID/IG e AD/AG. Estes cálculos são importantes, pois a largura das bandas estão relacionadas ao grau de desordem do material (MARTINS *et al.*, 2010), por esse motivo, apesar de ser encontrado na literatura uma vasta discussão sobre a razão ID/IG, neste trabalho também foi levado em consideração as razões AD/AG, pois além da intensidade da banda, a largura, que é levada em consideração no cálculo da área, é muito relevante para comparações de materiais não cristalinos e desordenados, enquanto que a intensidade melhor caracteriza materiais altamente cristalinos, como grafite e grafeno, por exemplo.

Figura 12 - Espectroscopia Raman.



Fonte: De autoria própria.

Legenda: (A) Lignina pura; (B) NCL 1; (C) NCL 2; (D) NCL 3; (E) OG e (F) OGr.

Tabela 7 - Tabela das razões ID/IG e AD/AG.

Amostra	ID	IG	AD	AG	ID / IG	AD / AG
OG	1,13	1,18	187,76	99,64	0,96	1,88
OGr	0,99	1,05	251,04	107,11	0,94	2,34
NCL 1	1,12	1,04	301,00	116,19	1,08	2,59
NCL 2	1,11	1,02	304,05	118,37	1,08	2,56
NCL 3	1,11	1,03	300,96	117,25	1,07	2,56

Enquanto a largura das bandas define o grau de desordem do material, as razões ID/IG indicam o tamanho dos domínios no plano sp^2 (ALBUQUERQUE, 2021). Nesse sentido, o valor de ID/IG perto de zero indica que o material é cristalino, ou seja, um material altamente cristalino possui uma banda G muito mais intensa do que a banda D, dessa forma, a razão ID/IG se aproxima cada vez mais de zero. Logo, pode-se concluir que o grau de cristalinidade é inversamente proporcional ao valor das razões das intensidades, ou seja, conforme a razão das intensidades aumenta, o nível de cristalinidade diminui.

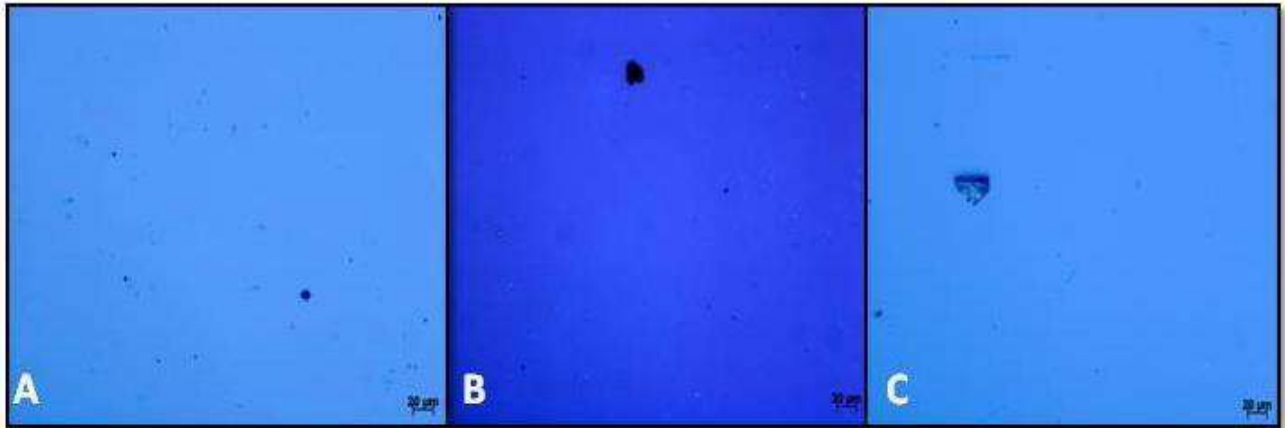
Na Tabela 7, podemos perceber que os valores das razões entre as intensidades das bandas D e G, se encontram relativamente distantes de 0 (zero), uma vez que apresentam grupos oxigenados e defeitos em sua estrutura. Há uma pequena diferença entre as razões ID/IG das amostras de OG e OGr, isso confirma que o OGr é mais reduzido que o OG, porém, podemos afirmar de acordo com esses dados, que o OGr fornecido para este estudo não sofreu uma redução intensa. Comparativamente, às amostras NCL 1, NCL 2 e NCL 3, o resultado é esperado, uma vez que o valor das razões ID/IG estão mais elevados, pouco acima de 1 (um), indicando menor cristalinidade e maior número de defeitos em suas estruturas.

Ainda na Tabela 7, as razões entre as áreas apresentam um resultado mais real, considerando que as amostras possuem uma banda D bastante definida (Figura 11) indicando que o material não é considerado cristalino, mas, no entanto, a banda G e o surgimento das regiões de segunda ordem demonstram o início da cristalização de ambas as amostras. Vale ressaltar, que de acordo com os resultados das caracterizações por espectroscopia Raman, podemos afirmar que o método é reproduzível, uma vez que os resultados estão coerentes entre si.

5.4 Microscopia óptica

A Figura 13 apresenta as micrografias referentes aos NCLs 1, 2 e 3 respectivamente. Estas imagens foram obtidas com aumento de 20x. Podemos observar a dificuldade de dispersão das amostras, em que após a secagem no substrato as partículas aglomeram-se umas às outras.

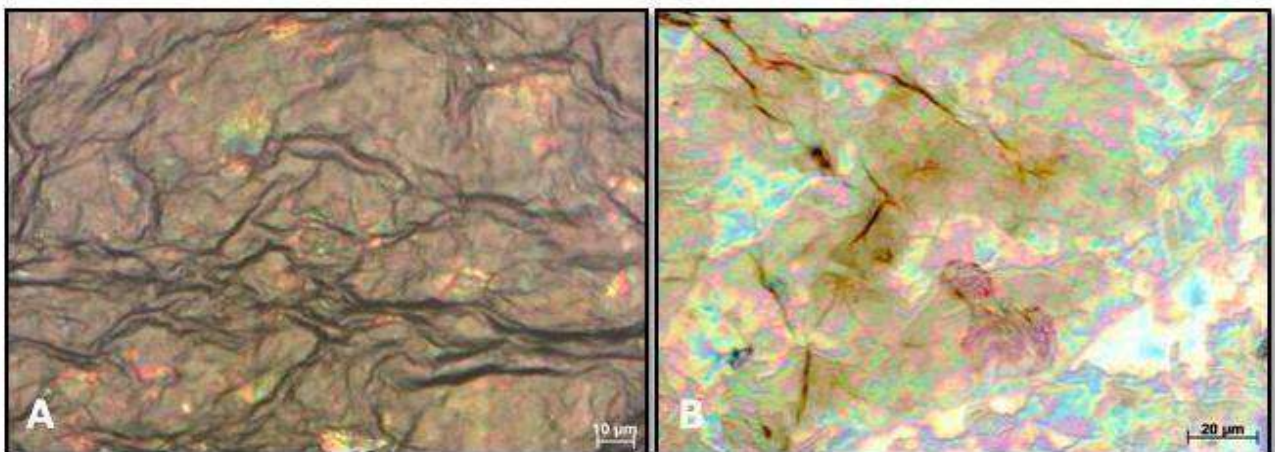
Figura 13 - Micrografia óptica do NCL 1 em A, NCL 2 em B e NCL 3 em C.



Fonte: De autoria própria.

A Figura 14 é referente às micrografias ópticas das amostras de OG, em alta concentração ($10 \text{ mg} / \text{mL}^{-1}$) e em baixa concentração ($1 \mu\text{L}$ por mL), respectivamente, em lentes de 50x. O OG, diferentemente dos NCLs, apresentam uma boa dispersão. A amostra concentrada (Figura 14 A), forma uma espécie de filme e possui uma aparência “enrugada / amassada”. Na Figura 14 B, vemos a mesma solução de OG em menor concentração, onde é possível verificar uma boa dispersão do material principalmente em áreas em que se formam uma película muito fina sobre o substrato e até mesmo com certa transparência. Além disso, também é possível ver a aparência “enrugada” na fina película, característica essa, presente em folhas de óxido de grafeno e de grafeno.

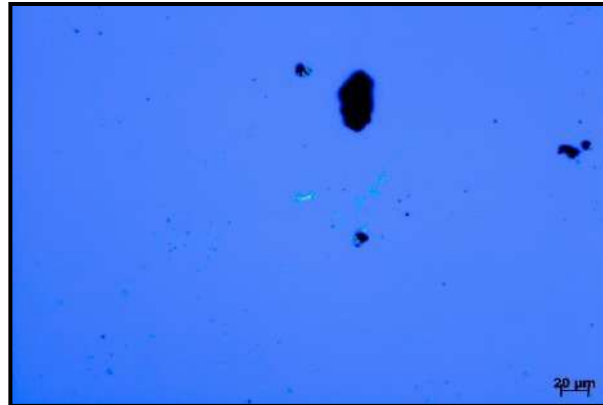
Figura 14 - Micrografia óptica do OG em concentração de 10 mg/mL (A) e do OG diluído em $1 \mu\text{L}$ por mL (B).



Fonte: De autoria própria.

A Figura 15 apresenta a imagem obtida do OGr em lente objetiva de 20x, onde é possível verificar uma similaridade com os NCLs devido à dificuldade de dispersão do material, em consequência, ocorre a aglomeração de partículas no substrato.

Figura 15 - Micrografia óptica do OGr.



Fonte: De autoria própria.

6 DISCUSSÃO

Ao analisarmos a aparência e o rendimento dos NCLs sintetizados, averiguamos a reprodutibilidade do método proposto, já que, o rendimento está coerente nas três sínteses entre si. É válido ressaltar, que de acordo com o certificado de análise, obtido no site do fornecedor da lignina, www.sigmaaldrich.com, esta lignina possui 48,8% de carbono. Nesse sentido, o rendimento do material em torno de 50% (Tabela 4) está totalmente dentro do esperado, indicando a eficiência do método que proporcionou a manutenção da massa e a preservação dos anéis de lignina compostos majoritariamente de ligações carbono - carbono.

Os espectros de FTIR foram coesos com as análises da espectroscopia Raman, e com o alto rendimento dos NCLs, isso porque, a relação das bandas D vistas nos espectros Raman, corroboram com o alto grau de grupos funcionais que podem ser vistos nos resultados de FTIR de ambas as amostras de NCLs. Um aspecto interessante a ser ressaltado, é a maior evidência nos NCLs das bandas na região de números de onda de 800 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} , quando comparados com a lignina pura (Figura 10), essa região, como comentado anteriormente, está relacionada à vibração de esqueleto aromático, logo, infere-se que houve uma maior incidência de anéis aromáticos na região em questão, mesmo com estes anéis apresentando grande funcionalização, como pôde ser visto tanto pela banda D do Raman, como no próprio FTIR, em que se nota a presença de muitas ligações de hidrogênio (Figuras 10 e 11 e Tabelas 5 e 6).

A Figura 11 é importante, pois apresenta os NCLs comparados às amostras de OG e OGr, o OG é caracterizado por uma banda larga e intensa, em torno de 3400 cm^{-1} , o que explica o seu alto nível de hidrofiliçidade, uma vez que, esta região está relacionada a ligações O-H e a água especificamente. Em contrapartida, o OGr apresenta um leve afinamento da banda nesta mesma região, e observando unicamente a banda em 2981 cm^{-1} , tal amostra foi a que mais apresentou sinal dentre as outras também analisadas, indicando que houve perda de água durante o processo de redução térmica. Os NCLs apresentaram a banda em torno de 3400 cm^{-1} tão intensas quanto o OG, todavia, há uma maior incidência de ligações carbono-hidrogênio, vista na região de $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 848\text{ cm}^{-1}$, apontando não apenas água na região $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, mas possíveis ligações entre o carbono e o nitrogênio, o que é natural acontecer em matéria orgânica contendo os elementos C, N e H. O surgimento do nitrogênio é mais evidente após o tratamento térmico, uma vez que se formam as cinzas no material, dessa forma, observa-se o surgimento das bandas em $\sim 848\text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, referentes a ligações contendo C-H e C-N respectivamente (Figuras 10 e 11).

Em relação ao Raman, é importante destacar que as razões entre as áreas das bandas D e G exprimem maior diferença, o OG possui um valor mais baixo, enquanto os NCLs possuem maiores valores (Tabela 7). As diferenças nos resultados das razões de área entre as amostras são maiores do que as diferenças das razões de intensidade, confirmando assim, que o nível de desordem dos NCLs estão mais elevados do que do OG, mas, ambos os NCLs possuem praticamente o mesmo resultado, o OGr comparado aos NCLs apresenta a razão AD/AG mais próxima ao valor dos NCLs, isso pode ser explicado pelo fato de que o OGr também passou por um processo térmico para ser reduzido, e comparando com os resultados de FTIR, podemos intuir que os defeitos presentes na estrutura do OGr está mais relacionado a vacâncias do que a presença de grupos funcionais, diferentemente dos NCLs, que apresentam grande funcionalização em seus espectros de FTIR (Figura 11).

Os resultados a partir da microscopia óptica corroboram com as análises de FTIR, uma vez que comprovam a hidrofiliçidade do OG, em que se pode perceber uma excelente dispersão da amostra em água (Figura 14). Além disso, as amostras de NCL e OGr também apresentam relação com os resultados de FTIR, já que, o OGr é muito menos funcionalizado e apresentou perda de água em sua estrutura, dificultando assim a sua dispersão e aglomeração no substrato de silício (Figura 15). Da mesma forma, os NCLs são caracterizados pela dificuldade de dispersão no solvente, comprovando uma maior incidência de funcionalização de grupo C-H, do que O-H, porém, a imagem referente ao NCL 3, visto na Figura 13 C, mostrou uma partícula de NCL mais clara do que as em A e B, apontando para um possível menor grau de aglomeração comparado aos NCLs 1 e 2. Este fato, pode estar associado ao que é observado nas Figuras 10 e 11 que demonstram um maior índice de funcionalização e consequentemente, um pouco mais de grupos contendo oxigênio na estrutura do NCL 3 do que dos NCLs 1 e 2, proporcionando uma sutil melhora na dispersão da amostra em álcool.

7 CONCLUSÃO

De acordo os resultados, principalmente considerando os espectros obtidos no FTIR e Raman, pode-se dizer que os anéis aromáticos se encontram reticulados e preservados, isto porque as vibrações das ligações entre carbonos são comprovadas com o surgimento das bandas G em todas as amostras de NCLs após a aplicação do método proposto (Figura 12). Dessa forma, mediante a utilização de tratamento térmico em forno relativamente simples, o pré-tratamento aplicado na lignina foi capaz de promover a mudança na estrutura da biomassa, além de evitar a perda excessiva de massa por processos de combustão da matéria orgânica. Ademais, a microscopia óptica demonstrou a similaridade dos NCLs com o OGr em relação à dificuldade de dispersão do material. Pode-se concluir que o nanomaterial produzido possui certa similaridade tanto com o OG quanto com o OGr, e que se iniciou um processo de cristalinização em sua estrutura, evidenciada com o surgimento da região de segunda ordem nos espectros de Raman (Figura 12). Como etapas futuras deste projeto, será necessário dar continuidade aos estudos de otimização do método de síntese, investindo-se na melhoria do forno utilizado para a pirólise da biomassa evitando-se perdas de material, bem como na avaliação da utilização de outros gases na atmosfera de reação (H_2 , CO_2 ou Ar) gerando material com cristalinidade superior ao alcançado no presente trabalho. Este nanocarbono de lignina sintetizado apresenta inúmeras aplicações industriais tais como carga de reforço em nanocompósitos poliméricos, cimentícios ou asfálticos visando propor alternativas sustentáveis para aplicações na indústria da construção civil, embalagens e dispositivos eletrônicos.

8 BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE, Ângelo Gabriel Melo dos Reis de. **Síntese de óxido de grafeno reduzido para incorporação em matriz epóxi**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/45143>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano. **Processos De Obtenção Do Grafeno, Suas Aplicações E Sua Importância Para O Brasil**. Brasil, revista Oswaldo Cruz, 2017. Disponível em: http://revista.oswaldocruz.br/Edicao_16/Artigos. Acesso em: 03 de maio de 2023.

BALANDIN, Alexander A. et al. **Superior thermal conductivity of single-layer graphene**. Nano letters, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008. DOI: 10.1021/nl0731872 Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nl0731872?casa_token=3kDvVYtLid0AAAAA%3AEsOA9Nc6g2WvEuYQ_ncvWzO952CMosgHOrgTcTHcE4fYXDwI6sfzDWHRPxWEEmbRCCuDu7tXTCHaHiO0biQ. Acesso em: 13 de maio de 2023.

BARCELOS, Ingrid David. **Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/JCBV-8PALHG>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

BOERJAN, Wout; RALPH, John; BAUCHER, Marie. **Lignin biosynthesis**. Annual review of plant biology, v. 54, n. 1, p. 519-546, Université Libre de Bruxelles, Bélgica, 2003. DOI: 10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

BRODIE, Benjamin Collins. XIII. **On the atomic weight of graphite**. Philosophical transactions of the Royal Society of London, n. 149, p. 249-259, 1859. DOI: 10.1098/rstl.1859.0013. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rstl.1859.0013>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

CAMARGOS, Juliana Sofia Fonseca; DE OLIVEIRA SEMMER, Adriana; DA SILVA, Sidney Nicodemos. **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, n. 8, p. 1118-1130, 2017. DOI:10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2437>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

COIMBRA, Amanda Olinda Oliveira. **Estudo de Grafeno mono e bi-camada sob deformação uniaxial por espalhamento Raman ressonante**. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de pós-graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-9UNJ6B>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

COLTHUP, Norman. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. Elsevier, 2012. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=RZSJ_5mkH-

[YC&oi=fnd&pg=PP1&dq=COLTHUP,+Norman.+Introduction+to+infrared+and+Raman+spectroscopy.+Elsevier,+2012.&ots=NjWoLdBA9V&sig=P28x2vtUdhtEe1tz5X6CxfogfA#v=onepage&q=COLTHUP%2C%20Norman.%20Introduction%20to%20infrared%20and%20Raman%20spectroscopy.%20Elsevier%2C%202012.&f=false](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315304279). Acesso em: 03 de maio de 2023.

CUI, Yanbin; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. **Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites**. Carbon, v. 98, p. 313-333, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.11.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315304279>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

DU, Qi-Shi et al. **Graphene like porous carbon with wood-ear architecture prepared from specially pretreated lignin precursor**. Diamond and Related Materials, v. 90, p. 109-115, 2018. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.10.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963518304205>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

EMIRU, Tarko Fentaw; AYELE, Delele Worku. **Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production**. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, v. 4, n. 1, p. 74-79, 2017. DOI: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>. Acesso em: 03 de maio de 2023.

FARIA, Gécica Seara et al. **Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação**. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 22, 2018. DOI: 10.1590/S1517-707620170005.0254. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/h7QChtpx3jCwbzyJHFBrFBF/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

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. DOI: 10.1021/jp100603h. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp100603h>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

FERREIRA, EH Martins et al. **Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder**. Physical Review B, v. 82, n. 12, p. 125429, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125429. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.82.125429>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

FUNKE, Axel; ZIEGLER, Felix. **Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering**. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 4, n. 2, p. 160-177, 2010. DOI: 10.1002/bbb.198. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbb.198>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. **The rise of graphene**. Nature materials, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat1849>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

HU, Zhoujian et al. **Structural characterization of pine kraft lignin: BioChoice ligninvsIndulin AT.** Journal of Wood Chemistry and Technology, v. 36, n. 6, p. 432-446, 2016. DOI: 10.1080/02773813.2016.1214732. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02773813.2016.1214732>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

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. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anual Ibá 2022.** Disponível em: <https://iba.org>. Acesso em: 29 de Abril. 2023.

KANIYOOR, Adarsh; RAMAPRABHU, Sundara. **A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene.** Aip Advances, v. 2, n. 3, p. 032183, 2012. DOI: 10.1063/1.4756995. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/adv/article/2/3/032183/21084/A-Raman-spectroscopic-investigation-of-graphite>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

KIM, Daegi; YOSHIKAWA, Kunio; PARK, Ki Young. **Characteristics of biochar obtained by hydrothermal carbonization of cellulose for renewable energy.** Energies, v. 8, n. 12, p. 14040-14048, 2015. DOI: 10.3390/en81212412. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/8/12/12412>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan; KIM, Gui-Shik; KIM, Sang Jae. **Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization.** Ultrasonics sonochemistry, v. 20, n. 2, p. 644-649. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.09.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417712001903>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

KUILLA, Tapas et al. **Chemical functionalization of graphene and its applications.** Progress in Materials Science, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642512000254>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

KUILLA, Tapas et al. **Recent advances in graphene based polymer composites.** Progress in polymer science, v. 35, n. 11, p. 1350-1375, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000699>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

LAURICHESSE, Stéphanie; AVÉROUS, Luc. **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers.** Progress in polymer science, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013001421>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

LEE, Changgu et al. **Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.** science, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008. DOI:

10.1126/science.1157996. Disponível em:
<https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.1157996>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

LI, Zihao et al. **Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications**. Composites Science and Technology, v. 179, p. 10-40, 2019. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.04.028. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819307559>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

LUZARDO, Jéssica Menezes de Mélo. **Imobilização de β -Galactosidases em membranas de óxido de grafeno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Nanotecnologia) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em:
<https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/14023>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

MARASCHIN, Thuany Garcia et al. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/7065>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

MOOSA, AHMED; ABED, MAYYADAH. **Graphene preparation and graphite exfoliation**. Turkish journal of Chemistry, v. 45, n. 3, p. 493-519, 2021. DOI: 10.3906/kim-2101-19. Disponível em: <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol45/iss3/1/>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

NALI, Eduardo Christensen; RIBEIRO, Leonardo Brandão Nader Magliano; HORA, André Barros da. **Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade?** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.43 , p. [257]-294, mar. 2016. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9578>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

NOVOSELOV, Kostya S. et al. **Electric field effect in atomically thin carbon films**. science, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896. Disponível em: <https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.1102896>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

OLIVEIRA, Ana Elisa Ferreira. et al. **Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho**. Rev. Virtual Quim, v. 11, n. 3, p. 866-877, 2019. DOI: 10.21577/1984-6835.20190060. Disponível em:
<http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v11n3a19.pdf>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

OLIVEIRA, Davi Rabelo de. **Estudo da despolimerização da lignina obtida da fibra prensada do mesocarpo do dendê através da técnica de irradiação por micro-ondas**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/35659>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

PAPAGEORGIOU, Dimitrios G.; KINLOCH, Ian A.; YOUNG, Robert J. **Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites**. Progress in materials science, v. 90, p. 75-127, 2017. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517300968>. Acesso em: 13 de maio de 2023.

PARK, Sungjin; RUOFF, Rodney S. **Chemical methods for the production of graphenes**. *Nature nanotechnology*, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009. DOI: 10.1038/nnano.2009.58. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nnano.2009.58>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

PEI, Songfeng et al. **Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation**. *Nature communications*, v. 9, n. 1, p. 145, 2018. DOI: 10.1038/s41467-017-02479-z. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-017-02479-z>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. **The reduction of graphene oxide**. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311008967>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

PORTO, Laís Sales. **Emprego de nanomateriais de carbono para utilização em sensores eletroquímicos na determinação de fármacos e compostos de interesse clínico**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2017. Disponível em: <https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/coqui/TCC/Monografia-TCC-Lais.pdf>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

ROCHA, D. *et al.* **Towards Enhanced nanocarbon crystallization from lignin**. *Carbon*, [s.l.], v. 203, p. 120–129, 2023. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.11.036. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622322009575>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

ROZADA RODRÍGUEZ, Rubén et al. **Grafenos procesables en fase líquida con características optimizadas mediante el control microscópico de su estructura**. Tese (Doutorado em Física da Matéria condensada) Departamento de Física – Universidade de Oviedo, Oviedo, 2014. Disponível em: <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/29907>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

SAITO, T.; MATSUSHIGE, K.; TANAKA, K. **Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes**. *Physica B: Condensed Matter*, v. 323, n. 1-4, p. 280-283, 2002. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00999-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452602009997>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

SILVA, T. F. D. **Nanocompósitos de borracha natural e nanocarbonos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília. Brasília, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/31714>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

SMITH, Andrew T. et al. **Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites**. *Nano Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019. DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300042>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

SOUTO, Felipe; CALADO, Veronica; PEREIRA JUNIOR, Nei. **Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura**. *Materia* (Rio de Janeiro), v. 20, p. 100-114, 2015. DOI: 10.1590/S1517-707620150001.0012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/X66YP4kQfcJsqH6vPPbD4hf/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

SOUZA JR, José R. et al. **Cross-linked lignin coatings produced by UV light and SF6 plasma treatments**. *Progress in Organic Coatings*, v. 128, p. 82-89, 2019. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018306131>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481-1487, 1898. Disponível em: https://ia600708.us.archive.org/view_archive.php?archive=/22/items/crossref-pre-1909-scholarly-works/10.1002%252Fcbcr.189803101202.zip&file=10.1002%252Fcbcr.18980310237.pdf. Acesso em: 08 de maio de 2023.

STRUDWICK, Andrew James et al. **Chemical vapor deposition of high quality graphene films from carbon dioxide atmospheres**. *ACS nano*, v. 9, n. 1, p. 31-42, 2015. DOI: 10.1021/nn504822m. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nn504822m>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

Tabela, de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos. USP, Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br>. Acesso em: 22 de março de 2023.

TANG, Pei-Duo et al. **Fabrication and characterization of graphene microcrystal prepared from lignin refined from sugarcane bagasse**. *Nanomaterials*, v. 8, n. 8, p. 565, 2018. DOI: 10.3390/nano8080565. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/8/8/565>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

WANG, Bing; SUN, Yong-Chang; SUN, Run-Cang. **Fractionational and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review**. *Journal of Leather Science and Engineering*, v. 1, n. 1, p. 1-25, 2019. DOI: 10.1186/s42825-019-0003-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-019-0003-y/>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

WANG, Han-Min et al. **Structural characteristics of lignin macromolecules from different Eucalyptus species**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, n. 12, p. 11618-11627, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02970. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.7b02970>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

WANG, Yanlai et al. **Exploration on UV-blocking performance of lignin from palm (Trachycarpus Fortunei) fiber**. *Journal of Natural Fibers*, v. 18, n. 1, p. 71-79, 2021. DOI: 10.1080/15440478.2019.1612307. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15440478.2019.1612307>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. **Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?**. Química Nova, v. 36, p. 1533-1539, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013001000009. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/3JPDgp4ZqLGYygf68grgZ5w/?lang=pt>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

ZHUANG, Jingshun et al. **Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy**. Applied Sciences, v. 10, n. 12, p. 4345, 2020. DOI: 10.3390/app10124345. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/12/4345>. Acesso em: 08 de maio de 2023.