



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

ADRIANA SOARES DE CARVALHO

**NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM AEROGEL DE GRAFENO E
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ @Aerografeno):
Rotas Sintéticas e Perspectivas de Aplicação**

Recife
2025

ADRIANA SOARES DE CARVALHO

**NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM AEROGEL DE GRAFENO E
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ @Aerografeno):
Rotas Sintéticas e Perspectivas de Aplicação**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Híbridos, Compósitos e Supramoleculares

Orientador (a): Prof. Dr. Eduardo Padrón-Hernández

Coorientador(a): Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Carvalho, Adriana Soares de.

Nanocompósitos baseados em aerogel de grafeno e nanopartículas de óxidos metálicos (CoxFeyOz@Aerografeno): rotas sintéticas e perspectivas de aplicação / Adriana Soares de Carvalho. - Recife, 2025.

82 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2025.

Orientação: Eduardo Padrón-Hernández.

Coorientação: André Galembeck.

Inclui referências.

1. Grafeno dopado com nitrogênio; 2. Aerogel; 3. Magnetita; 4. Ferrita; 5. Método ex-situ; 6. Blindagem eletromagnética. I. Padrón-Hernández, Eduardo. II. Galembeck, André. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ADRIANA SOARES DE CARVALHO

**NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM AEROGEL DE GRAFENO E
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ @Aerografeno):
Rotas Sintéticas e Perspectivas de Aplicação**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Híbridos, Compósitos e Supramoleculares

Aprovada em: 18/06/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Padrón-Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof^a. Dr^a. Juliana Angeiras Batista da Silva (Examinadora interna)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof^a. Dr^a. Andrezza Carolina Carneiro Tomás (Examinadora externa)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco - IFPE

Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Examinador externo)
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia
Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

AGRADECIMENTOS

Ao acaso, por tudo que foi, é e será.

À minha mãe e minha avó, por serem as mulheres fortes que me inspiraram até hoje.

Ao meu esposo Bruno, por todo amor, dedicação, companheirismo e apoio em todos os momentos. Obrigada por sempre acreditar em mim e na minha capacidade, muitas vezes além de mim mesma. É de você e da nossa família que tiro a força que preciso diariamente.

Ao meu orientador Prof. Padrón, por fazer jus com excelência ao título de “orientador”, sendo um guia que nos acalma e nos faz enxergar que tudo é possível e tem solução. Mentalizo e reflito sobre seus ensinamentos, tanto científicos como sobre a vida, diariamente.

Aos amigos de longa data, desde a graduação, e que viraram irmãos de outras mães: Dayrine, Karla e Otávio. Obrigada por todo amor, carinho, e, principalmente, “gaiatisses”, fazendo com que os desafios da vida sejam mais leves.

Aos companheiros do Laboratório de Mesomagnetismo (MESOMAG) pela receptividade e contribuições em conjunto, além dos vários risos proporcionados. Em especial aos amigos: Lilian, Dyego, Laurertan, Samuel, Pedro, Juliana, Paola e outros que convivo diariamente e que eu aprendo cada dia mais. Agradeço também ao Dyego e ao Dário pelas contribuições na síntese das nanopartículas utilizadas nesse trabalho, e ao Alexsandro pelas medidas de blindagem eletromagnética.

Aos apoios técnicos essenciais presentes na Central Multiusuário do DF-UFPE, Oficina Mecânica do DF-UFPE, Central Analítica do DQF-UFPE, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEM), Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM) e demais que contribuíram nesse trabalho.

Aos órgãos de fomento, CNPq e FACEPE.

RESUMO

Nesse trabalho foram sintetizados nanocompósitos híbridos baseados em nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$) e aerogéis de óxido de grafeno reduzido (Aerografenos), sem dopagem (rGO) e com dopagem de nitrogênio (NrGO), através de abordagens *ex-situ*, simples e facilmente escaláveis. A dopagem confere aos aerografenos propriedades físicas e mecânicas proeminentes relacionadas à porosidade, área superficial, flexibilidade e, principalmente, condutividade elétrica. O NrGO exibiu 7,96 at% de N, demonstrando uma dopagem eficiente e alto teor de sítios de nitrogênio ativo da matriz aerografeno. As bandas características de ligações C-N/C=N foram identificadas, com alta relação N/O de 1,37. A matriz condutora NrGO apresentou apenas 5 camadas, indicando excelente qualidade, e morfologia mesoporosa com alta interconexão de poros que refletiram em área superficial de 995,6 m²/g. A matriz rGO também apresentou 5 camadas, porém, área de 738,0 m²/g. O primeiro método utilizado para produção dos nanocompósitos foi de *mistura direta*, permitindo obter uma boa distribuição das NPs de Fe_3O_4 (magnetita) na matriz de aerogel NrGO e explorar o interessante mecanismo de *entumecimento*. Esse mecanismo resultou em um aumento expressivo da área superficial, atingindo 1317,0 e 1456,0 m²/g para rGO e NrGO, respectivamente. A *mistura direta* permitiu que as NPs mantiveram mesma fase cristalina nos nanocompósitos. Isso foi comprovado tanto para Fe_3O_4 quanto para CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto). O nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ obtido por *mistura direta* foi investigado na área de blindagem contra poluição eletromagnética (EMI SE), obtendo-se para pastilhas livres de aglutinante ultra finas e leves uma média de 1593 dB/cm ou dB/g na faixa da banda-X normalizada pela espessura ou massa. Os valores normalizados pela espessura e pela massa foram surpreendentes em relação aos reportados na literatura. Diferente dos materiais obtidos pela *mistura direta*, o método *hidrotermal* foi capaz de promover transformação *in-situ* nas NPs para fases mais oxidadas, como a Fe_2O_3 , ou misturas de fases, dependentes do pH, com estruturas morfológicas notáveis. O nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ via *hidrotermal* foi avaliado eletroquimicamente, apresentando (118 ± 6) F/g de capacitância, atrativo no cenário atual para aplicações em armazenamento de energia, como supercapacitores.

Palavras-chave: grafeno dopado com nitrogênio; aerogel; magnetita; ferrita; método *ex-situ*; blindagem eletromagnética; supercapacitores.

ABSTRACT

In this study, hybrid nanocomposites based on metal oxide nanoparticles ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$) and reduced graphene oxide (Aerographenes) aerogels, both undoped (rGO) and nitrogen-doped (NrGO), were synthesized using simple, scalable ex-situ approaches. Doping imparts prominent physical and mechanical properties to the aerographenes, related to porosity, surface area, flexibility, and, most notably, electrical conductivity. The NrGO exhibited 7.96 at% N, demonstrating efficient doping and a high content of active nitrogen sites in the aerogel matrix. Characteristic C-N/C=N bond bands were identified, with a high N/O ratio of 1.37. The conductive NrGO matrix showed only 5 layers, indicating excellent quality, and a mesoporous morphology with high pore interconnectivity, resulting in a surface area of 995.6 m^2/g . The rGO matrix also displayed 5 layers, but with a surface area of 738.0 m^2/g . The first method used to produce the nanocomposites was *direct mixing*, which allowed for a good distribution of Fe_3O_4 (magnetite) NPs in the NrGO aerogel matrix and explored the intriguing *swelling* mechanism. This mechanism led to a significant increase in surface area, reaching 1317.0 and 1456.0 m^2/g for rGO and NrGO, respectively. *Direct mixing* ensured that the NPs maintained the same crystal phase in the nanocomposites. This was confirmed for both Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 (cobalt ferrite). The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ nanocomposite obtained by *direct mixing* was investigated for electromagnetic interference (EMI SE) shielding applications. Ultrafine and lightweight binder-free pellets exhibited an average of 1593 dB/cm or dB/g in the X-band range, normalized by thickness or mass. The values normalized by thickness and mass were remarkable compared to those reported in the literature. Unlike the materials obtained by *direct mixing*, the *hydrothermal* method enabled *in-situ* transformation of the nanoparticles into more oxidized phases, such as Fe_2O_3 , or phase mixtures depending on pH, with notable morphological structures. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ nanocomposite synthesized via the hydrothermal route was electrochemically evaluated and exhibited a capacitance of (118 ± 6) F/g, making it attractive for current energy storage applications such as supercapacitors.

Keywords: nitrogen-doped graphene; aerogel; magnetite; ferrite; *ex-situ* method; electromagnetic shielding; supercapacitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação do nanocompósito $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{NrGO}$ e suas possíveis aplicações	16
Figura 2	Esquema ilustrativo das etapas do processo sol-gel e formação do aerogel	18
Figura 3	Esquema ilustrativo das etapas de síntese do aerogel de carbono baseado em aerogel orgânico de resorcinol-formaldeído (RF)	19
Figura 4	Esquema ilustrativo das áreas e aplicações do aerogel de carbono	20
Figura 5	Esquema ilustrativo da estrutura do grafeno dopado com nitrogênio, com sítios grafiticos (N-Q), piridínicos (N-6), pirrólicos (N-5) e outros	23
Figura 6	O número de artigos publicados por ano sobre aerogéis de carbono e sua evolução ao longo das décadas (<i>Insert</i> : número de artigos publicados por ano sobre aerogéis de grafeno ou aerografenos)	24
Figura 7	Esquema ilustrativo de uma régua com <i>zoom</i> na escala nanométrica e objetos para comparação de dimensões	25
Figura 8	a) Curvas de magnetização versus campo aplicado para nanopartículas (NPs) superparamagnéticas (SPM) (verde) e ferrimagnéticas (FM) (laranja), b) relações entre tamanho da NP, domínio e coercividade (HC) e c) gráfico de tamanho crítico de monodomínio magnético (dMD) e superparamagnético (dSP) para diferentes materiais magnéticos à temperatura ambiente.	27
Figura 9	Representação ilustrativa do mecanismo de pseudocapacitância redox sobre superfície de eletrodo, sendo n o número de oxidação do metal, $\text{M}_{x(n+1)}\text{O}_y$ a nanopartícula de óxido metálico (MO-NP) no estado oxidado e $\text{M}_{x(n)}\text{O}_y$ no estado reduzido	29
Figura 10	Esquema ilustrativo da formação do nanocompósito híbrido baseado em fase inorgânica (MO-NPs) e carbonácea (aerogel de NrGO) e suas propriedades individuais	31
Figura 11	Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese do aerogel NrGO por via <i>hidrotermal</i>	33
Figura 12	Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese das nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitação	34
Figura 13	Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese das nanopartículas (NPs) de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) por via <i>solvotermal</i>	35
Figura 14	Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese dos nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{NrGO}$ por <i>mistura direta</i>	35

Figura 15	Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese dos nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{NrGO}$ por via <i>hidrotermal</i>	36
Figura 16	Esquema ilustrativo da montagem do supercapacitor do tipo <i>coin cell</i> CR2032 com eletrodos dos nanocompósitos	37
Figura 17	Esquema ilustrativo do <i>setup</i> experimental para medidas de eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE)	41
Figura 18	Esquema ilustrativo do <i>setup</i> experimental para medidas eletroquímicas nas <i>coin cells</i>	42
Figura 19	a) Espectro <i>survey</i> de XPS do NrGO; Espectros de alta resolução centrados em b) C 1s, c) N 1s e O 1s (Linha experimental – (vermelha) e linha <i>fitting</i> – (preta))	44
Figura 20	Padrões de DRX de aerografenos, NPs de Fe_3O_4 , e nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Aerografeno}$ via <i>mistura direta</i> , comparados com a carta cristalográfica da magnetita (ICSD nº 84611)	45
Figura 21	Espectro de FTIR da Fe_3O_4 -NPs	46
Figura 22	Espectros micro-FTIR dos aerografenos, das Fe_3O_4 -NPs e do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i> na região de $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (reflectância) e $500\text{-}390\text{ cm}^{-1}$ (ATR)	48
Figura 23	a) Imagem de MEV e b) Mapeamento elemental EDS do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ via <i>mistura direta</i>	49
Figura 24	a) Imagem de MEV e b) Mapeamento elemental EDS do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i>	50
Figura 25	Esquema ilustrativo da superfície das camadas dos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i>	51
Figura 26	Imagens de TEM do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i> em diferentes magnificações	53
Figura 27	Curvas de magnetização VSM de a) Fe_3O_4 -NPs e dos b) nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i>	54
Figura 28	Esquema ilustrativo dos mecanismos de incidência (azul), reflexão (verde), transmissão (vermelho), reflexão interna (amarelo) e absorção (roxo) da EMI SE para o nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i>	55
Figura 29	a) SE_T em função da frequência (f) e a b) Média das componentes EMI SE (SE_R e SE_A) e SE_T na banda-X dos aerografenos e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i>	57
Figura 30	Voltametrias cíclicas (VC) em diferentes velocidades de varredura das <i>coin cells</i> de a) rGO, b) NrGO e c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i>	58

Figura 31	Curvas de carga/descarga galvanostática (CD) das <i>coin cells</i> de a) NrGO e b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>mistura direta</i> , utilizando densidade de corrente de 1 A/g	59
Figura 32	Padrões de DRX de aerografenos, NPs de CoFe_2O_4 , e nanocompósitos $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Aerografeno}$ via <i>mistura direta</i> , comparados com a carta cristalográfica da ferrita de cobalto (ICSD nº 109045)	60
Figura 33	a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ via <i>hidrotermal</i>	61
Figura 34	a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ via <i>hidrotermal</i>	62
Figura 35	a) Espectro de EPR dos nanocompósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ via <i>hidrotermal</i> e b) esquema ilustrativo da transformação hidrotermal <i>in-situ</i> dos MO-NPs nos nanocompósitos	64
Figura 36	Gráficos de VC do a) GCE, e dos eletrodos modificados com os nanocompósitos b) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ e c) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ via <i>hidrotermal</i> . d) Relação entre capacitância específica extraída das VCs normalizada e a velocidade de varredura. Gráficos de e) Nyquist e f) Bode da EIS (<i>Insert</i> : circuitos RC em série e paralelo e <i>zoom</i> na região de alta frequência no gráfico Nyquist)	66
Figura 37	a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ via <i>hidrotermal</i>	68
Figura 38	a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{Co-Fe}_2\text{O}_4@\text{NrGO}$ via <i>hidrotermal</i>	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Análise BET das isothermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os aerografenos, as Fe ₃ O ₄ -NPs e nanocompósitos Fe ₃ O ₄ @Aerografeno via <i>mistura direta</i>	52
Tabela 2	Comparação da área superficial específica de nanocompósitos de acordo com método e abordagem adotada	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	AEROGEL DE GRAFENO (AEROGRAFENO)	18
3.2	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS (MO-NPs)	25
3.3	NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS	30
4	METODOLOGIA	33
4.1	SÍNTESE DO AEROGRAFENO SEM (rGO) E COM DOPAGEM DE NITROGÊNIO (NrGO)	33
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS (NPs) DE Fe_3O_4	33
4.3	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS (NPs) de CoFe_2O_4	34
4.4	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@$ AEROGRAFENO PELO MÉTODO DE <i>MISTURA DIRETA</i>	35
4.5	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@$ AEROGRAFENO PELO MÉTODO <i>HIDROTERMAL</i>	36
4.6	PRODUÇÃO DE PASTILHAS/ELETRODOS DOS NANOCOMPÓSITOS	37
4.7	CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES <i>COIN CELL</i> DOS NANOCOMPÓSITOS	37
4.8	MODIFICAÇÃO DE ELETRODO COMERCIAL DE CARBONO VÍTREO (GCE) COM NANOCOMPÓSITOS	38
4.9	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS, MAGNÉTICAS E ELETROQUÍMICAS	38
4.9.1	<i>Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)</i>	38
4.9.2	<i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	38
4.9.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
4.9.4	<i>Microespectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (micro-FTIR)</i>	39
4.9.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)</i>	39
4.9.6	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	40

4.9.7	<i>Análise de Adsorção/Dessorção de N₂ (Porosimetria)</i>	40
4.9.8	<i>Magnetometria por Amostra Vibratória (VSM)</i>	40
4.9.9	<i>Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)</i>	40
4.9.10	<i>Medidas de Eficiência de Blindagem Eletromagnética (EMI SE)</i>	41
4.9.11	<i>Voltametria Cíclica (VC)</i>	41
4.9.12	<i>Ciclagem galvanostática de carga/descarga (DC)</i>	42
4.9.13	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	NANOCOMPÓSITOS Co _x Fe _y O _z @AEROGRAFENO PELO MÉTODO DE MISTURA DIRETA	44
5.2	NANOCOMPÓSITOS Co _x Fe _y O _z @AEROGRAFENO PELO MÉTODO HIDROTHERMAL	60
6	CONCLUSÃO	71
7	PERSPECTIVAS	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

Ao longo de quase duas décadas desde a sua descoberta, o grafeno permaneceu um material de importância tecnológica significativa em vários setores, incluindo eletrônica e energia (AKINWANDE et al., 2019; GEIM, 2009; JIA et al., 2022). Este material à base de carbono possui estrutura grafítica bidimensional (2D) com espessura atômica e distribuição eletrônica de ligação π deslocalizada. Devido a esta natureza estrutural, intrinsecamente, as principais propriedades do grafeno envolvem a alta relação área superficial/massa (área superficial específica), condutividade elétrica e resistência à tração, tornando-o um material único (GEIM, 2009). Além disso, a capacidade de modular propriedades através da dopagem estrutural por heteroátomos torna o grafeno um material altamente versátil que abre uma ampla gama de possibilidades (KUMAR et al., 2020, 2023a; LEE et al., 2021; LIU; LIU; ZHU, 2011).

O nitrogênio (N), devido à sua alta eletronegatividade e um elétron adicional dentro de sua camada de valência em comparação ao carbono, é extensivamente estudado como dopante de grafeno (KUMAR et al., 2020; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012). Os sítios nitrogenados incorporados podem apresentar diferentes ambientes químicos, como pirrólicos (N-5), piridínicos (N-6), grafíticos ou quaternários (N-Q) e outros grupos de bordas, na estrutura (LIU; LIU; ZHU, 2011; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012). Os trabalhos de Wang e colaboradores (2012) e Radchenko e colaboradores (2014) demonstraram que a presença de sítios nitrogenados com elétrons desemparelhados (N-6 e N-Q) foram responsáveis pelo aumento da densidade eletrônica da superfície do grafeno. Isto reflete em um aumento na condutividade elétrica, sendo útil em aplicações como o desenvolvimento de eletrodos (KUMAR et al., 2020; LEE et al., 2021; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012). Em adição, a dopagem com nitrogênio induz a polarização local pela presença de defeitos pontuais e reduz a hidrofobicidade através de ligações de hidrogênio formadas entre moléculas de água e átomos de nitrogênio, entre outras modificações intencionais de acordo com a aplicação desejada (CARDOZO–MATA et al., 2020; KUMAR et al., 2020).

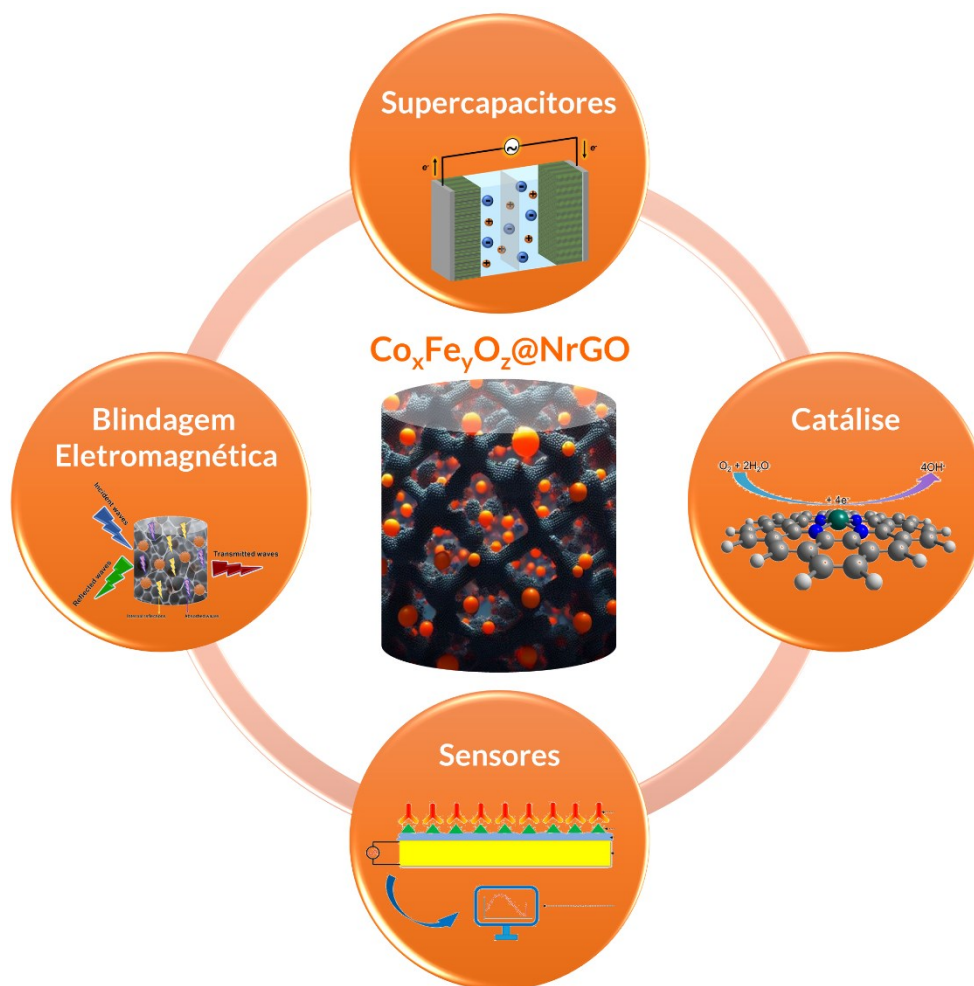
Dadas as possibilidades decorrentes da técnica de modulação por dopagem, novos materiais híbridos podem ser explorados utilizando o grafeno dopado com nitrogênio como matriz para a produção de nanocompósitos. Isso se deve às propriedades

apresentadas anteriormente e aos sítios nitrogenados atuando como sítios ativos na superfície do grafeno para interações físicas locais com outros materiais, como a ancoragem de nanoestruturas (KUMAR et al., 2017, 2018, 2019, 2023b; LIAO et al., 2021; RASULI; RASULI, 2023). Kumar e colaboradores relataram na literatura a incorporação de nanopartículas de óxidos metálicos (MO-NPs) de CoO (2023), NiO (2019) e Fe₃O₄ (2017) em grafeno dopado com nitrogênio através de estratégias *in-situ*, baseadas em interação eletrostática. As propriedades híbridas dos nanocompósitos produzidos possibilitaram aplicações específicas, associadas à natureza das MO-NPs: semicondutores redox (supercapacitores) e semicondutores magnéticos (blindagem contra interferência eletromagnética). No caso das MO-NPs de magnetita (Fe₃O₄), além de propriedades semicondutoras e magnéticas, especificamente superparamagnéticas devido às suas dimensões nanométricas, elas também possuem alto controle de forma e baixa toxicidade (ALI et al., 2021; NGUYEN et al., 2021). Esta biocompatibilidade permite também aplicações inovadoras na área biomédica. Os trabalhos atuais têm abordado nanocompósitos baseados em matriz de grafeno, agregando propriedades mecânicas e elétricas interessantes para a engenharia de tecidos mais leves e flexíveis (AYDOGDU et al., 2018), biofilmes com ações bactericidas e antioxidantes (KARTHIKA et al., 2020) e biossensores com eletrodos altamente sensíveis e específicos (CHEN et al., 2017).

A obtenção dos nanocompósitos baseados em MO-NPs e grafeno, representados na Figura 1, são realizadas principalmente por abordagens *in-situ* (CHEN et al., 2017; KARTHIKA et al., 2020; LIAO et al., 2021). Porém, as abordagens *ex-situ* baseados na mistura e interação de duas fases previamente preparadas permitem a obtenção de produto final um produto final mais previsível (BAJOREK et al., 2023; GUO et al., 2014; MIRTALEBI; ALMASI; ALIZADEH KHALEDABAD, 2019). As matrizes porosas devem apresentar melhor desempenho na interação com outras fases nessa abordagem. Os aerogéis tridimensionais (3D) à base de grafeno (GORGOLIS; GALIOTIS, 2017), também chamados aerografenos, se destacam como material poroso, já sendo adotado na produção de compósitos com MO-NPs, como Fe₃O₄ (LIU et al., 2015; SHU; YANG; ZHAO, 2023; XU et al., 2023; YU et al., 2023, 2022). A porosidade facilita a absorção da suspensão de MO-NPs, e consequentemente, a incorporação bem distribuída das partículas.

Diante do apresentado, nanocompósitos híbridos baseados no aerografeno com dopagem de nitrogênio e MO-NPs do tipo $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ apresentam vantagens estruturais aprimoradas que podem ser exploradas nas aplicações sobre eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE), supercapacitores, catálise, sensores, entre outras (Figura 1).

Figura 1 – Representação do nanocompósito $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{NrGO}$ e suas possíveis aplicações



Fonte: a autora (2024)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e explorar os mecanismos promovidos por abordagens sintéticas *ex-situ* e sua influência nas características e propriedades dos nanocompósitos híbridos baseados em MO-NPs do tipo $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ e matriz carbonácea de aerogel de óxido de grafeno reduzido, ou aerografeno, sem (rGO) e com dopagem de nitrogênio (NrGO).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

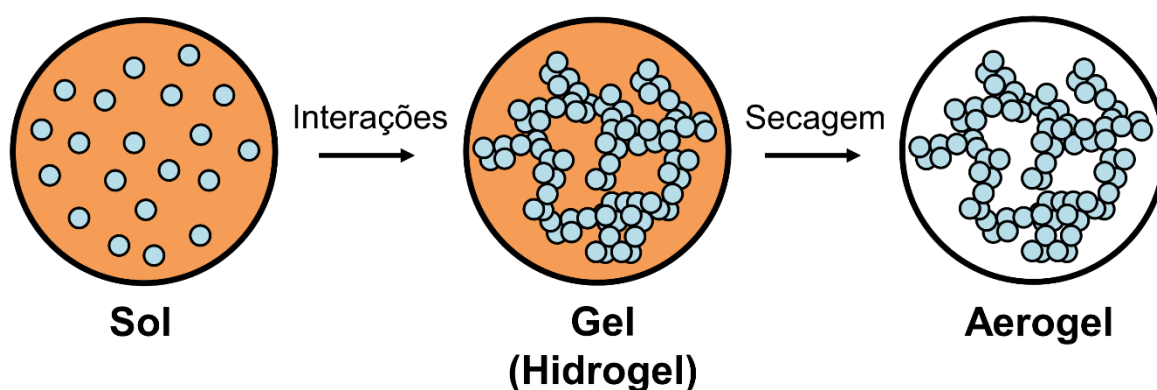
- Sintetizar nanocompósitos híbridos formados por fase cristalina de MO-NPs $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ distribuídas em matriz carbonácea amorfa de aerogel rGO e NrGO ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{Aerografeno}$) por abordagens *ex-situ* de *mistura direta* e *hidrotermal*;
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{Aerografeno}$ produzidos;
- Investigar as propriedades físico-químicas e os efeitos sinérgicos presentes nos nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{Aerografeno}$ produzidos;
- Avaliar as perspectivas de aplicação dos nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{Aerografeno}$ produzidos em blindagem eletromagnética e supercapacitores.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 AEROGEL DE GRAFENO (AEROGRAFENO)

Os aerogéis são estruturas sólidas altamente porosas de baixa densidade, semelhantes às esponjas, que vêm sendo exploradas desde a década de 30 (FRICKE; EMMERLING, 1992; KISTLER, 1931). Rigorosamente, a formação desse material, ilustrada na Figura 2, consiste em: **1)** abordagem *bottom-up* de automontagem, na maioria das vezes através de processos *sol-gel*, partindo de unidades primárias e gerando macroestruturas complexas, chamadas de hidrogéis. As interações entre as unidades podem ser por forças eletrostáticas (ou de Coulomb), de Van der Waals, ligação de hidrogênio e ligação de coordenação (ou covalente). **2)** Em seguida, a etapa de remoção da fase líquida é por meio de secagem supercrítica, realizada em autoclave e com inexistência de transição da fase líquido-vapor, restando a estrutura que o material tinha no estado úmido (hidrogel). Outras metodologias alternativas de secagem também são exploradas para esses materiais, como por meio de evaporação, chamados especificamente de xerogéis (interface líquido-vapor), ou por liofilização, chamados de criogéis (interface sólido-vapor) (GESSER; GOSWAMI, 1989).

Figura 2 – Esquema ilustrativo das etapas do processo sol-gel e formação do aerogel

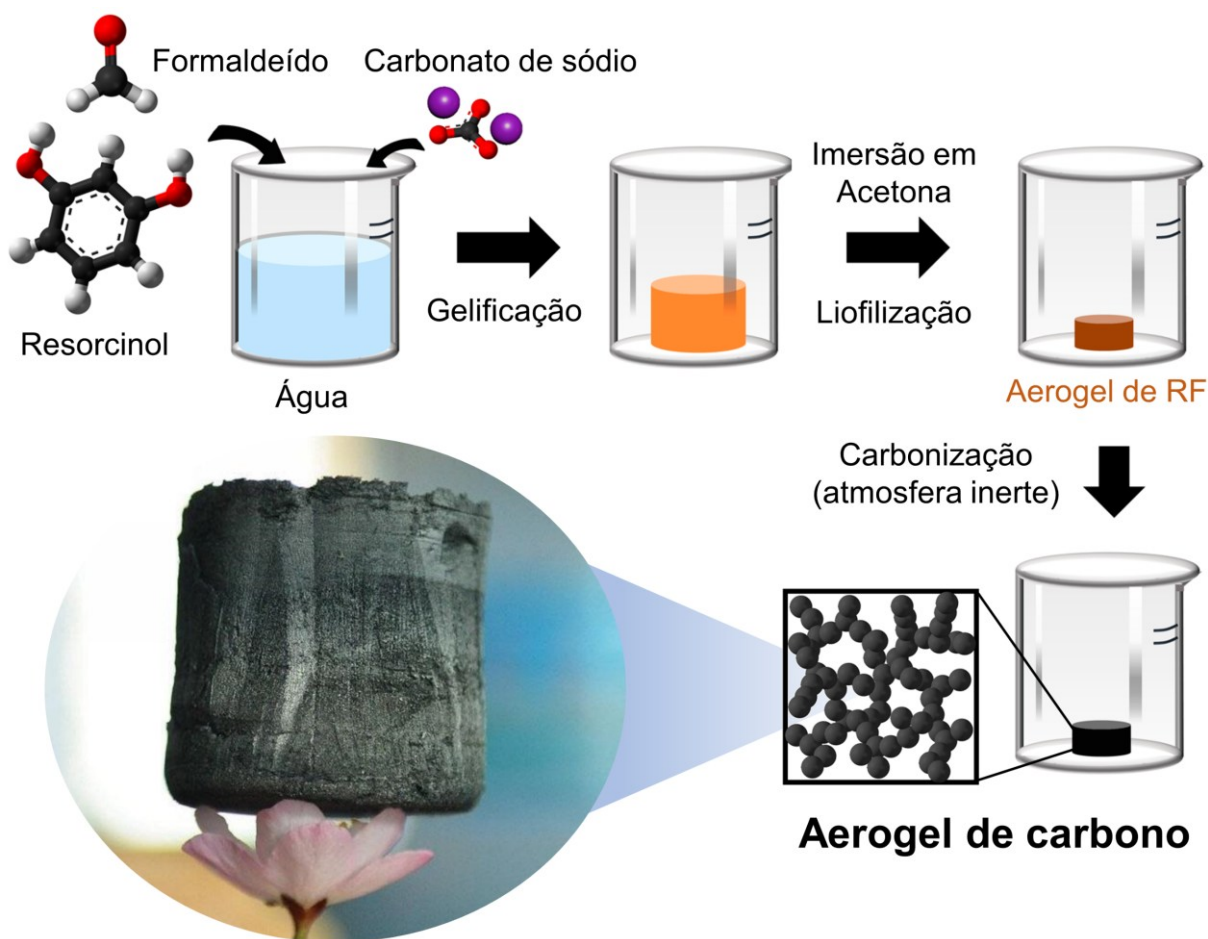


Fonte: a autora (2024)

Por muitos anos, a composição dos aerogéis era limitada a óxidos inorgânicos, como sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), entre outros (GESSER; GOSWAMI, 1989). Nesses casos, os aerogéis são formados por partículas coloidais sólidas independentes suspensas em um solvente (fase *sol*), que interagem fisicamente e

formam uma rede 3D (fase *gel*). Porém, esse processo *sol-gel* ocorre de forma ainda mais natural nos materiais orgânicos, como no caso do gel vítreo presente nos olhos e dos tecidos neurais do cérebro (YAMAUCHI, 2001). Esses géis poliméricos também podem ser sintéticos, formados por interações químicas fortes (ligações covalentes), sendo explorada uma ampla gama de monômeros em fase *sol*. Os aerogéis orgânicos/poliméricos mais pesquisados na literatura são de resorcinol-formaldeído (RF) e melamina-formaldeído, atingindo macroestruturas de centenas de micrômetros aplicáveis em catálise e isolamento térmico (PIERRE; PAJONK, 2002).

Figura 3 – Esquema ilustrativo das etapas de síntese do aerogel de carbono baseado em aerogel orgânico de resorcinol-formaldeído (RF)



Fonte: baseado em Lee et al.(2024)

Diante desses novos materiais possíveis de serem explorados, no início da década de 90, Pekala e Alviso (1992) investigaram o primeiro material eletricamente condutor utilizado para a produção de aerogéis: o carbono. A síntese dessa rede ocorreu através da pirólise (carbonização) de aerogéis orgânicos de RF produzido pelo grupo,

em ambiente inerte. A alta condutividade elétrica (~ 40 mS/cm) desses novos aerogéis foi atribuída à interconectividade das partículas de carbono na estrutura nanoporosa (~ 50 nm), com elevada área superficial específica (> 1000 m²/g) e 90-99% do volume composto por ar, principalmente quando comparada ao material na forma de pó compactado. Devido essa natureza elétrica, os aerogéis de carbono (Figura 3) foram estudados desde a sua descoberta em aplicações na área de energia, com eletrodos para capacitores de dupla camada elétrica (supercapacitores EDLC), atingindo densidades de capacitância (C) em torno de 30 F/cm³ (FRICKE; TILLOTSON, 1997; PEKALA et al., 1994). Porém, as vantagens dos aerogéis de carbono não se limitam apenas às elevadas condutividades elétricas, áreas superficiais específicas e densidades de porosidade, mas também às excelentes resistências químicas (ácidos e bases), resistências à corrosão, biocompatibilidade, densidades ultrabaixas (0,003 g/cm³), absorções sonoras (isolante acústico), baixas condutividades térmicas (isolante térmico), entre outras qualidades, que expande o leque de aplicações possíveis para esses materiais, como mostrado na Figura 4 (LEE; PARK, 2020; SHEN et al., 2023).

Figura 4 – Esquema ilustrativo das áreas e aplicações do aerogel de carbono



Fonte: a autora (2024)

Para obtenção dos aerogéis de carbono, diferentes metodologias vêm sendo investigadas de acordo com as características desejadas no produto final, sendo um material possível de ser modulado, em forma, textura, poros, dopagens, entre outras particularidades. As principais rotas sintéticas são baseadas no tipo de precursor adotado. Dessa forma, podemos destacar três tipos de precursores: **1)** aerogéis orgânicos, de polímeros ou pares de moléculas aromáticas-aldeídos; **2)** biomassa, como algodão, bagaço de cana-de-açúcar, celulose bacteriana, melancia, entre outras biomassas porosas e hidratadas; e **3)** materiais grafiticos, como carbetos, carbonitreto, nanotubos de carbono (CNTs), grafeno, entre outros. Dentre esses, os aerogéis baseados em materiais grafiticos apresentam como vantagem principal a etapa de pirólise ser dispensada da metodologia sintética, tendo em vista que sua estrutura já é composta inteiramente por carbono grafitico. Além de se sobressaírem como melhores candidatos à matriz condutora (LEE; PARK, 2020).

Apesar de haver rotas que dispensam qualquer processo adicional de grafitação, no caso dos aerogéis de grafeno (Aerografenos), seu principal precursor é o óxido de grafeno (GO). Sua utilização se deve à sua alta funcionalização, com estrutura rica em grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, carboxilas, carbonilas, epóxidos, entre outros, que promove uma alta dispersão em meio aquoso (GORGOLIS; GALIOTIS, 2017). A partir da suspensão de GO, a redução das camadas pode ser realizada por via química ou, mais comumente, por via hidrotermal. Nessa última, um ambiente hidrotérmico, constituído por água, é criado dentro de um reator selado em temperaturas em torno de 200 °C, atingindo condições de pressão extremas. A água desse ambiente se apresenta em um estado subcrítico, que atua como um agente redutor capaz de realizar clivagens heterolíticas das ligações de grupos oxigenados (KUMAR et al., 2021; PEI; CHENG, 2012). Assim, as camadas dispersas de óxido de grafeno reduzido (rGO), com alto teor grafitico, interagem fisicamente por forças de Van der Waals e empilhamento π - π e formam por automontagem estruturas 3D porosas: o aerografeno (ou rGO). As vantagens da rota hidrotermal frente a outras são principalmente devido a utilização de apenas água como agente redutor, além de serem necessárias condições razoáveis de temperatura e síntese do aerografeno em apenas uma etapa (GORGOLIS; GALIOTIS, 2017; KORKMAZ; KARIPER, 2020). O GO também é um precursor acessível e mais facilmente obtido em larga escala do que outros alótropos baseados em grafeno, como os CNTs. Também é mais

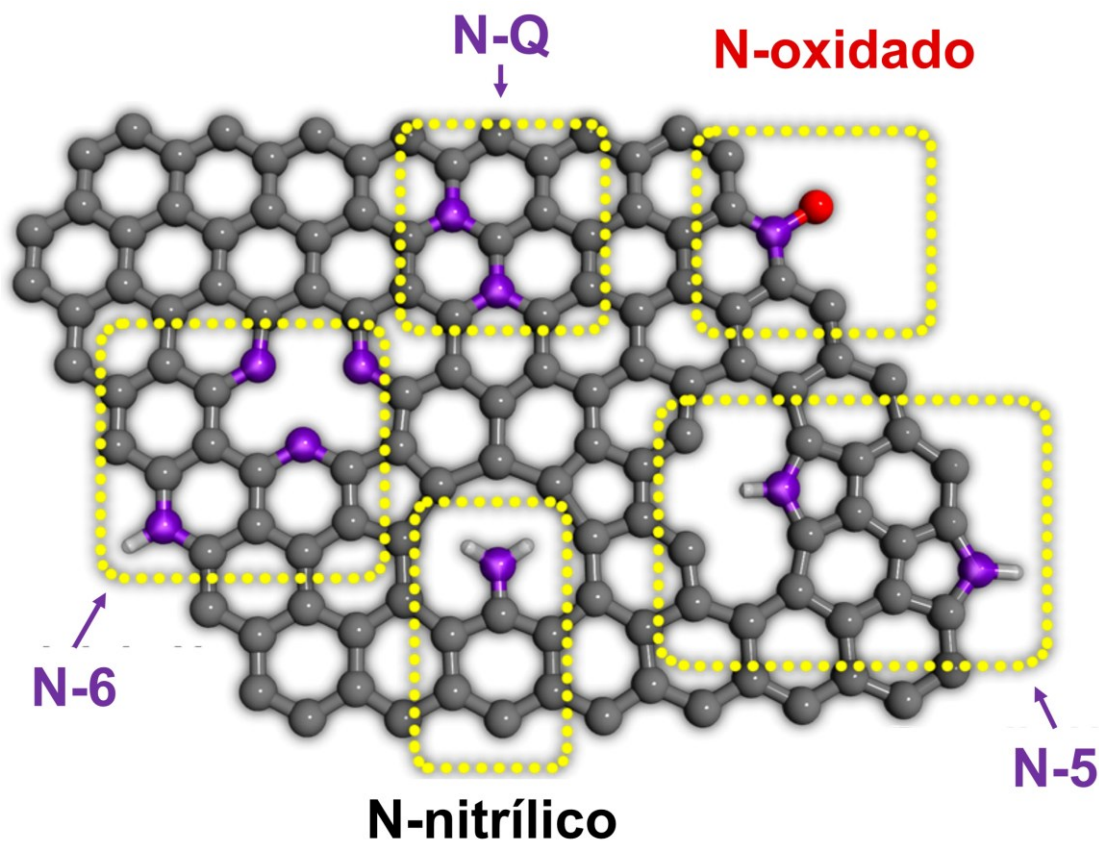
ambientalmente amigável de se trabalhar, pois são dispersos em água, invés dos CNTs e grafeno que precisam de solventes apolares orgânicos com alta toxicidade (CHANDRASEKARAN et al., 2023). Em 2010, Xu e colaboradores (2010) foram pioneiros, reportando pela primeira vez a síntese hidrotermal de aerografeno. Esse estudo abordou detalhes críticos das condições sintéticas para o processo de gelificação, como tempo e concentração da suspensão de GO, que refletiram diretamente em características dos aerografenos obtidos, como condutividade elétrica, razão C/O, módulo de compressão elástica, entre outras propriedades mecânicas.

A rota hidrotermal, e a versátil modulação do grafeno, também possibilita a dopagem estrutural da rede nanoestruturada através da incorporação de heteroátomos nas camadas grafíticas, com metodologias em uma etapa utilizando precursores fontes de nitrogênio, como amônia (SONG et al., 2017), hidrazina (BHARATHIDASAN et al., 2018) e ureia (SUN et al., 2012). Esse tipo de dopagem possibilita o ajuste das propriedades físico-químicas intrínsecas do grafeno, aprimorando seu desempenho em diversas aplicações. Assim, os grafenos contendo heteroátomos na estrutura sofrem alterações na densidade eletrônica de acordo com a quantidade de elétrons de valência desses novos átomos inseridos. Dopagens do tipo-n ocorrem com a inserção de átomos doadores, elevando a concentração de elétrons, ou seja, os níveis ocupados próximos da banda de condução. Diferente das dopagens do tipo-p, que ocorrem com a inserção de átomos retiradores, elevando a concentração de buracos ou níveis desocupados na banda de valência. Essas dopagens causam alterações nas bandas de condução (π^*) e de valência (π) (LIU; LIU; ZHU, 2011; PUTRI et al., 2015).

Os heteroátomos mais recorrentes na dopagem de grafeno são o enxofre (S), boro (B), fósforo (P) e nitrogênio (N), cada um apresentando características únicas, e gerando propriedades particulares a cada modificação. O nitrogênio, por exemplo, possui um elétron a mais que o carbono na camada de valência, apresenta eletronegatividade superior e sua inserção na estrutura do grafeno pode ocorrer em diferentes configurações, sendo as principais: 1) quaternária ou grafítica (N-Q), 2) piridínica (N-6), 3) pirrólica (N-5) e outros grupos formado nas bordas do grafeno (RADCHENKO et al., 2014; WANG et al., 2014). Os N-Q contribuem com o elétron adicional na banda de condução (orbital p), elevando a densidade eletrônica da

camada, promovendo uma dopagem do tipo-n e, conseqüentemente, maior condutividade elétrica nos N-grafenos em relação aos grafenos convencionais. Já a incorporação dos N-6 é acompanhada de defeitos estruturais, porém, também contribuem na estrutura aromática delocalizada com o elétron adicional, aprimorando o desempenho de eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, sensores, entre outros que demandam tal propriedade. O N-5, por sua vez, danifica a estrutura de forma mais acentuada e não possui estrutura aromática, porém, esses sítios nitrogenados, assim como os N-6, promovem reações faradaicas, elevando a reatividade do grafeno dopado para dispositivos de armazenamento tipo-bateria (pseudocapacitores) e eletrocatalise (geração de H₂ ou degradação de fármacos, por exemplo) (RADCHENKO et al., 2014; ROBERTSON; DAVIS, 1995; WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012). Nos aerografenos, a dopagem com nitrogênio também eleva o tamanho dos poros e a área superficial, além de promover maior molhabilidade da rede através de ligações de hidrogênio e outros mecanismos (CARDOZO-MATA et al., 2020; DENG et al., 2020).

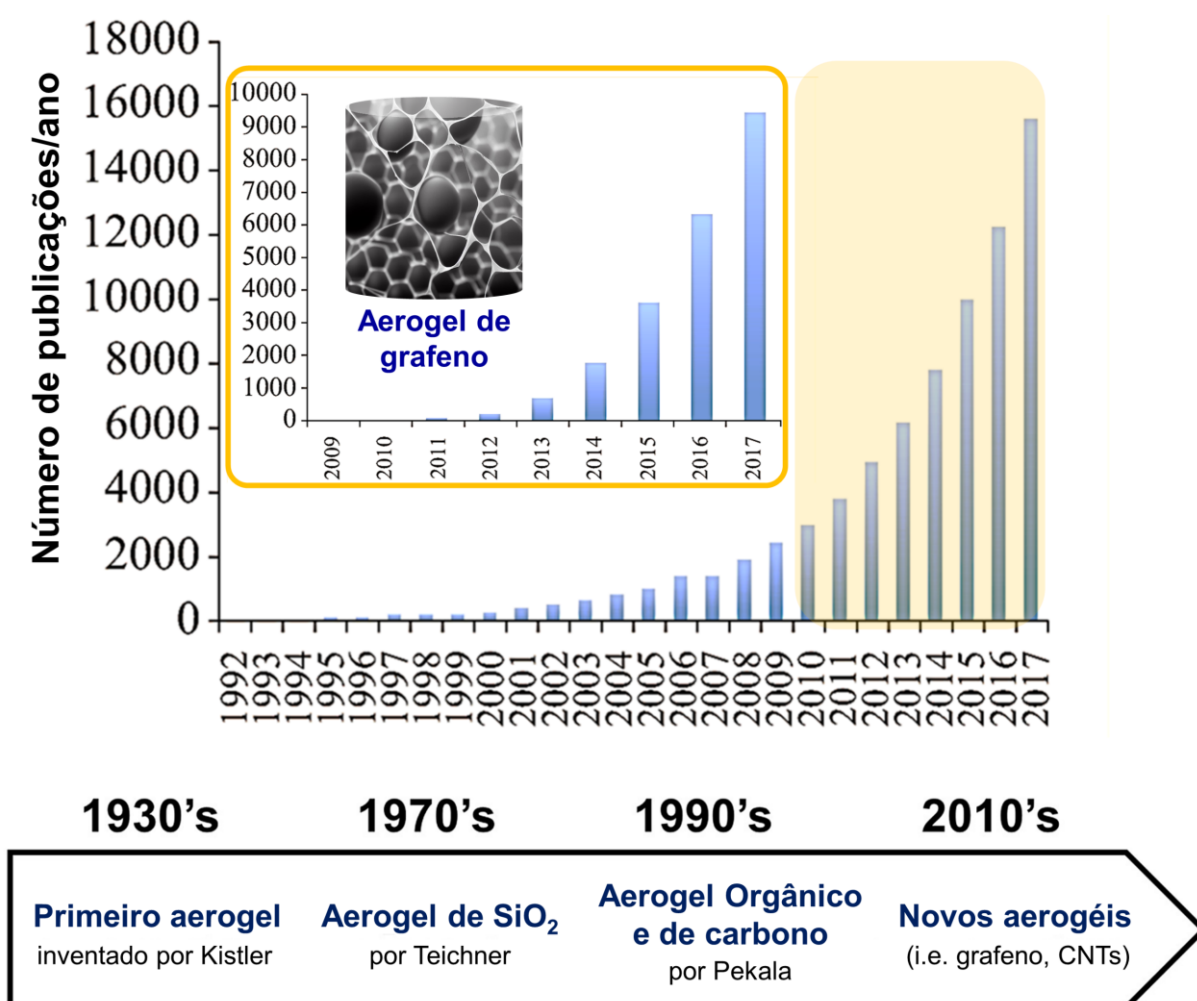
Figura 5 – Esquema ilustrativo da estrutura do grafeno dopado com nitrogênio, com sítios grafiticos (N-Q), piridínicos (N-6), pirrólicos (N-5) e outros



Fonte: baseado em Granzier-Nakajima et al. (2019)

O interesse nos materiais aerogéis de carbono apenas aumentou ao longo dos anos, com uma crescente exponencial de publicações (Figura 6), tendo em vista as suas qualidades promissoras. A evolução do interesse, da descoberta até a exploração de novos materiais para produção dessas estruturas, é apresentada na Figura 6. A partir da invenção dos aerografenos, em 2010, houve um rápido crescimento nas publicações devido a um intenso interesse nas vantagens que esse alótropo do grafeno apresenta em comparação ao carbono amorfo. Assim, nos últimos anos, o grafeno é o principal material carbonáceo utilizado para produção de aerogéis. Somente em 2023, no *Google Scholar*, foram obtidos em torno de 15.500 resultados a partir das palavras-chave “aerogel” e “graphene”.

Figura 6 – O número de artigos publicados por ano sobre aerogéis de carbono e sua evolução ao longo das décadas (*Insert*: número de artigos publicados por ano sobre aerogéis de grafeno ou aerografenos)

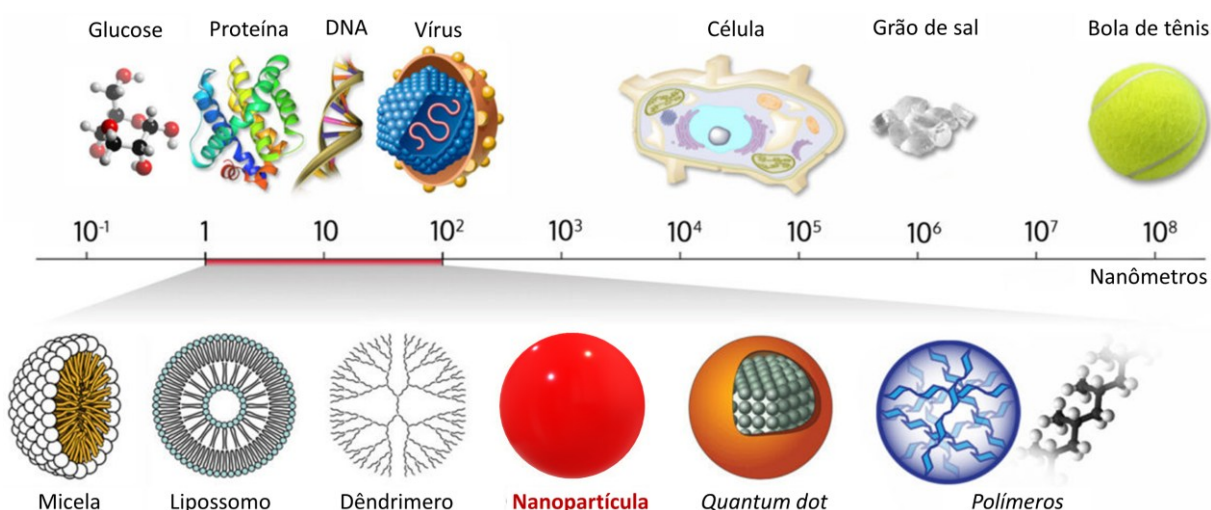


Fonte: baseado em Chandrasekaran et al. (2023) e Maleki (2016)

3.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS (MO-NPs)

As nanopartículas (NPs) são um dos nanomateriais mais estudadas na literatura, com dimensões de 1-100 nm. A Figura 7 apresenta a escala nanométrica e objetos de diferentes tamanhos para comparação. As propriedades das NPs são geradas principalmente devido ao seu tamanho nanométrico, que refletem em uma elevada relação área de superfície/volume e no confinamento espacial de partículas subatômicas (confinamento quântico), promovendo interações particulares com as ondas eletromagnéticas, por exemplo. Assim, possuem características físico-químicas ajustáveis, como ponto de fusão, molhabilidade, condutividade elétrica e térmica, atividade catalítica, absorção e dispersão de luz, resultando em um desempenho diferenciado ou aprimorado em relação aos seus equivalentes a granel (*bulk*). Por essas razões, esses materiais chamam tanta atenção no meio acadêmico e industrial, possibilitando aplicações tecnológicas antes impossibilitadas fisicamente (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021; JEEVANANDAM et al., 2018; NASROLLAHZADEH et al., 2019).

Figura 7 – Esquema ilustrativo de uma régua com zoom na escala nanométrica e objetos para comparação de dimensões



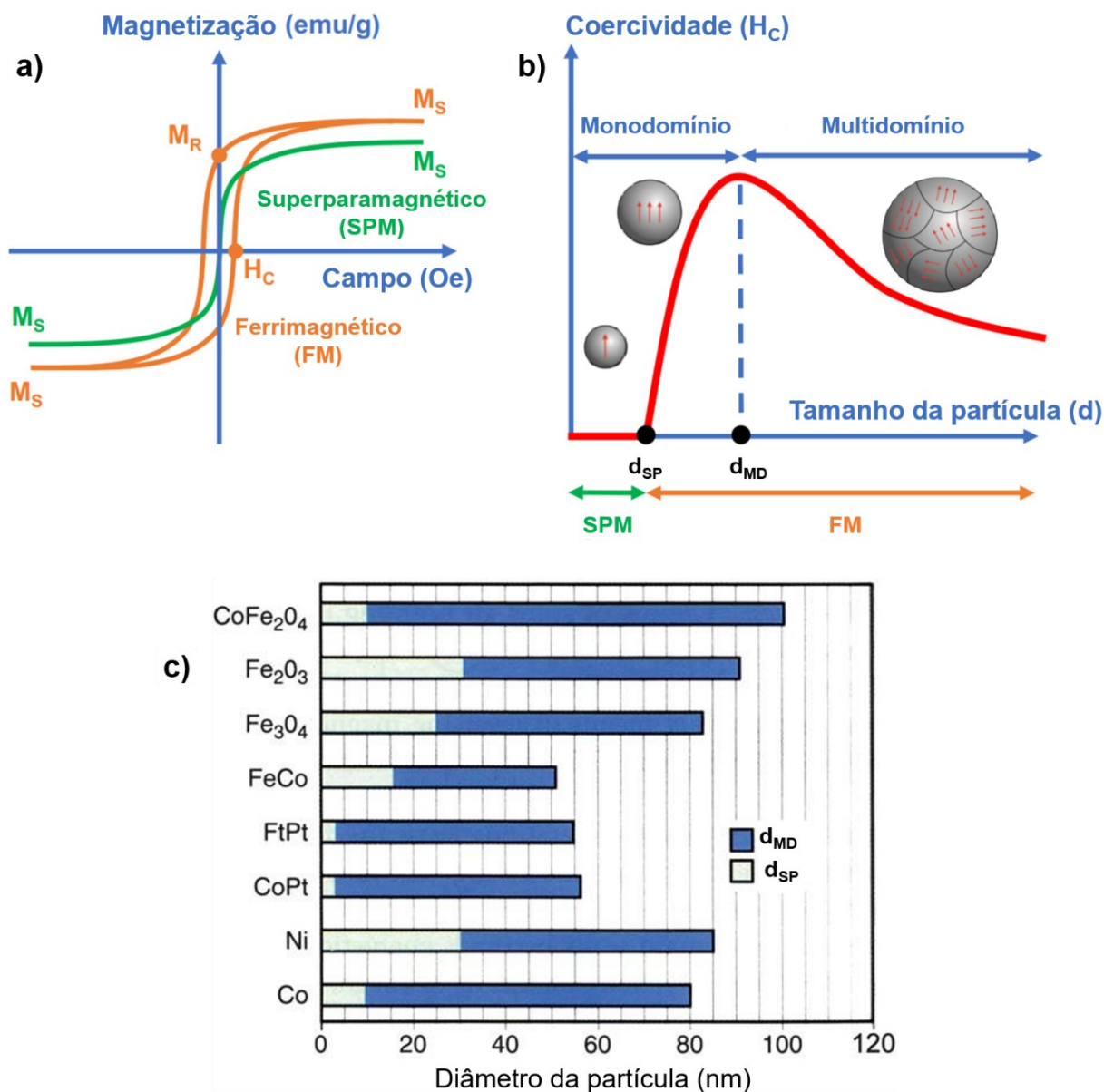
Fonte: baseado em <https://www.wichlab.com> (Acessado em 25 out. 23)

Além do tamanho, as propriedades das NPs são influenciadas também pela sua forma, estrutura, cristalinidade e composição. Dentro desse último, as NPs de óxidos metálicos (MO-NPs) se destacam pela sua alta estabilidade, facilidade de preparo e modulação de tamanho, formato, porosidade e funcionalização da superfície, entre

outras características. As possibilidades de estruturas cristalinas de MO-NPs são diversificadas, por ser uma classe de materiais que podem ser baseados em uma ampla variedade de átomos, como os metais de transição. Esses metais, ou íons metálicos, de partida apresentam distribuições eletrônicas únicas que viabilizam propriedades eletrônicas e magnéticas singulares, que variam com o tamanho. Por isso, esses aspectos tornam as MO-NPs materiais promissores em diversas áreas, como química de materiais, medicina, agricultura, tecnologia da informação, biomédica, óptica, eletrônica, catálise, meio ambiente e energia (CHAVALI; NIKOLOVA, 2019; NIKOLOVA; CHAVALI, 2020).

A magnetita (Fe_3O_4) é um exemplo de óxido metálico com propriedades magnéticas expressivas, mais especificamente ferrimagnéticas, com estrutura cristalina do tipo espinélio inverso com empacotamento cúbico, que consiste em cátions Fe^{2+} ocupando 25% dos sítios intersticiais octaédricos e cátions Fe^{3+} ocupando 25% dos sítios octaédricos e 12,5% dos sítios tetraédricos, e 32 ânions O^{2-} em sua célula unitária. Os momentos magnéticos dos cátions Fe^{3+} e Fe^{2+} nos sítios octaédricos são acoplados ferromagneticamente, porém, os cátions Fe^{3+} em sítios tetraédricos possuem dipolos magnéticos na direção inversa dos Fe^{3+} dos sítios octaédricos. Isso torna a Fe_3O_4 um material ferrimagnético com alta magnetização de saturação (M_S) e baixa coercividade (H_C). Quando reduzida à dimensão nanométrica, na forma de MO-NP, a Fe_3O_4 se torna superparamagnética, pois a partícula se comporta como um monodomínio magnético isolado. Assim, a resistência à desmagnetização dos materiais (H_C) e a magnetização retida na ausência de um campo magnético aplicado (magnetização remanescente (M_R)) são nulas, como observado na Figura 8a e 8b (KITTEL; MCEUEN, 2018; NGUYEN et al., 2021). A partir das teorias da estabilidade de domínio em partículas finas, Krishnan e colaboradores (2006) calcularam o tamanho crítico de monodomínio magnético (d_{MD}), limite em que barreira energética não tende à formação de multidomínios, e o tamanho crítico superparamagnético (d_{SP}), limite em que a NP deixa de se comportar como ferri- ou ferromagnético e começa a se comportar como superparamagnético à temperatura ambiente, de diversos materiais magnéticos, como visto na Figura 8c. Para as NPs de Fe_3O_4 os valores foram ~ 80 e ~ 25 nm para d_{MD} e d_{SP} , respectivamente. Já Xuan e colaboradores (2009) observou a variação da M_S nas Fe_3O_4 -NPs de acordo com suas dimensões, demonstrando essa relação experimentalmente.

Figura 8 – a) Curvas de magnetização versus campo aplicado para nanopartículas (NPs) superparamagnéticas (SPM) (verde) e ferrimagnéticas (FM) (laranja), b) relações entre tamanho da NP, domínio e coercividade (H_C) e c) gráfico de tamanho crítico de monodomínio magnético (d_{MD}) e superparamagnético (d_{SP}) para diferentes materiais magnéticos à temperatura ambiente.



Fonte: baseado em Nguyen et al. (2021) e Krishnan et al. (2006)

Além das propriedades magnéticas, as Fe_3O_4 -NPs também receberam bastante foco devido sua baixa toxicidade e biocompatibilidade, possibilitando aplicações biomédicas avançadas quando aliada à manipulação magnética. Essa vantagem permite através da aplicação de um campo magnético, manipular e controlar funções de células, macromoléculas (DNA, RNA, anticorpos, entre outras), e outras estruturas biológicas com as NPs, possibilitando inovações nanotecnológicas na engenharia de

tecidos celulares, *drug delivery*, purificação e isolamento de biomoléculas, como novos agentes de contraste para imagens de ressonância magnética, além de dispositivos biossensores para diagnóstico de doenças (GANAPATHE et al., 2020; ITO; KAMIHIRA, 2011). Esses últimos usufruem da alta área superficial das NPs, que possibilitam funcionalização e imobilização de agentes de reconhecimento biológico em sua superfície, apresentando excelente sensibilidade de detecção de antígenos ou anticorpos específicos. Para construção dessas plataformas sensoras, as Fe_3O_4 -NPs no geral são associadas às matrizes condutoras, como o grafeno, que permitem o desenvolvimento de eletrodos sensíveis e robustos, como veremos na próxima seção (ANSHORI et al., 2022; CHEN et al., 2017; HASHEMI et al., 2022).

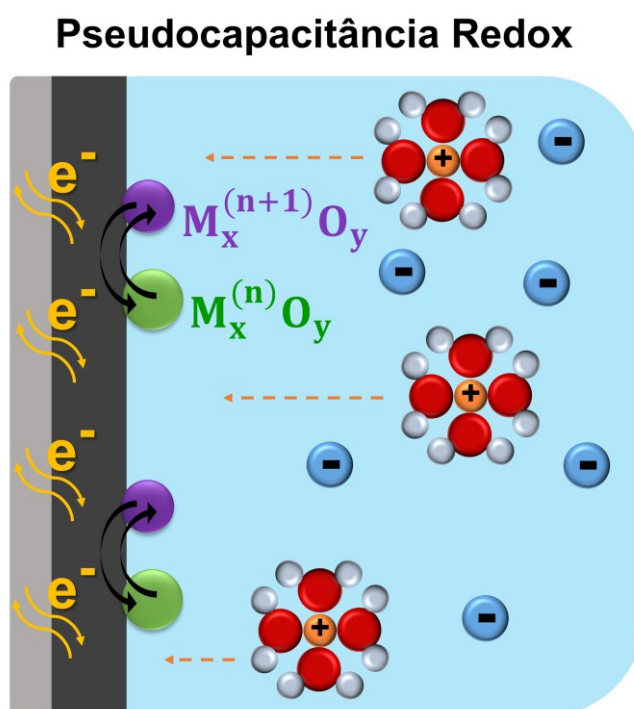
A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), assim como a magnetita, também faz parte da família ferrita espinélio inverso MFe_2O_4 . Entretanto, diferente da maioria das ferritas, a CoFe_2O_4 é considerada um material magnético duro, com valores elevados de H_c à temperatura ambiente, sendo utilizada para fabricação de ímãs permanentes para alto-falantes, motores elétricos, sensores e outros dispositivos magnéticos de longa duração. Em dimensões inferiores a 10 nm (Figura 8c), seu comportamento superparamagnético ($H_c=0$ e $M_R=0$) é evidenciado, com comportamento magnético muito semelhante ao da Fe_3O_4 -NP. Outras características particulares da CoFe_2O_4 são excelente estabilidade química, resistência à corrosão, dureza mecânica, resistência ao desgaste e estabilidade térmica (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013; BALDI et al., 2007; SRINIVASAN et al., 2018).

A síntese das MO-NPs pode ser através de estratégias *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima). Na *top-down*, o material *bulk* é dividido em entidades nanométricas. Porém, essa abordagem necessita de configuração sofisticada, de alto custo, elevada energia e condições específicas, como pressão, temperatura e ambiente (inerte e não inflamável), e mesmo assim produz MO-NPs com defeitos superficiais e formatos não-uniformes que dificultam a aplicabilidade. Já na abordagem *bottom-up*, espécies atômicas ou moleculares são automontadas para formar hierarquicamente as MO-NPs. Geralmente são métodos sintéticos relativamente simples, ajustáveis e escaláveis, com alto controle de tamanho, forma, cristalinidade e superfície. As sínteses químicas *bottom-up* de destacam pelo baixo custo, simplicidade e eficiência, sendo os principais métodos por **1)** coprecipitação, através da alcalinização de precursores metálicos em meio aquoso, e **2)** solvotermiais,

que também utiliza precursores metálicos dispersos em ambiente de alta pressão e temperatura (GANAPATHE et al., 2020; NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018). Bui e colaboradores (BUI et al., 2018) realizaram um estudo comparativo dos métodos de coprecipitação e solvotermal para síntese de Fe_3O_4 -NPs, demonstrando a influência das técnicas de preparo. As MO-NPs obtidas por coprecipitação apresentaram tamanho reduzido, em torno de 10 nm, apresentando superparamagnetismo. Enquanto em meio solvotermal, as MO-NPs obtidas são maiores (~30 nm) e mais cristalinas.

Nas aplicações em supercapacitores, as MO-NPs de metais de transição atraem muita atenção devido sua energia armazenada nas mudanças de estado de oxidação dos cátions metálicos, que promovem pseudocapacitância a partir de reações faradaicas de oxirredução, como ilustrada na Figura 9. A pseudocapacitância apresentada em eletrodos de MO-NPs é 10-100 vezes maior que a capacitância de dupla camada elétrica (EDLC) (DEKA, 2023; WU et al., 2016). Essa reatividade química também pode ser expandida para aplicações em catálise, geração de H_2 , degradação de espécies, entre outras (RAHMAN et al., 2023; VELEMPINI; PRABAKARAN; PILLAY, 2021; WACHS, 2005).

Figura 9 – Representação ilustrativa do mecanismo de pseudocapacitância redox sobre superfície de eletrodo, sendo n o número de oxidação do metal, $\text{M}_x^{(n+1)}\text{O}_y$ a nanopartícula de óxido metálico (MO-NP) no estado oxidado e $\text{M}_x^{(n)}\text{O}_y$ no estado reduzido



Fonte: a autora (2024)

3.3 NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS

Os compósitos híbridos proporcionam propriedades superiores, com vantagens combinadas dos componentes individuais, em comparação com os compósitos convencionais. Nesse caso, a combinação de propriedades mecânicas, por exemplo, como módulo de tração, resistência à compressão e resistência ao impacto, que não podem ser obtidas em materiais compósitos tradicionais, são desenvolvidas com diversos tipos de fibras (naturais, poliméricas, vidro e carbono). Assim, esses híbridos baseados em fibras apresentam maior eficiência e desempenho, sendo aplicadas atualmente às indústrias de construção civil, aeronáutica, naval, automotivas e de componentes para eletrônica (GURURAJA; RAO, 2012; JAWAID; SIENGCHIN, 2019; SAFRI et al., 2018).

Quando pelo menos uma das fases componentes apresenta dimensões na faixa nanométrica, o compósito é conhecido como nanocompósito. Esse material passa a apresentar propriedades avançadas limitadas à sua escala, comentadas na seção anterior. Com essa motivação, nesse trabalho buscou-se associar as qualidades particulares apresentadas dos aerografenos dopado com nitrogênio (NrGO) e das MO-NPs, duas classes distintas de nanomateriais. As propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas dos híbridos devem favorecer aplicações promissoras. Os enfoques vislumbrados nessa etapa do trabalho são em eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EMI SE), supercapacitores, catálise e sensores.

A blindagem contra EMI é um processo dinâmico que depende do meio em que as ondas eletromagnéticas se propagam, resultando em reflexão, absorção, reflexões internas ou transmissão (MATHUR; RAMAN, 2020; WANG et al., 2021, 2022). A teoria de Schelkunoff explica que materiais com uma rede elétrica condutiva, como os aerografenos, interagem com ondas EMI por meio de múltiplas reflexões e absorções, devido a perdas de condutividade e dielétrica, resultando em alta EMI SE (SCHELKUNOFF, 1943). Os materiais magnéticos, por sua vez, absorvem radiação devido a perdas magnéticas e por histerese. Com base nisso, compósitos híbridos que combinam materiais condutivos e magnéticos podem ser projetados para otimizar o desempenho da blindagem, enfraquecendo ou suprimindo campos magnéticos e elétricos (CHUNG, 2020).

Figura 10 – Esquema ilustrativo da formação do nanocompósito híbrido baseado em fase inorgânica (MO-NPs) e carbonácea (aerogel de NrGO) e suas propriedades individuais



Fonte: a autora (2024)

Algumas das características combinadas e efeitos sinérgicos dos nanocompósitos MO-NPs@NrGO, ilustrado na Figura 10, são: **1)** polarizações interfaciais promovidas pelas MO-NPs magnéticas e pelos sítios nitrogenados (defeitos da dopagem) do NrGO, que refletem na absorção de radiação EMI (KUMAR et al., 2019); **2)** oxirredução das MO-NPs de metais de transição e dos sítios nitrogenados, que apresentam reatividade (atividade catalítica) e produzem correntes faradaicas armazenáveis (pseudocapacitância) (WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012); **3)** condutividade elétrica aprimorada do NrGO devido ao enriquecimento da nuvem eletrônica por N-6 e N-Q que promovem reflexão EMI e menor resistência interna nos eletrodos; **4)** alta área superficial específica que atenuam e espalham as ondas EMI, acumulam maior densidade de cargas na interface (capacitância) e permitem imobilização de maior densidade de agentes de reconhecimento (sensibilidade dos

sensores) **5)** porosidade que promove absorção e múltiplas reflexões internas das ondas EMI nas interfaces dos poros e aprimora a penetração dos eletrólitos, e, consequentemente, o aproveitamento da área eletroativa do material, entre diversas outras (CHENG et al., 2023; SINGH et al., 2020). Além das propriedades mecânicas dos materiais a base de grafeno, relacionadas à flexibilidade e resistência, que associadas à alta porosidade dos aerogéis, permitem o desenvolvimento de produtos tecnológicos leves e finos.

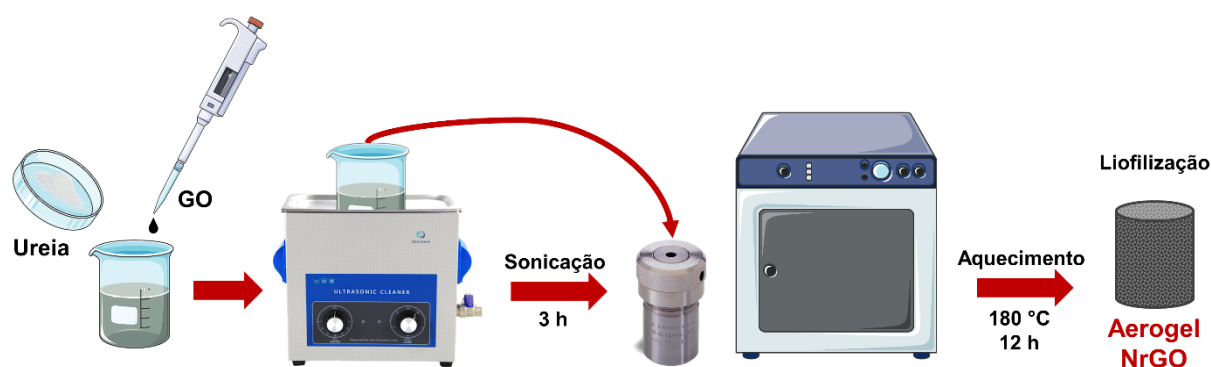
Na maioria dos estudos apresentados, a síntese de nanocompósitos baseados em MO-NPs e grafeno são realizadas por abordagens *in-situ* utilizando métodos assistidos por micro-ondas (KUMAR et al., 2018, 2019, 2023b) ou solvotermiais (CHEN et al., 2017; KARTHIKA et al., 2020; LIAO et al., 2021). Apesar das vantagens, como a execução em uma etapa, esses métodos apresentam desvantagens em termos de controle sobre os produtos e os subprodutos da reação (GUO et al., 2014). Em contraste, as abordagens *ex-situ* são métodos físicos e clássicos baseados na mistura e interação de duas fases previamente preparadas. Essa metodologia promove a previsibilidade do produto final, e por isso, as estratégias *ex-situ* são amplamente utilizadas industrialmente em larga escala. Suas desvantagens baseiam-se na boa dispersão de nanoestruturas na matriz (BAJOREK et al., 2023; GUO et al., 2014; MIRTALEBI; ALMASI; ALIZADEH KHALEDABAD, 2019). Neste contexto, matrizes com alta porosidade e absortividade apresentam vantagens potenciais em comparação aos materiais tradicionais de grafeno na aplicação em abordagens *ex-situ*. Os aerografenos se destacam nesse quesito, já sendo possível encontrar amplamente a produção de compósitos funcionais nanoestruturados com MO-NPs, como Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 (LIU et al., 2015; SHU; YANG; ZHAO, 2023; XU et al., 2023; YU et al., 2023, 2022). A porosidade facilita a difusão de líquidos ou suspensões de nanoestruturas por toda a rede 3D, devido aos mecanismos de molhabilidade aprimorados. Quando combinada com dopagem de nitrogênio, os aerografenos se tornam mais hidrofílicos e excelentes “esponjas” absorventes de água (CARDOZO-MATA et al., 2020; DENG et al., 2020).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO AEROGRAFENO SEM (rGO) E COM DOPAGEM DE NITROGÊNIO (NrGO)

O precursor óxido de grafeno (GO) foi preparado previamente pelo método de Hummers adaptado (CARVALHO, 2021; KRISHNAMOORTHY et al., 2013). Assim, ureia granulada foi adicionada à suspensão de 1 mg/mL do GO na proporção em massa de 300:1 (ureia:GO). A mistura foi levada ao banho ultrassom (40 kHz, 55 W) e transferida para um recipiente de Teflon, sendo selado em reator de aço inoxidável específico para síntese hidrotermal, conforme ilustrado na Figura 11. Para obtenção do material sem dopagem (rGO), foi utilizado o mesmo procedimento, porém sem adição de ureia. As condições de temperatura e tempo de síntese foram 180 °C por 12 horas na estufa, respectivamente (SUN et al., 2012). Os materiais (NrGO e rGO), na forma de hidrogéis 3D, semelhantes a esponjas entumecidas, foram lavados repetidamente com água ultrapura através de um sistema de filtração a vácuo, utilizando membrana de Teflon® com poros de 0,45 µm, até que o sobrenadante atingisse pH 6, o mesmo da água de lavagem. Para secagem, os hidrogéis foram congelados e submetidos à liofilização, obtendo-se aerografenos 3D.

Figura 11 – Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese do aerogel NrGO por via *hidrotermal*



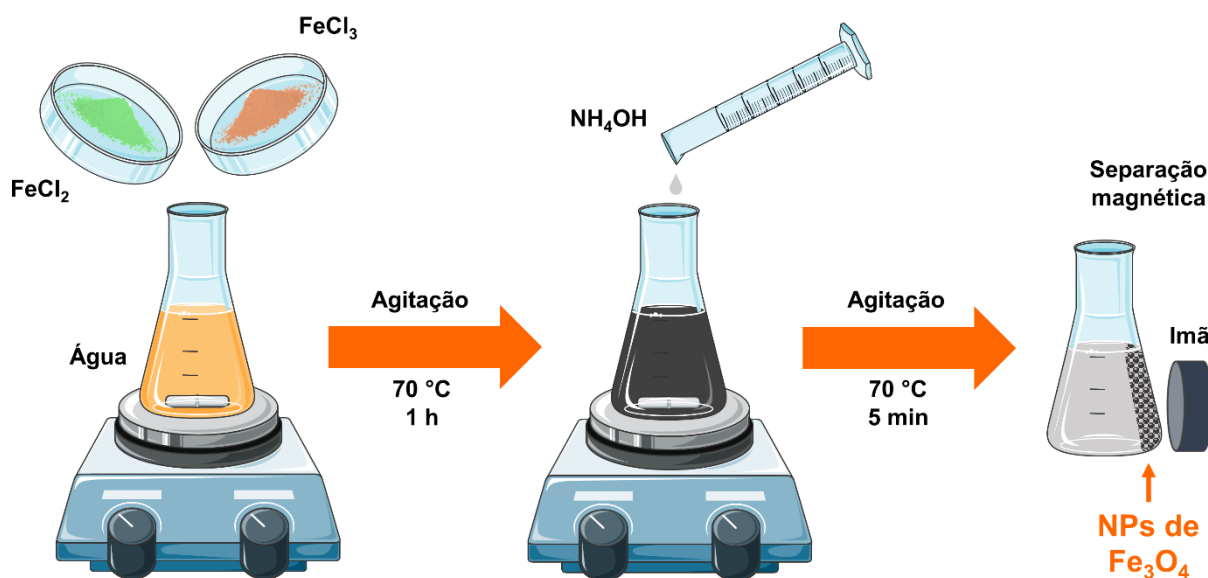
Fonte: a autora (2024)

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS (NPs) DE Fe₃O₄

As NPs de magnetita foram sintetizadas utilizando a técnica de coprecipitação. Inicialmente, 30 mmol de FeCl₃ e 15 mmol de FeCl₂ (proporção molar 2:1) foram adicionados a 400 ml de água ultrapura em um balão Erlenmeyer com capacidade de

1 L. A mistura foi aquecida a 70 °C e agitada durante 1 hora, utilizando um agitador magnético, conforme ilustrado na Figura 12. Posteriormente, 30 ml de NH_4OH (25% em peso) foram rapidamente adicionados à solução e agitados durante 5 min. Imediatamente após a adição do hidróxido de amônio, a cor da solução muda de laranja para preto. As Fe_3O_4 -NPs foram separadas por campo magnético externo, lavadas com água ultrapura e secas em estufa a 60 °C.

Figura 12 – Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese das nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitação



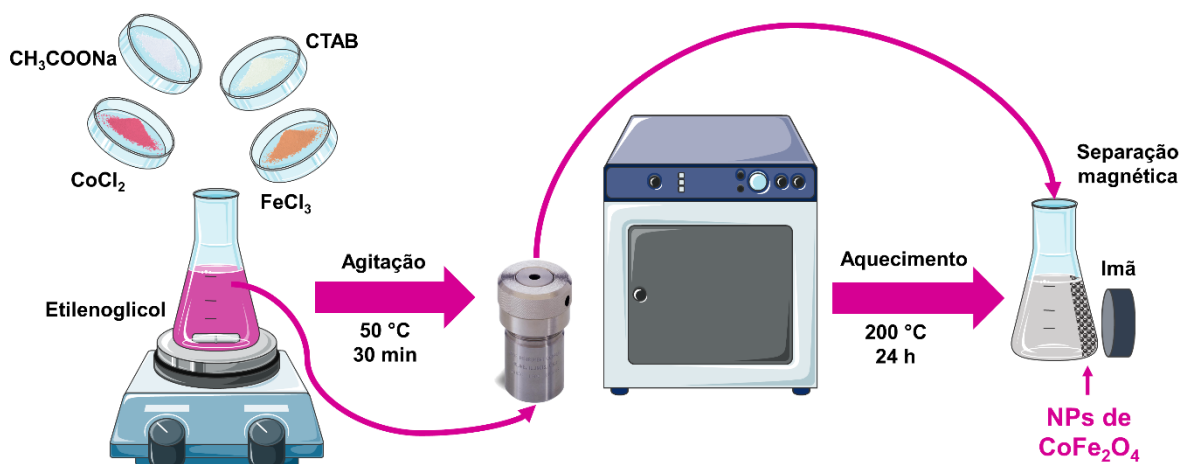
Fonte: a autora (2024)

4.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS (NPs) de CoFe_2O_4

As NPs de ferrita de cobalto foram sintetizadas através do método solvotermal assistido por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (CHEN et al., 2017). Primeiro, 1,125 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,484 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,739 de CTAB foram dissolvidos em 30 mL de etilenoglicol e agitados à temperatura de 50 °C para formar uma solução homogênea. Em seguida, foram adicionados 1,175 g de CH_3COONa à solução sob agitação, conforme ilustrado na Figura 13. A mistura foi agitada por 30 minutos e transferida para um recipiente de Teflon de 50 mL, sendo selado em reator de aço inoxidável. O reator foi aquecido a 200 °C por 24 horas. As CoFe_2O_4 -NPs foram separadas por campo magnético externo, lavadas com água destilada e etanol e secas em estufa a 80 °C. Para remoção do *template* CTAB através da troca iônica, as MO-NPs foram dispersas em uma solução de etanol e NH_4Cl (10,0 mg/mL) e

refluxadas por 6 horas. Por fim, as MO-NPs foram novamente separadas por campo magnético externo, lavadas com água destilada e etanol e secas em estufa a 80 °C.

Figura 13 – Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese das nanopartículas (NPs) de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) por via *solvotermal*

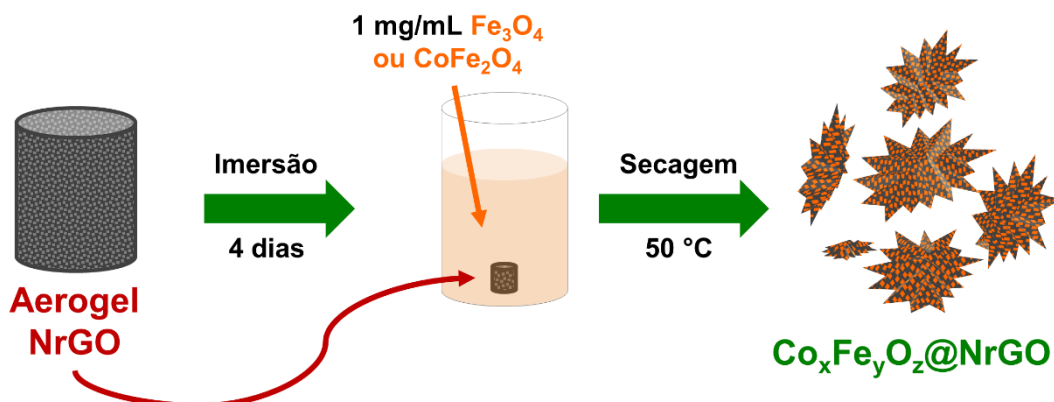


Fonte: a autora (2024)

4.4 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z\text{@AEROGRAFENO}$ PELO MÉTODO DE *MISTURA DIRETA*

Os híbridos foram preparados por uma abordagem sintética *ex-situ* de *mistura direta* (CARVALHO et al., 2023), imergindo o aerografeno por 4 dias em uma suspensão de 1 mg/mL das MO-NPs preparadas nas seções 4.2 e 4.3, conforme ilustrado na Figura 14 para NrGO . Em seguida, os aerografenos embebido pela suspensão de MO-NPs foi lavado com água ultrapura através de filtração a vácuo, seco a 50 °C e armazenado em dessecador à vácuo.

Figura 14 – Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese dos nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z\text{@NrGO}$ por *mistura direta*

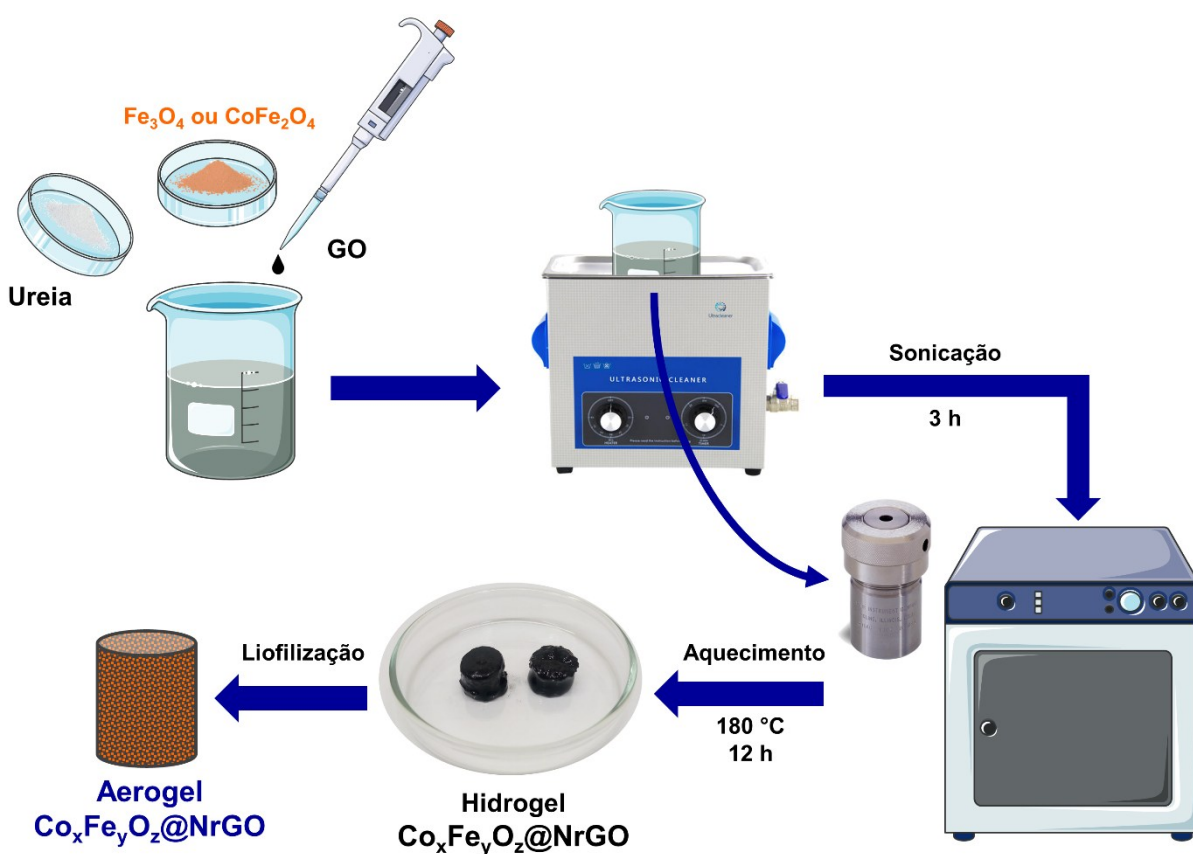


Fonte: a autora (2024)

4.5 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{AEROGRAFENO}$ PELO MÉTODO *HIDROTHERMAL*

Na abordagem sintética *ex-situ* por via *hidrotermal*, as MO-NPs preparadas nas seções 4.2 e 4.3 foram adicionadas na etapa inicial, juntamente à ureia e GO, na proporção em massa 1:2 de MO-NPs:GO (NAVADEEPTHY et al., 2017). Em seguida, a mistura foi levada para o banho ultrassom, seguindo metodologia semelhante à relatada na seção 4.1 para produção do aerogel NrGO, conforme ilustrado na Figura 15. Dessa forma, foram obtidos materiais compósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{NrGO}$ na forma de aerografenos 3D. Também foi reproduzida tal metodologia sem a adição de ureia, seguindo rota semelhante à da produção do aerogel rGO, sendo obtidos compósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{rGO}$.

Figura 15 – Esquema ilustrativo das etapas principais da síntese dos nanocompósitos $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{NrGO}$ por via *hidrotermal*



Fonte: a autora (2024)

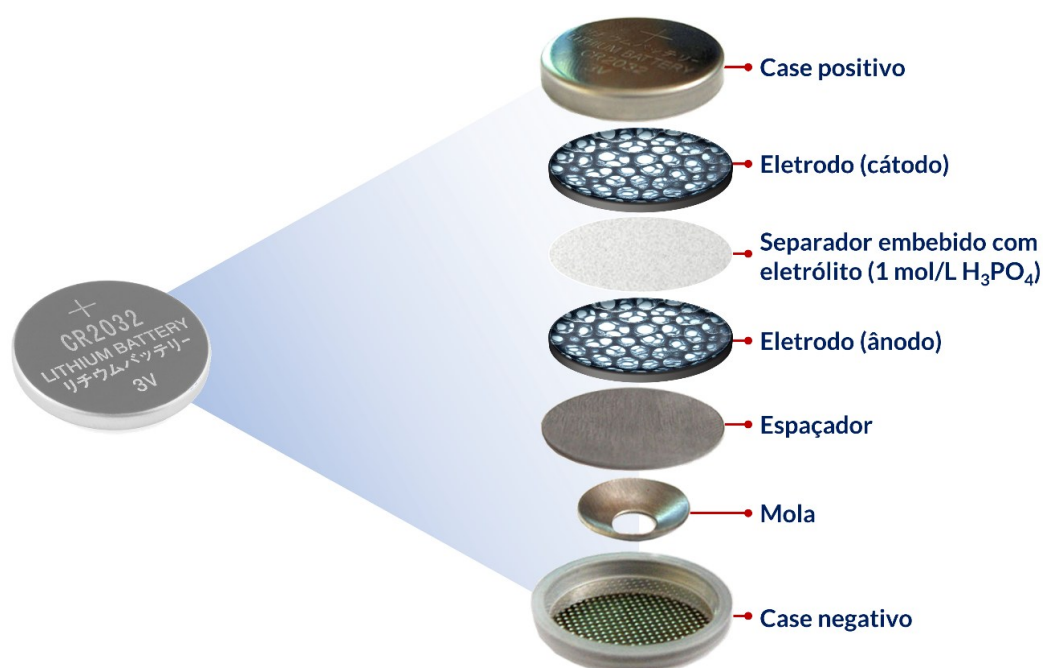
4.6 PRODUÇÃO DE PASTILHAS/ELETRODOS DOS NANOCOMPÓSITOS

As pastilhas foram produzidas por prensagem de 10 mg de material, utilizando um pastilhador de aço inoxidável e uma prensa hidráulica de bancada da marca *Protéchni*. A pressão aplicada foi de 0,09 ton/cm² (~88 bar) por 30 s. Foram obtidas pastilhas de 0,1 mm de espessura e 12 mm de diâmetro, sendo mantidas no dessecador à vácuo.

4.7 CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES COIN CELL DOS NANOCOMPÓSITOS

Para a montagem dos supercapacitores do tipo *coin cell*, foram utilizados cases comerciais da referência CR2032 (diâmetro de 20 mm e espessura de 3,2 mm). A construção das células seguiu a ordem de montagem apresentada na Figura 16, com as pastilhas produzidas na seção 4.6 e separador eletrólito embebido por 1 dia em eletrólito aquoso de 1 mol/L H₃PO₄. O separador foi confeccionado com papel filtro qualitativo 80 g. Antes de selar (*crimpar*) a célula, foram adicionadas 2 gotas de eletrólito dentro da célula. A *crimpagem* foi realizada em uma peça de aço específica para essa finalidade, com 0,5 ton.

Figura 16 – Esquema ilustrativo da montagem do supercapacitor do tipo *coin cell* CR2032 com eletrodos dos nanocompósitos



Fonte: a autora (2024)

4.8 MODIFICAÇÃO DE ELETRODO COMERCIAL DE CARBONO VÍTREO (GCE) COM NANOCOMPÓSITOS

Um eletrodo de carbono vítreo (GCE), com área de 5,94 mm², foi previamente tratado com um método de limpeza bem estabelecido na literatura. Em um feltro ou pano metalográfico lavado com água destilada gotejou-se uma suspensão de alumina (granulometria: 0,3 µm) que serviu como abrasivo, e, em movimentos circulares na forma de “8” foi realizado um polimento na superfície do eletrodo. Esse movimento foi realizado por 5 minutos, e posteriormente, a superfície do GCE foi lavada com água destilada em abundância para remoção do abrasivo. Em seguida, para modificação da superfície, foi utilizado o método *drop-casting* gotejando 10 µL da suspensão 4:1 (água:etanol) do 1 mg/mL do nanocompósito. Os nanocompósitos utilizados nessa etapa foram Fe₂O₃@NrGO e Fe₂O₃@rGO obtidos por *hidrotermal*. O GCE modificado foi finalizado com a etapa de secagem em estufa à 60 °C por 2 horas.

4.9 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS, MAGNÉTICAS E ELETROQUÍMICAS

4.9.1 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

Foi realizada a análise espectroscópica preliminar na matriz aerogel NrGO. Além do espectro *survey*, também foram obtidos os espectros de alta resolução nas regiões específicas para os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio. O equipamento utilizado para as análises foi o espectrômetro da marca *Thermo Scientific* e modelo *K-Alpha*. Para remoção do sinal de fundo (*background*) foi utilizado o modelo Tougaard, e para a deconvolução das bandas espectrais de alta resolução, a função *lineshape* assimétrica Lorentziana.

4.9.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

Os materiais foram macerados em almofariz de ágata para máxima redução dos grânulos. O equipamento utilizado para as análises foi o difratômetro da marca *RIGAKU* e modelo *SmartLab*, com radiação Cu-K α e acoplado ao detector D/Tex Ultra 250 em modo contínuo, adotando a faixa de análise de 5 a 90°, passo de varredura de 0,01° e velocidade de varredura de 2°/min.

4.9.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais secos e macerados foram analisados no equipamento da marca *Perkin Elmer* e modelo *Spectrum 400*, no modo transmitância. Foi utilizado brometo de potássio (KBr) como base para formação de pastilhas. A faixa espectral analisada foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.9.4 Microespectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (micro-FTIR)

As medidas foram realizadas no modo de transmitância “espectro de ponto único” em geometria de reflectância (*transflectância*), no espectromicroscópio da marca *Agilent Technologies* e modelo *Cary 620*, com um detector ultra-sensível de Mercúrio-Cádmio-Telureto (MCT). As amostras foram depositadas em substrato Au/Si para melhorar o sinal no detector. A fonte Global foi focada usando uma lente objetiva 25x, que produziu um tamanho de *spot* de $\sim 420 \times 420 \mu\text{m}$ na superfície da amostra. Nas medições, a resolução espectral foi de 16 cm^{-1} e a faixa espectral coberta variou de 4000-700 cm^{-1} . Todos os espectros de transmitância micro-FTIR apresentados corresponderam à média de 512 espectros únicos. Todos os espectros foram normalizados com o espectro de uma superfície limpa de ouro como *background*. Com as mesmas configurações de número de varreduras e resolução, analisamos as amostras utilizando o modo de reflectância total atenuada (ATR), colocando a superfície de ouro contendo a amostra sobre o cristal de diamante. O espectrômetro *Agilent Technologies Cary 670* e o detector de sulfato de triglicina dopado com L-alanina deuterada (DLATGS) foram utilizados numa faixa espectral de 700-400 cm^{-1} .

4.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)

As análises dos materiais foram realizadas no microscópio *Tescan MIRA3* e espectrômetro *Oxford Instruments Ultim® Max*. Uma pequena quantidade dos materiais secos e macerados foi imobilizada sobre um porta-amostra adequado (*stubs*) recoberto com fita condutora de carbono. A voltagem de aceleração utilizada foi de 10 kV. Para os nanocompósitos obtidos por via *hidrotermal*, o microscópio

utilizado foi da marca *Thermo Scientific* e modelo *Helios 5 PFIB Cxe DualBeam*, nas mesmas condições.

4.9.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A análise do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ obtido por *mistura direta* foi realizada no microscópio de 120 kV da marca *Tecnai* e modelo *G2 Spirit TWIN 120kV*, com Suporte de inclinação única *FEI CompuStage*, gotejando a amostra suspendida na grade.

4.9.7 Análise de Adsorção/Dessorção de N_2 (Porosimetria)

As amostras dos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ obtidos por *mistura direta*, e seus precursores, foram inicialmente desgaseificadas em N_2 por 8 horas a 80 °C sob vácuo. A determinação da área superficial específica e da distribuição do tamanho dos poros foram calculadas pela teoria de Brunauer-Emmett Teller (BET) e do funcional da densidade não-local (NLDFT), respectivamente, com equipamento da marca *QuantaChrome Instruments* e modelo *AutosorbiQ*, obtidos a 77 K.

4.9.8 Magnetometria por Amostra Vibratória (VSM)

Os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ obtidos por *mistura direta*, e seus precursores, foram analisados no magnetômetro da marca *Microsense* na faixa de campo aplicado de -15 a 15 kOe.

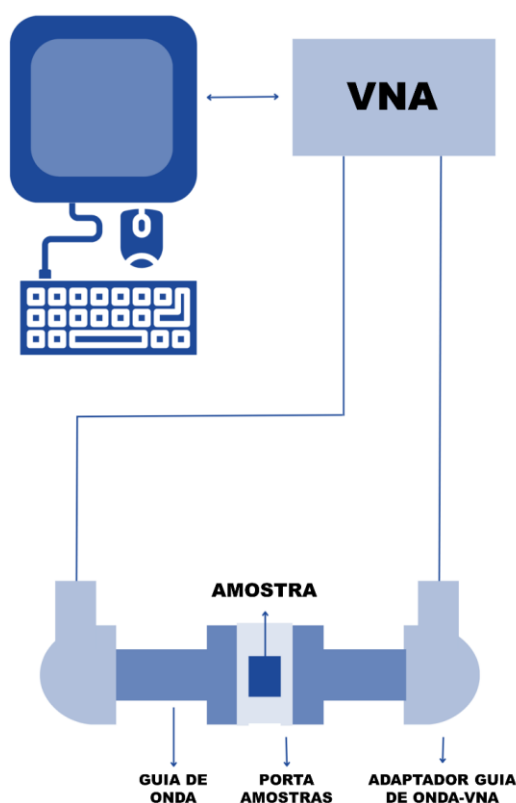
4.9.9 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As análises de EPR foram conduzidas nos nanocompósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ obtidos por via *hidrotermal* em uma faixa de campo magnético de 30 a 600 mT, a temperatura ambiente, utilizando o equipamento da marca *Bruker* e modelo *Magnettech ESR5000*.

4.9.10 Medidas de Eficiência de Blindagem Eletromagnética (EMI SE)

As pastilhas dos aerografenos e dos nanocompósitos foram medidos em um *setup* experimental apresentado na Figura 17 com um analisador de rede vetorial (VNA) da marca *Keysight* e modelo *ENA E5063A*. A faixa de frequência adotada foi de 8,0 GHz a 12,0 GHz (Banda-X), na região de micro-ondas.

Figura 17 – Esquema ilustrativo do *setup* experimental para medidas de eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE)



Fonte: a autora (2024)

4.9.11 Voltametria Cíclica (VC)

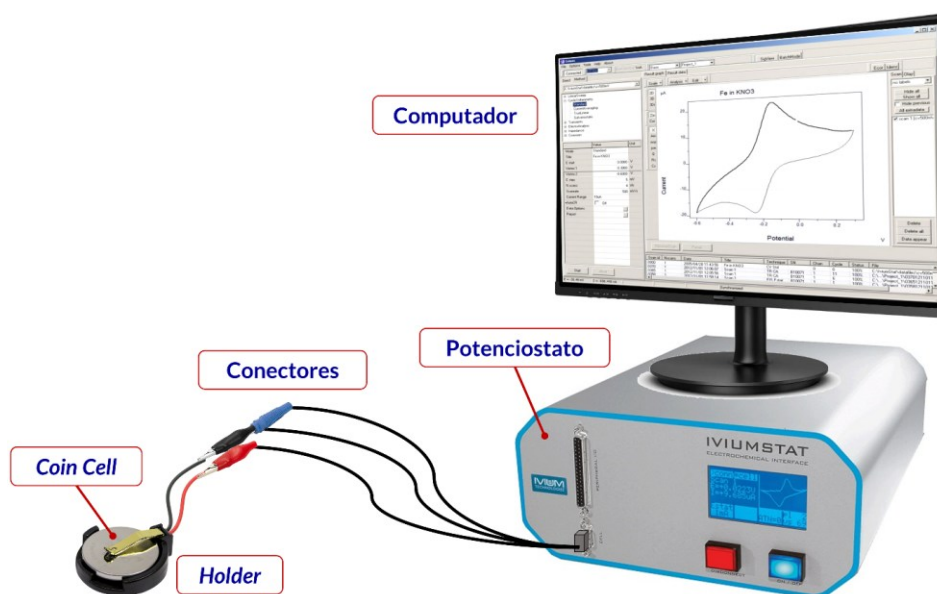
As medições eletroquímicas das *coin cells* construídas na seção 4.7 foram realizadas em *holder* para CR2032, com duas saídas (positivo e negativo). Dessa forma, a montagem experimental no potenciostato, da marca *Ivium* e modelo *IviumStat.XRe*, foi realizada com o conector de eletrodo de referência em curto com o conector de eletrodo auxiliar, além do conector de eletrodo de trabalho, para uma configuração de dois eletrodos, como ilustrado na Figura 18. Para interfaceamento do equipamento foi utilizado um computador de mesa com o software *IviumSoft*. Assim, as caracterizações voltamétricas das células foram realizadas em uma faixa de trabalho

de -0,2 a 1,0 V nas velocidades de varredura (v) 10, 25, 100, 500 e 1000 mV/s, com um passo de 10 mV. Já para as medições do eletrodo GCE modificado descrito na seção 4.8, as análises foram realizadas na configuração convencional para 3 eletrodos, utilizando o eletrodo de Ag/AgCl em NaCl 3 mol/L como referência, um eletrodo de fio de platina em mola espiral como auxiliar, o GCE modificado como trabalho e 1 mol/L H_2SO_4 como meio eletrolítico. O potenciostato utilizado foi da marca *Princeton Applied Research* (PAR) e modelo *VersaSTAT 3*. As caracterizações foram realizadas na faixa -0,2 a 1,0 V em 5, 10, 50, 100, 500 e 1000 mV/s.

4.9.12 Ciclagem galvanostática de carga/descarga (DC)

Seguindo as medidas eletroquímicas, as ciclagens das *coin cells* foram realizadas aplicando densidade 1 A/g, 100 ciclos e limite de -0,2 a 1,0 V.

Figura 18 – Esquema ilustrativo do *setup* experimental para medidas eletroquímicas nas *coin cells*



Fonte: a autora (2024)

4.9.13 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O sistema GCE modificado da seção 4.8 foi caracterizado por EIE na mesma configuração de 3 eletrodos descrito na seção 4.9.11 e no mesmo potenciostato PAR, aplicando o potencial DC de 0 V, amplitude do sinal AC de 10 mV_{rms} e faixa de frequência de 0,1 a 10⁵ Hz.

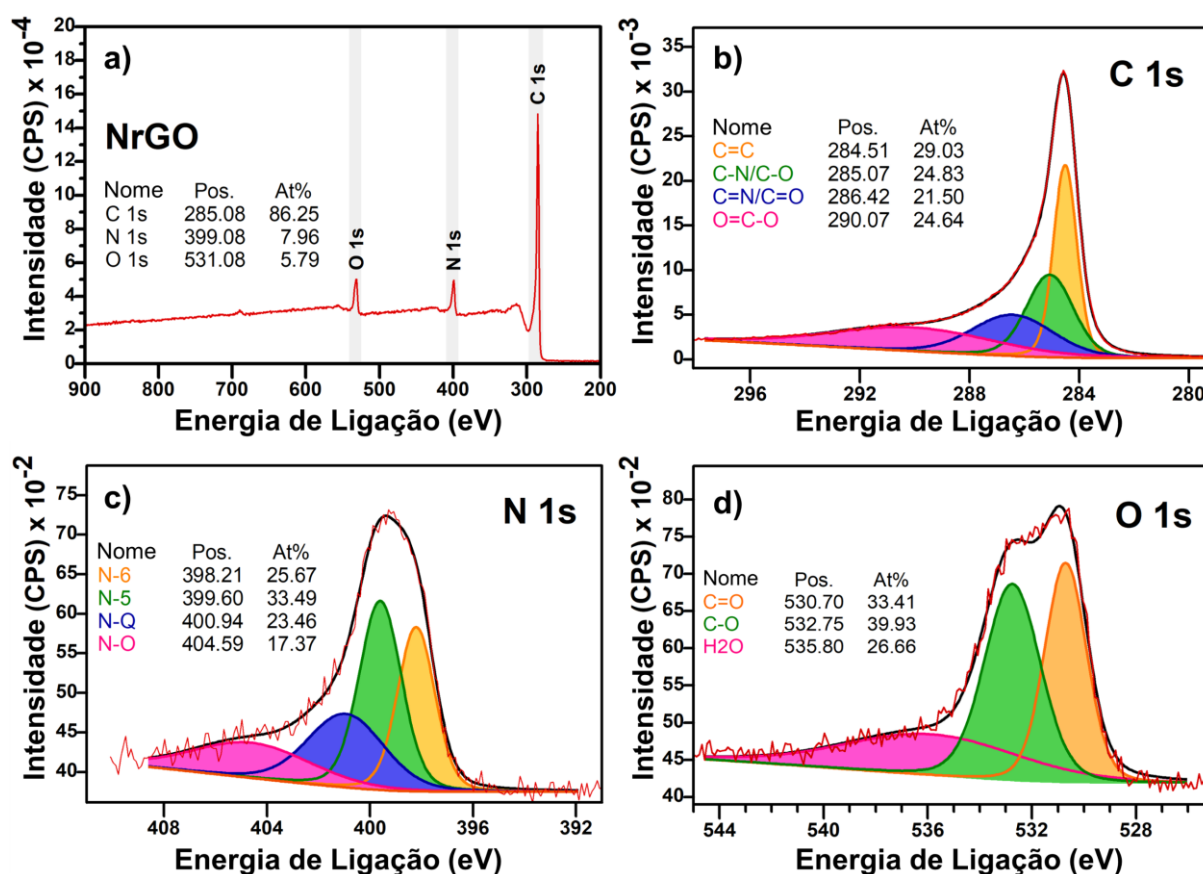
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise espectroscópica preliminar por XPS no aerogel de NrGO, apresentada na Figura 19, teve como objetivo identificar a composição e os ambientes químicos presentes no material, elucidando a estrutura que servirá de matriz de suporte/adsorção das MO-NPs e de obtenção dos nanocompósitos. A Figura 19a apresenta o espectro *survey*, com as bandas e proporções identificadas dos elementos carbono, nitrogênio e oxigênio. O oxigênio (5,79 at%) está relacionado aos grupos oxigenados remanescentes da redução do GO pelo método hidrotérmal. Porém, a relação C/O elemental foi de 14,90, acima dos valores típicos para rGOs (C/O ~10), indicando que a metodologia utilizada apresentou alta eficiência na redução, através da quebra de ligações e remoção de grupos oxigenados. Essa eficiência foi inclusive superior em relação às relatadas na literatura (PARK; RUOFF, 2009). O nitrogênio apresentou teor de 7,96 at% e o oxigênio, 5,79 at%, na estrutura, atingindo uma relação N/O de 1,37, superior à do artigo que influenciou da metodologia adotada (SUN et al., 2012). Essa relação N/O indica que a metodologia foi mais eficiente na redução e dopagem simultânea do aerografeno, com base nas reações de substituição de grupos oxigenados por grupos nitrogenados, que proporcionam as propriedades melhoradas.

As bandas de C e N, analisadas em alta resolução nas regiões de energia específicas, foram deconvoluídas para uma análise cuidadosa dos tipos de ligações existentes no NrGO. A Figura 19b mostra os componentes com energia de ligação C 1s: pico principal de C=C, dos domínios grafíticos sp^2 , C-N/C-O e C=N/C=O, de ligações simples e duplas com heteroátomos, respectivamente, e O=C-O, de grupos carboxílicos residuais (CHEN et al., 2014; LEE et al., 2017). As posições e proporções de cada ambiente químico de carbono são apresentadas na tabela inserida na Figura 19b. Os componentes mais interessantes, de N 1s, são mostrados na Figura 19c. Foi possível identificar as configurações N-6, N-5, N-Q e N-Oxidado (N-O), com posições e proporções apresentadas na tabela inserida na Figura 2c. As proporções de nitrogênio são 1) N-5, com 33,49 at%, 2) N-6, com 25,67 at%, 3) N-Q, com 23,46 at% e 4) N-O, com 17,37 at%. As proporções mais expressivas são dos sítios N-5 e N-6, responsáveis por promover reações faradaicas com troca de prótons, indicando que o aerogel NrGO produzido possui melhor reatividade e elevada capacidade catalítica e pseudocapacitiva (WANG; MAIYALAGAN; WANG, 2012). Os sítios N-Q também

apresentaram teor considerável, agregando à condutividade elétrica do aerografeno. Também foram discriminadas as ligações com O 1s, podendo ser relacionado à grupos carbonilas, altamente estáveis e difíceis de serem removidos, e possivelmente, grupos éteres, assim como moléculas de água adsorvidas (LIN et al., 2020).

Figura 19 – a) Espectro survey de XPS do NrGO; Espectros de alta resolução centrados em b) C 1s, c) N 1s e O 1s (Linha experimental – (vermelha) e linha fitting – (preta))



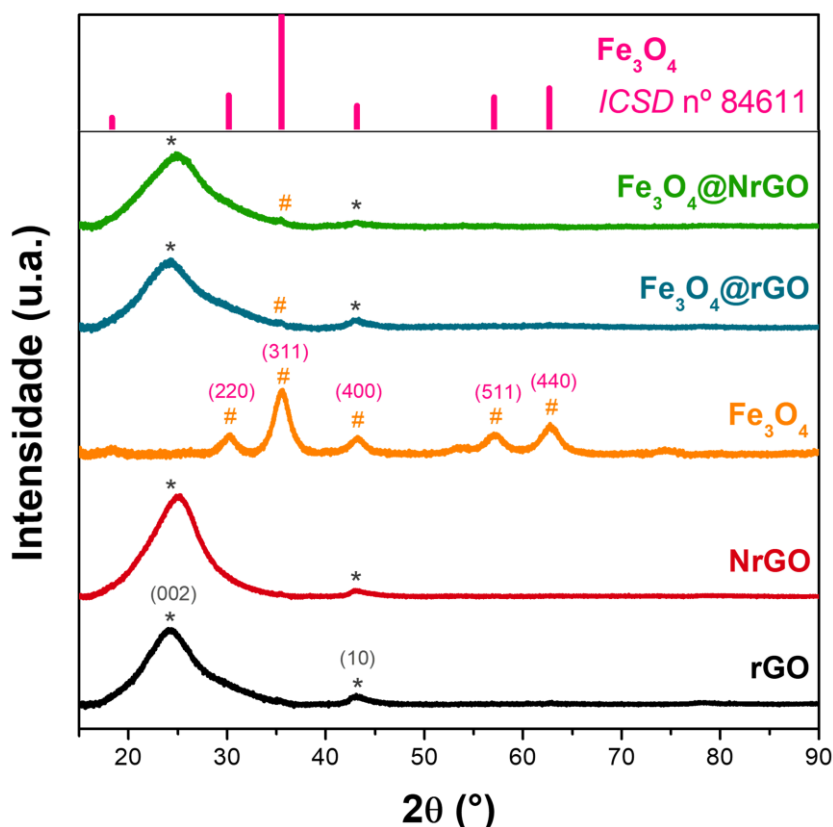
Fonte: a autora (2024)

5.1 NANOCOMPÓSITOS $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z\text{@AEROGRAFENO}$ PELO MÉTODO DE MISTURA DIRETA

Inicialmente será dado enfoque aos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Aerografeno}$ obtidos por *mistura direta* na abordagem *ex-situ*, e seus precursores. Dessa forma, a estrutura do aerogel de NrGO também foi avaliado por DRX, assim como o aerogel rGO, as Fe_3O_4 -NPs e os materiais compósitos (Figura 20). O pico amplo do plano principal (002) em $25,1^\circ$ e $24,8^\circ$ caracteriza o rGO e o NrGO, respectivamente, e está relacionado à direção z do empilhamento das camadas de grafeno, indicando um material de poucas

camadas (SUN et al., 2012). Essas informações foram utilizadas para estimar o tamanho do cristalito e o número de camadas de grafeno, utilizando a equação de Scherrer e a lei de Bragg (POPOVA, 2017). Tanto o rGO quanto o NrGO apresentaram cinco camadas, com distâncias interplanares de 0,354 nm e 0,359 nm, respectivamente. Este pequeno aumento na distância entre as camadas automontadas de grafeno dopado pode ser relacionado à mudança na energia de superfície, causada pela presença de grupos de nitrogênio fora do plano, e, conseqüentemente, a interação entre as folhas. O plano (10), com pico em $43,1^\circ$, caracteriza estruturas de redes de camadas aleatórias (WARREN, 1941), e pode estar associado a uma natureza turbostrática dos rGO e NrGO sintetizados. Os picos dos materiais baseados em grafeno foram identificados com o símbolo de asterisco (*). Essa natureza turbostrática indica que as camadas do grafeno multicamadas se comportam como o grafeno monocamada, sendo interessante o aproveitamento adequado das qualidades deste material de alto valor agregado (GARLOW et al., 2016; LUONG et al., 2020).

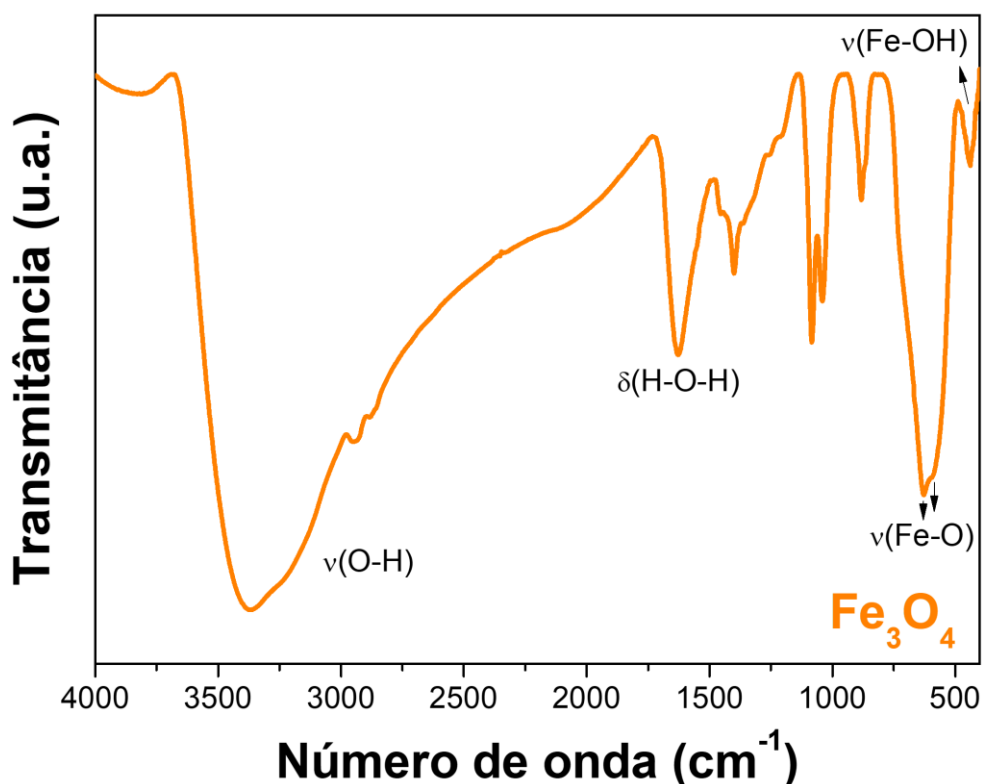
Figura 20 – Padrões de DRX de aerografenos, NPs de Fe_3O_4 , e nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Aerografeno}$ via *mistura direta*, comparados com a carta cristalográfica da magnetita (ICSD nº 84611)



Fonte: a autora (2024)

Os picos referentes à magnetita foram identificados (#) e as posições e planos cristalográficos estão marcados em rosa conforme base de dados de referência ICSD nº 84611, confirmando a fase desejada. Os planos correspondentes indicam uma estrutura cúbica, típica da Fe_3O_4 , com grupo espacial $Fd\bar{3}m$. O tamanho nanométrico da fase cristalina é caracterizado pelo alargamento dos picos, indicando a amorfização do material e aumento da largura à meia altura (FWHM). O pico principal do plano (311), em $35,5^\circ$, foi adotado para estimar o tamanho do cristalito, que pode ser correlacionado ao tamanho dos NPs através da equação de Scherrer (MUSTAPHA et al., 2019). Foi encontrado um valor em torno de 5 nm para o diâmetro médio das Fe_3O_4 -NPs ou de um domínio isolado de uma nanopartícula policristalina. Nos padrões para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$, além dos picos referentes à matriz, apenas foi identificado o pico principal associado à Fe_3O_4 , comprovando a presença das NPs nos dois materiais sintetizados.

Figura 21 – Espectro de FTIR da Fe_3O_4 -NPs



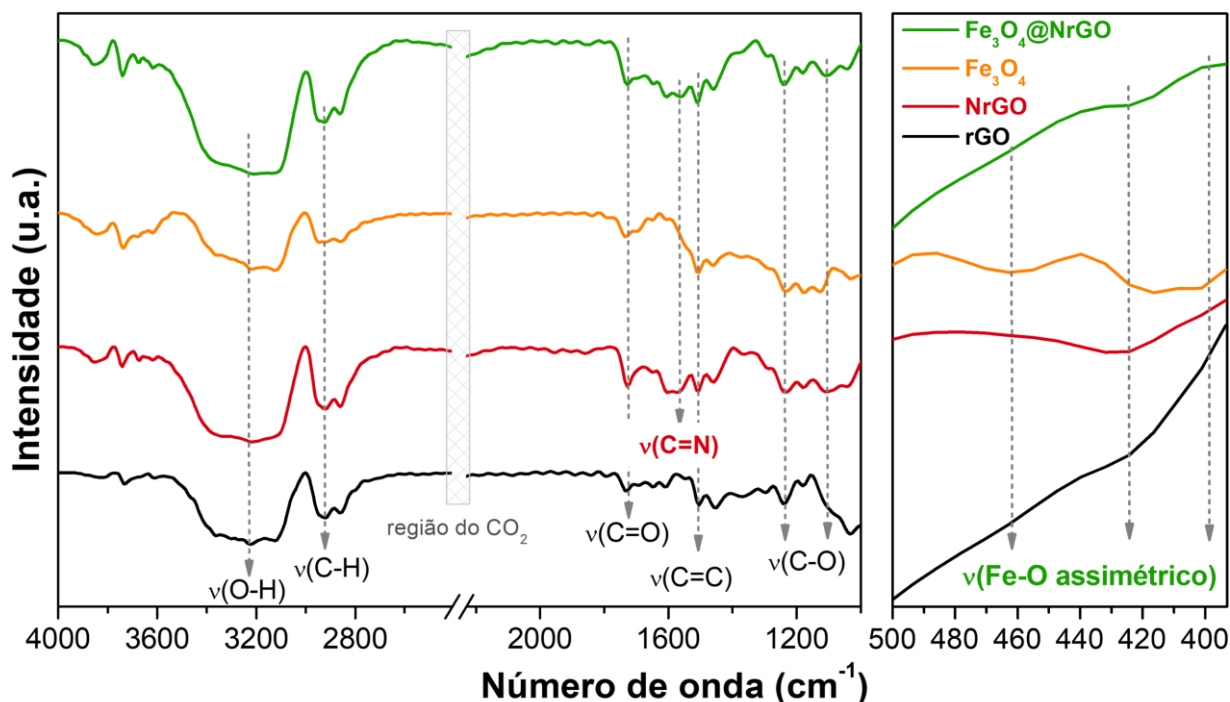
Fonte: a autora (2024)

A fase Fe_3O_4 -NPs também foi confirmada por espectroscopia FTIR. As bandas características da magnetita foram identificadas no espectro mostrado na Figura 21.

A banda larga do estiramento -OH, na faixa entre 3700 a 3000 cm^{-1} , e a banda da flexão da molécula de H_2O em 1627 cm^{-1} , são referentes à umidade retida no material e também é um indicativo da presença de grupos hidroxilas na superfície da NP. Duas bandas da ligação Fe-O foram identificadas, em 625 e 590 cm^{-1} , indicando os dois ambientes químicos do ferro com estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , típicos da magnetita. A banda em 441 cm^{-1} pode ser correlacionada ao estiramento da ligação Fe-OH, comprovando a presença de hidroxilas superficiais na partícula. As outras bandas podem ser correlacionadas com deformações de flexões, fora do plano e torção dos grupos hidroxila ou traços de contaminantes (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A análise estrutural espectroscópica dos aerografenos e dos nanocompósitos foi realizada por micro-FTIR, sendo apresentada na Figura 22 em duas regiões de interesse: 4000-1000 cm^{-1} (transflectância) e 500-390 cm^{-1} (ATR). As regiões entre 2410-2230 cm^{-1} e 1000-500 cm^{-1} foram desconsideradas devido às bandas intensas referentes ao CO_2 ambiente, identificado devido à alta sensibilidade do detector mesmo em ambiente purgado com N_2 . O método de análise da superfície do ouro melhorou a relação sinal-ruído dos espectros obtidos devido ao fenômeno da reflexão da luz. O detector MCT também foi adotado para aumentar a sensibilidade e a relação sinal-ruído dos espectros, no modo de transflectância. Este detector é superior ao DLaTGS convencionalmente usado. Assim, analisando as principais bandas características dos compósitos à base de rGO, podemos identificar a presença de grupos residuais após o processo de redução hidrotermal: $\nu(\text{O-H})$ entre 3560-3000 cm^{-1} , do estiramento de grupos hidroxilas intermoleculares, $\nu(\text{C-H})$ entre 3000-2700 cm^{-1} , das ligações sp^3 da estrutura e de alifáticos residuais, $\nu(\text{C=O})$ em 1723 cm^{-1} , de grupos carboxílicos, $\nu(\text{C=C})$ em 1509 cm^{-1} , e $\nu(\text{C-O})$ entre 1240-1000 cm^{-1} , dos grupos ésteres, éteres e epóxi. Na análise NrGO também foi possível identificar a presença do estiramento $\nu(\text{C=N})$ em 1565 cm^{-1} , que pode ser correlacionado com as configurações N-6, N-5, N-Q e N Oxidado (N-O) também identificadas no XPS (HASSANPOOR; AGHELY, 2021; HEYDARI; GHOLIVAND, 2017). O espectro de Fe_3O_4 -NPs na região abaixo de 500 cm^{-1} mostra as bandas típicas: $\nu(\text{Fe-O})$ assimétrico em 462, 416 e 400 cm^{-1} , também visualizadas na análise tradicional de FTIR. No nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ é possível visualizar a superposição das bandas NP e NrGO, confirmando as fases.

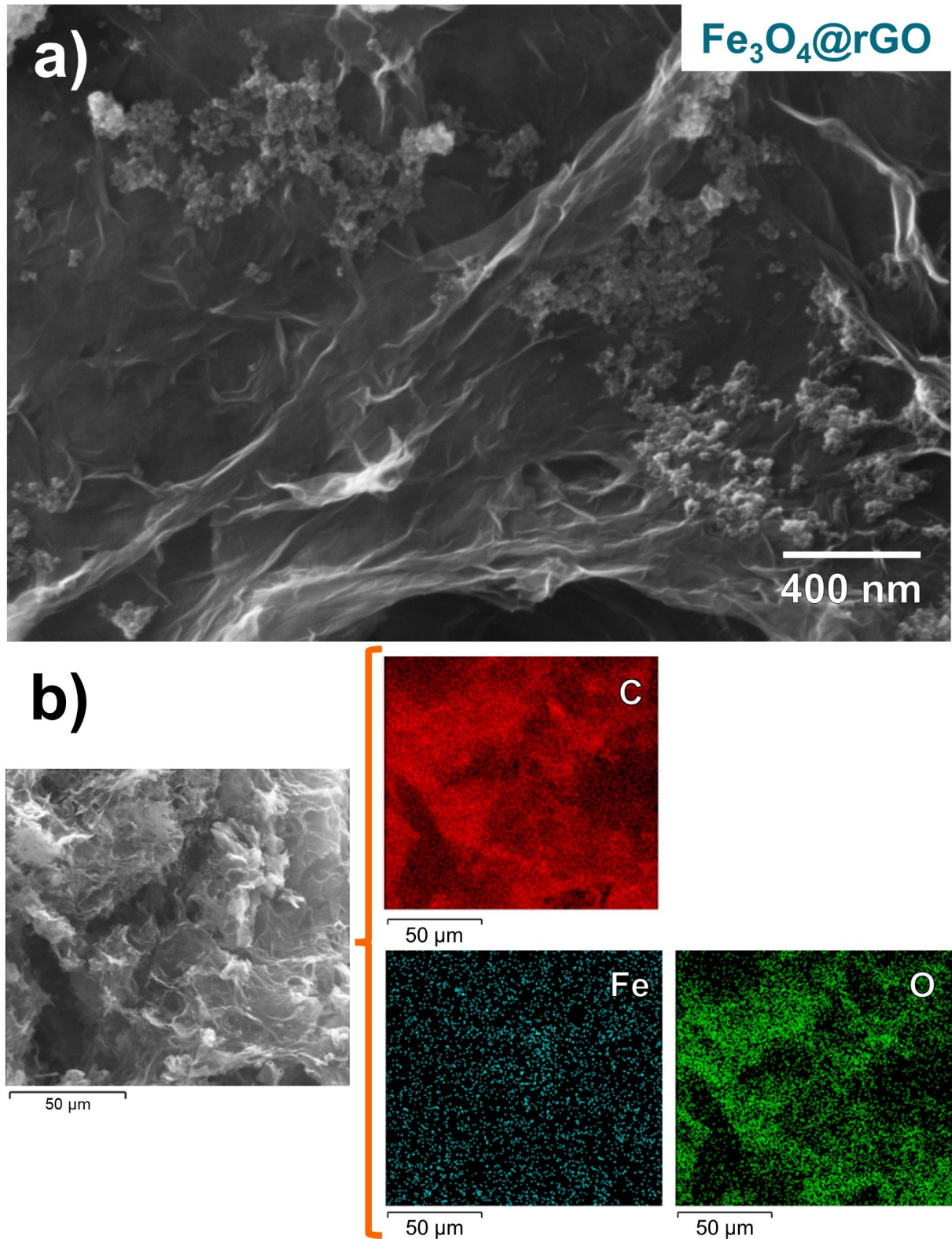
Figura 22 – Espectros micro-FTIR dos aerografenos, das Fe_3O_4 -NPs e do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta* na região de 4000-1000 cm^{-1} (reflectância) e 500-390 cm^{-1} (ATR)



Fonte: a autora (2024)

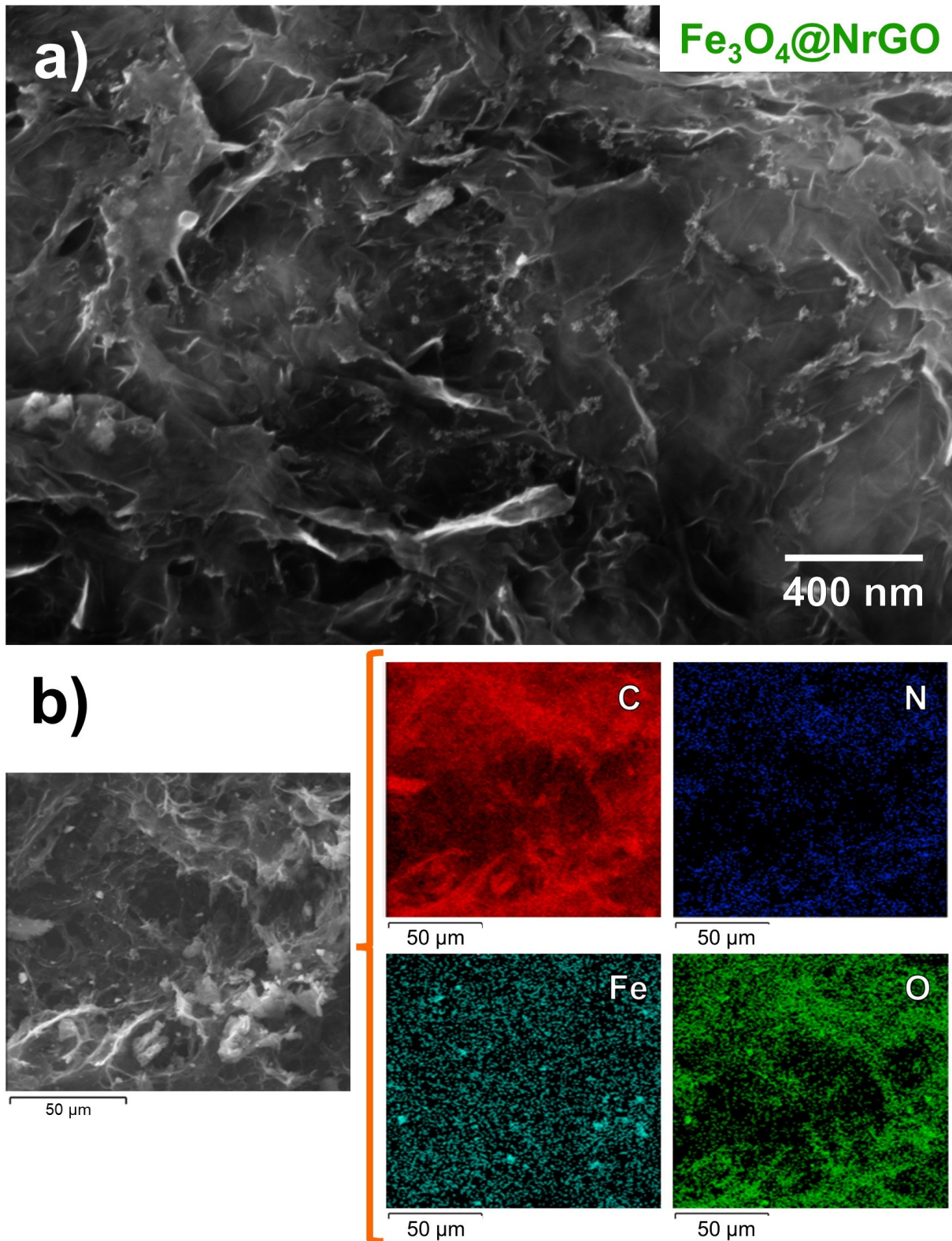
A Figura 23a mostra a aparência de camadas enrugadas do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$. Na literatura, essa característica é comumente encontrada para aerografenos (CHI et al., 2015). Também é possível observar aglomerados das Fe_3O_4 -NPs na estrutura do grafeno, indicando baixa distribuição das partículas na rede aerogel. A distribuição elemental (Figura 23b) indicou menor densidade de ferro no aerografeno poroso sem a presença de grupos nitrogênio, evidenciando uma menor densidade das NPs. Essa distribuição e incorporação ineficiente de Fe_3O_4 na matriz não dopada ocorre devido à baixa funcionalização do rGO, permanecendo apenas poucos grupos oxigenados remanescentes e outros defeitos estruturais que podem promover interações físicas com as NPs. Já no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ (Figura 24a), também foi possível visualizar o aspecto poroso, porém com maior densidade de Fe distribuído na matriz e algumas regiões com maiores concentrações. Essas regiões podem estar associadas a aglomerados de Fe_3O_4 -NPs formados em locais da matriz com maior densidade de sítios ativos e defeitos (zonas de alta reatividade e energia de superfície). A Figura 24b também mostra o mapa elemental do nitrogênio, indicando uma distribuição uniforme na estrutura do NrGO.

Figura 23 – a) Imagem de MEV e b) Mapeamento elemental EDS do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ via *mistura direta*



Fonte: a autora (2024)

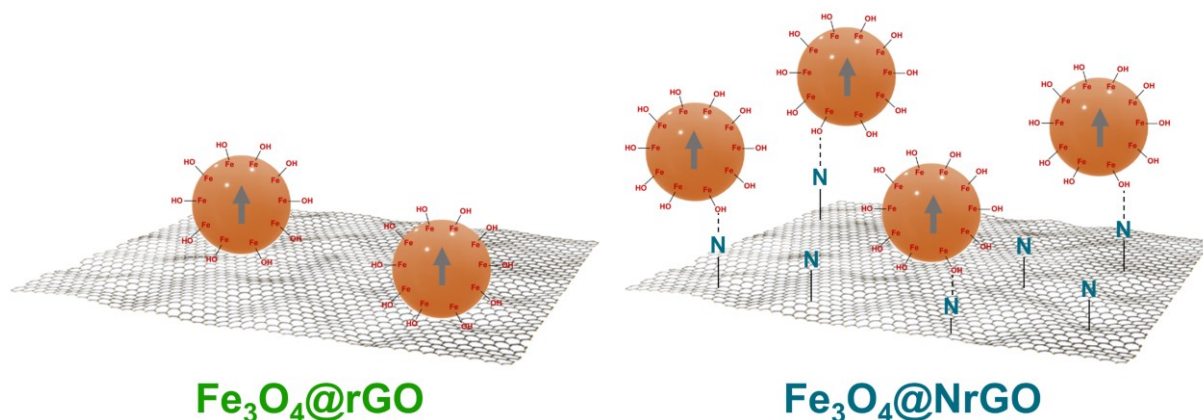
Figura 24 – a) Imagem de MEV e b) Mapeamento elemental EDS do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta*



Fonte: a autora (2024)

De acordo com a literatura, as Fe_3O_4 -NPs possuem um ponto isoelétrico em torno de pH 6,3 (BONDARENKO et al., 2020). Sabendo que a água utilizada para preparar as suspensões estava em pH 6, a carga superficial das partículas deveria ser neutra, ou seja, com grupos superficiais $-\text{OH}$ que podem contribuir com a imobilização das Fe_3O_4 -NPs na matriz. Isso fortalece a correlação da maior distribuição das NPs na estrutura NrGO, indicando que a interação não deve ser apenas por fisissorção (eletrostática, de dipolo, dispersão, etc.), mas também por ligação de hidrogênio dos tipos $\text{Fe}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ ou $\text{Fe}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ (Figura 25). Analogamente, esse mecanismo deve ocorrer no rGO, porém, apenas nos demais sítios oxigenados. Sítios oxigenados também devem estar presentes no NrGO, agregando maior densidade de sítios ativos.

Figura 25 – Esquema ilustrativo da superfície das camadas dos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta*



Fonte: a autora (2024)

Como comentado anteriormente, além das ligações de hidrogênio formadas com os sítios nitrogenados, a porosidade superior promovida pela dopagem também reflete na melhora da molhabilidade, conforme relatado na literatura (DENG et al., 2020; KUMAR et al., 2016). Foi possível confirmar esta afirmação através da análise BET, através de medidas de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . Todos os materiais apresentaram isoterma tipo I, sem presença de histerese, característica de materiais microporosos (SING, 1982). Os valores obtidos para área superficial específica, volume de poros e tamanho médio de poros estão descritos na Tabela 1. Os valores expressivos de área superficial para as matrizes rGO e NrGO foram encorajadores, possíveis de serem alcançados devido à rota sintética hidrotermal, que promove a automontagem das camadas de grafeno, formando uma complexa rede porosa, e à

liofilização, preservando os poros sem colapsar o aerografeno. O aumento no volume de poros e na área superficial alcançado no NrGO, esperado com a dopagem, permitiu melhor difusão e penetração da suspensão na "esponja" porosa, potencializando a incorporação uniforme de Fe₃O₄-NPs na rede NrGO. A partir dos dados de BET do nanocompósito, há um forte indício de que a abordagem *ex-situ* adotada favoreceu um processo de entumescimento (ou intumescimento) da estrutura do aerografeno, através da absorção da suspensão aquosa de Fe₃O₄-NPs. Isto deve ter provocado uma expansão da estrutura 3D que, conseqüentemente, aumentou apreciavelmente a área superficial específica do aerogel. O processo de “inchaço” não é explorado nos métodos comumente adotados na literatura. No caso do Fe₃O₄@NrGO, esses aumentos foram ainda mais expressivos, atingindo 1456,0 m²/g. Isto se deve às características de afinidade com o meio aquoso do precursor NrGO já comentadas. A ancoragem de Fe₃O₄-NPs também deve promover a formação de poros entre as camadas, aumentando ainda mais a área superficial (LEE et al., 2019).

Tabela 1 – Análise BET das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os aerografenos, as Fe₃O₄-NPs e nanocompósitos Fe₃O₄@Aerografeno via *mistura direta*

	rGO	NrGO	Fe ₃ O ₄ -NPs	Fe ₃ O ₄ @rGO	Fe ₃ O ₄ @NrGO
Área superficial específica (m²/g)	738,0	995,6	206,8	1317,0	1456,0
Volume dos poros (cm³/g)	1,086	1,287	0,344	1,514	1,663
Tamanho médio dos poros (nm)	3,510	3,169	4,679	2,315	2,169

Fonte: a autora (2024)

A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de nanocompósitos sintetizados na literatura, através de abordagens *in-situ*. Fica evidente como o método utilizado e relatado neste trabalho permitiu a produção do nanocompósito híbrido Fe₃O₄@NrGO com área superficial específica superior, sendo um resultado promissor em relação aos publicados anteriormente.

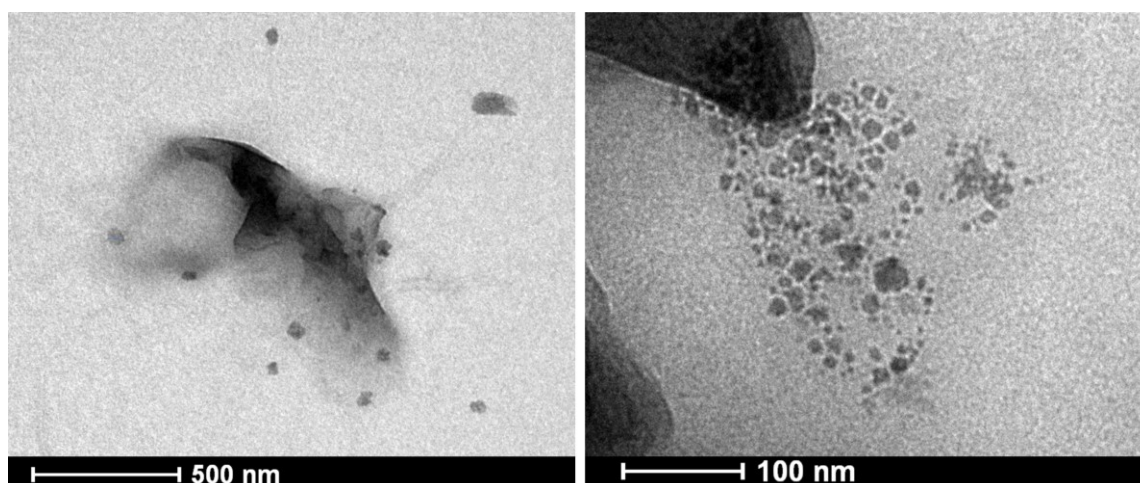
Tabela 2 – Comparação da área superficial específica de nanocompósitos de acordo com método e abordagem adotada

Nanocompósito	Método/Abordagem	Área superficial específica (m ² /g)	Referência
NiO/NS-rGO	Assistida por micro-ondas/ <i>in-situ</i>	22	(KUMAR et al., 2019)
NrGO/Pd	Assistida por micro-ondas/ <i>in-situ</i>	63	(KUMAR et al., 2018)
Fe ₃ O ₄ /rGO	Solvotermal/ <i>in-situ</i>	42,1	(LIAO et al., 2021)
3D Fe ₃ O ₄ /NrGO	Hidrotermal/ <i>in-situ</i>	138	(LIU et al., 2015)
Fe ₃ O ₄ @NrGO	Etapa 1: Hidrotermal (NrGO) Etapa 2: Coprecipitação (Fe ₃ O ₄ -NPs) Etapa 3: <i>Mistura direta/ex-situ</i>	1456,0	Esse trabalho

Fonte: a autora (2024)

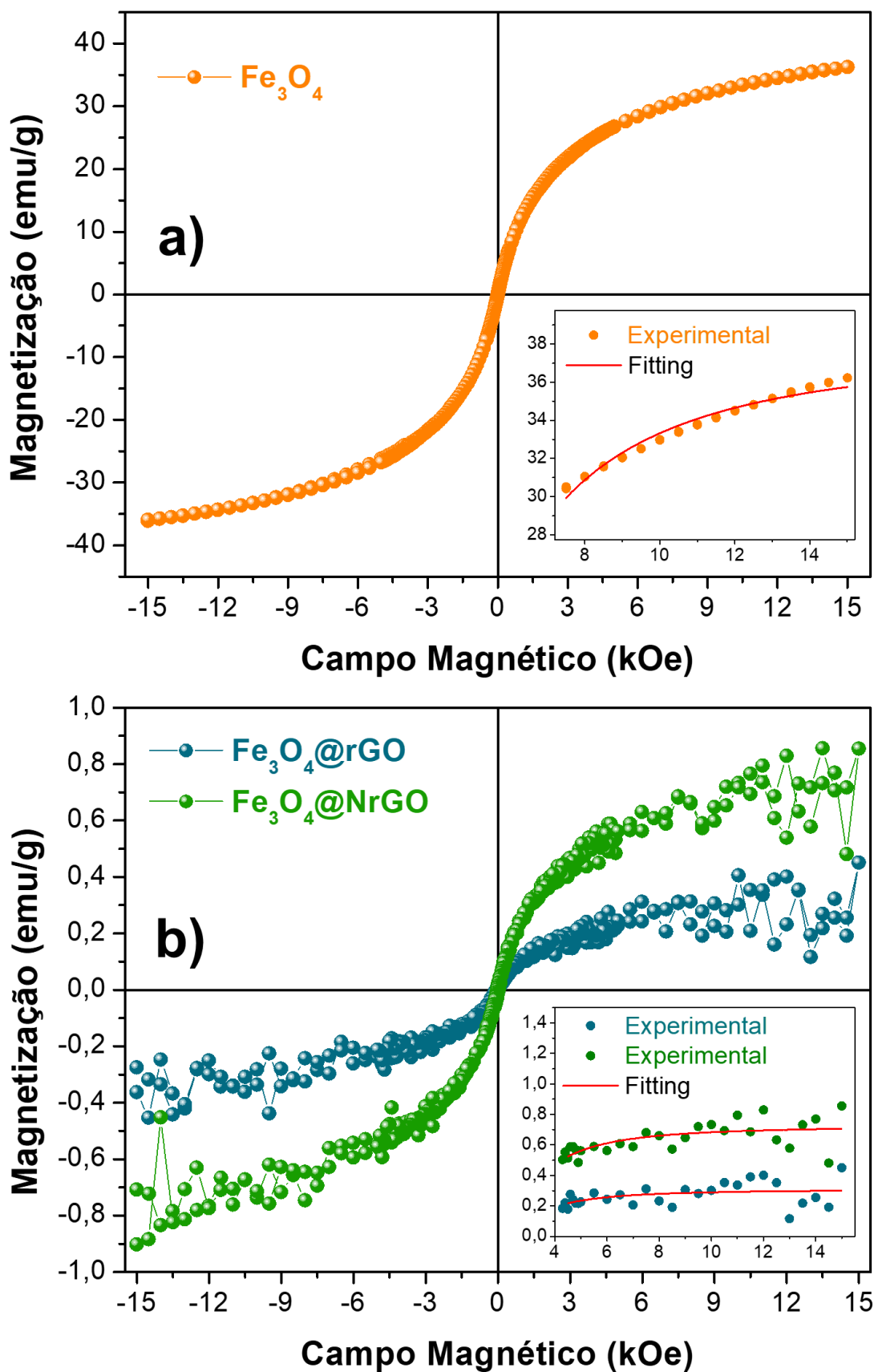
As imagens de TEM do nanocompósito Fe₃O₄@NrGO (Figura 26) mostram a distribuição de nanopartículas (cor escura) difundidas dentro da matriz de aerografeno de menor densidade de massa (cor clara). As regiões escuras indefinidas podem estar relacionadas às camadas sobrepostas de grafeno. As dimensões dos Fe₃O₄-NPs são em torno de 4 a 65 nm. Correlacionando com o valor médio obtido pela equação de Scherrer na análise de DRX, pode-se propor que partículas de poucos nanômetros são mais expressivas em quantidade.

Figura 26 – Imagens de TEM do nanocompósito Fe₃O₄@NrGO via *mistura direta* em diferentes magnificações



Fonte: a autora (2024)

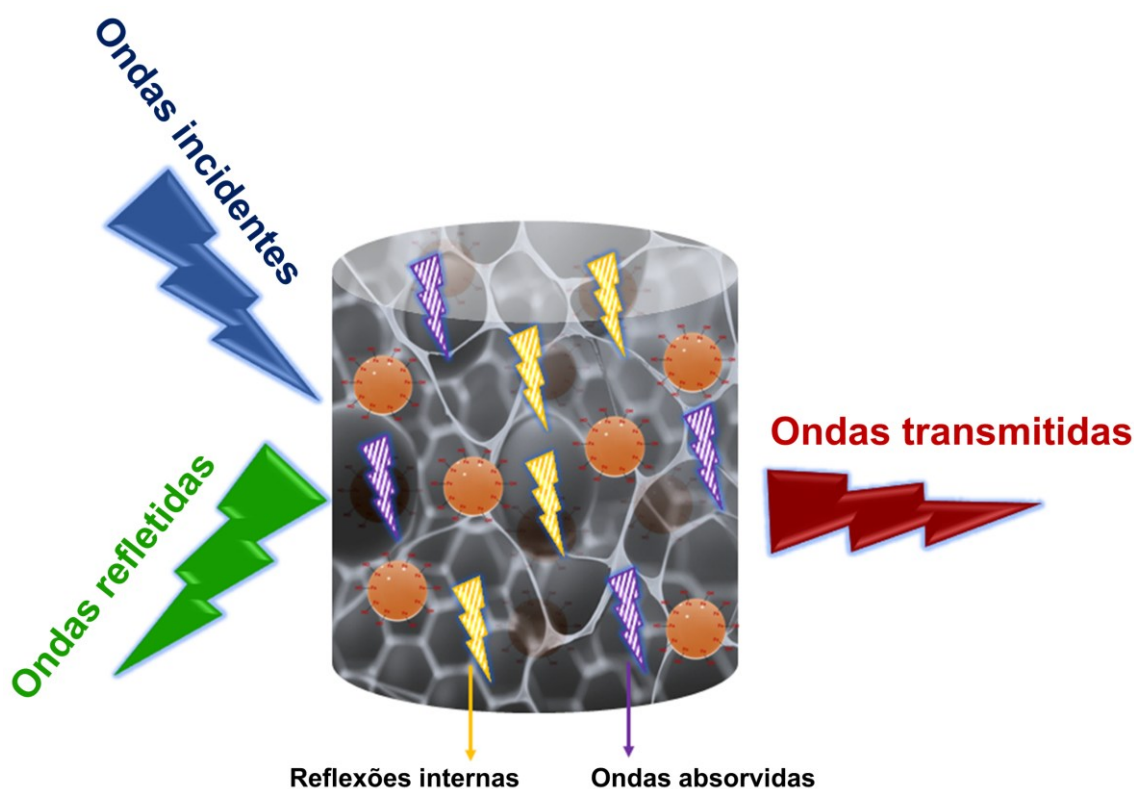
Figura 27 – Curvas de magnetização VSM de a) Fe_3O_4 -NPs e dos b) nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta*



Fonte: a autora (2024)

A Figura 27 mostra as medidas de magnetização versus campo aplicado para Fe_3O_4 -NPs (Figura 27a) e para nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ (Figura 27b). Os resultados mostram uma magnetização de saturação (M_S) de 36,31 emu/g para Fe_3O_4 -NP, de acordo com a lei de aproximação à saturação (*Law of Approach to Saturation*) (AKULOV, 1931). Esse valor está de acordo com o relatado na literatura para Fe_3O_4 -NPs (SODIPO et al., 2023; XUAN et al., 2009). Esses M_S são, principalmente, devido à variação de tamanho das NPs. Ainda existe a possibilidade dos valores de M_S serem pelos efeitos de superfície causados pela presença de diferentes funcionalizações nas Fe_3O_4 -NPs. Além da temperatura durante a medição também possivelmente influenciar o M_S . Para os nanocompósitos híbridos, os valores obtidos foram 0,3089 emu/g para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ e 0,7219 emu/g para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$. É relevante mencionar que a densidade de Fe_3O_4 -NPs no nanocompósito é o motivo fundamental que provoca o aumento da M_S . Este importante resultado destaca a relação entre a presença de grupos nitrogenados, maior incorporação das NPs e os valores de M_S alcançados.

Figura 28 – Esquema ilustrativo dos mecanismos de incidência (azul), reflexão (verde), transmissão (vermelho), reflexão interna (amarelo) e absorção (roxo) da EMI SE para o nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta*



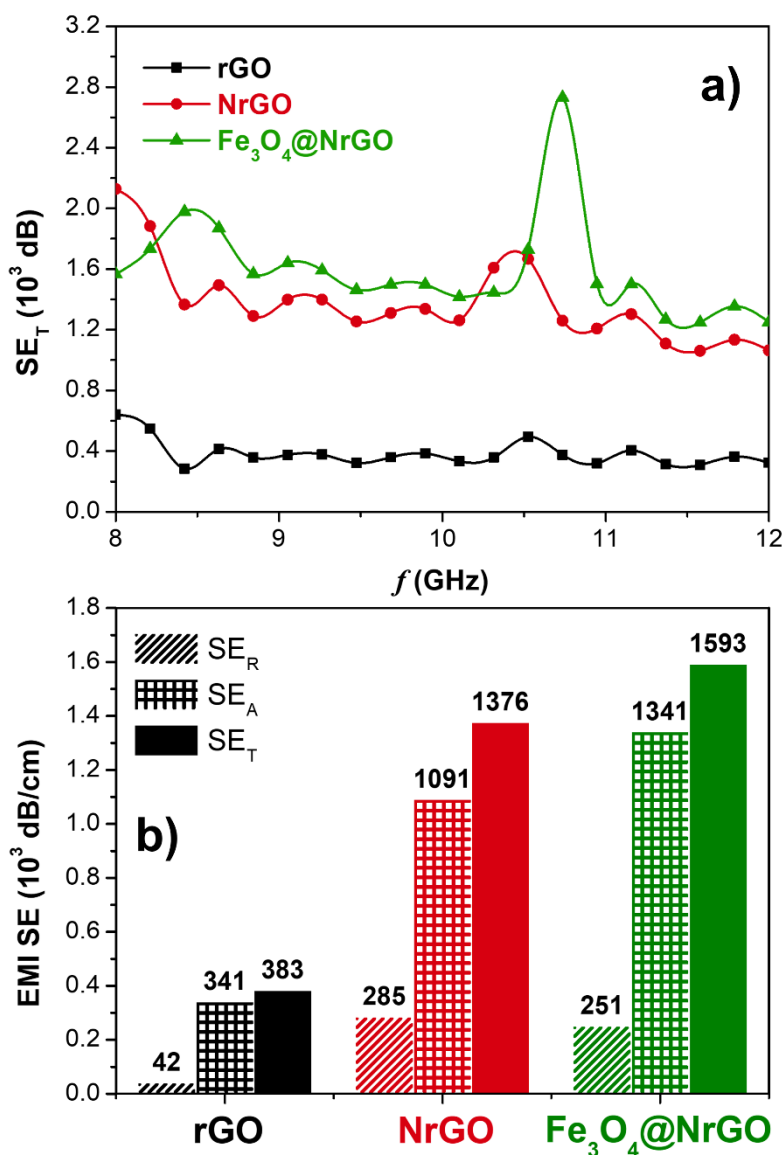
Fonte: a autora (2024)

Dentro desse contexto, das propriedades magnéticas do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$, foi avaliada a eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) do material híbrido. A dependência da eficiência de blindagem total (SE_T), considerando todos os mecanismos de reflexão, absorção e reflexões internas (Figura 28), com a frequência está apresentada na Figura 29a. É notável os valores de blindagem muito inferiores para o rGO em comparação com NrGO, demonstrando a eficiência dos defeitos (sítios nitrogenados) introduzidos na rede aerogel. Esses defeitos promovem polarização da interface (perda dielétrica) e acúmulo de cargas (condutividade) e, consequentemente, maior absorção e reflexão da radiação EMI, respectivamente.

No caso do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$, a magnetização das NPs incorporados também promove aumento da absorção de micro-ondas (CHHETRI et al., 2019; KUMAR et al., 2019). A porosidade relacionada à natureza dos aerografenos entumecidos, avaliada pela isoterma BET, também teve um impacto importante na EMI SE. Isso se deve ao aumento de áreas com defeitos, havendo maiores superfícies de polarização e blindagem pelo mecanismo de absorção. A sinergia dos componentes condutores, porosos e magnéticos do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ melhorou os valores de SE_T , especialmente nas frequências em torno de 10,7 GHz onde atingiu um pico normalizado pela espessura de 2731 dB/cm. O mesmo valor numérico é atingido a partir de uma normalização pela massa (dB/g), demonstrando a elevada eficiência do material produzido na proteção contra radiação eletromagnética de micro-ondas na banda-X. Na Figura 29b estão os valores médios de blindagem por reflexão (SE_R), por absorção (SE_A) e a SE_T na banda-X para os aerogéis de rGO e NrGO, e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$. Foi observado um aumento de 15,8% do SE_T entre o híbrido e sua matriz pura (NrGO), atingindo 1593 dB/cm (CARVALHO et al., 2024). A maior contribuição para na SE_T em todos os materiais é referente ao mecanismo de absorção, indicando a relevância da dopagem, da imobilização de MO-NPs, e da porosidade dos aerografenos e nanocompósito híbrido desenvolvido. Assim, além das vantagens já mencionadas, as propriedades mecânicas de aerogel permitiram a obtenção de pastilhas leves, finas e sem necessidade de aglutinantes poliméricos tradicionais que ocasionam aumento de resistência elétrica, justificando os altos valores de SE_T . Esses materiais vêm desempenhando um papel crucial em setores como o automotivo, aeroespacial, eletrônico e de construção civil, em que a diminuição do peso contribui para maior

eficiência energética, aprimoramento do desempenho e redução dos custos operacionais (NAGARAJU et al., 2023).

Figura 29 – a) SE_T em função da frequência (f) e a b) Média das componentes EMI SE (SE_R e SE_A) e SE_T na banda-X dos aerografenos e $Fe_3O_4@NrGO$ via *mistura direta*



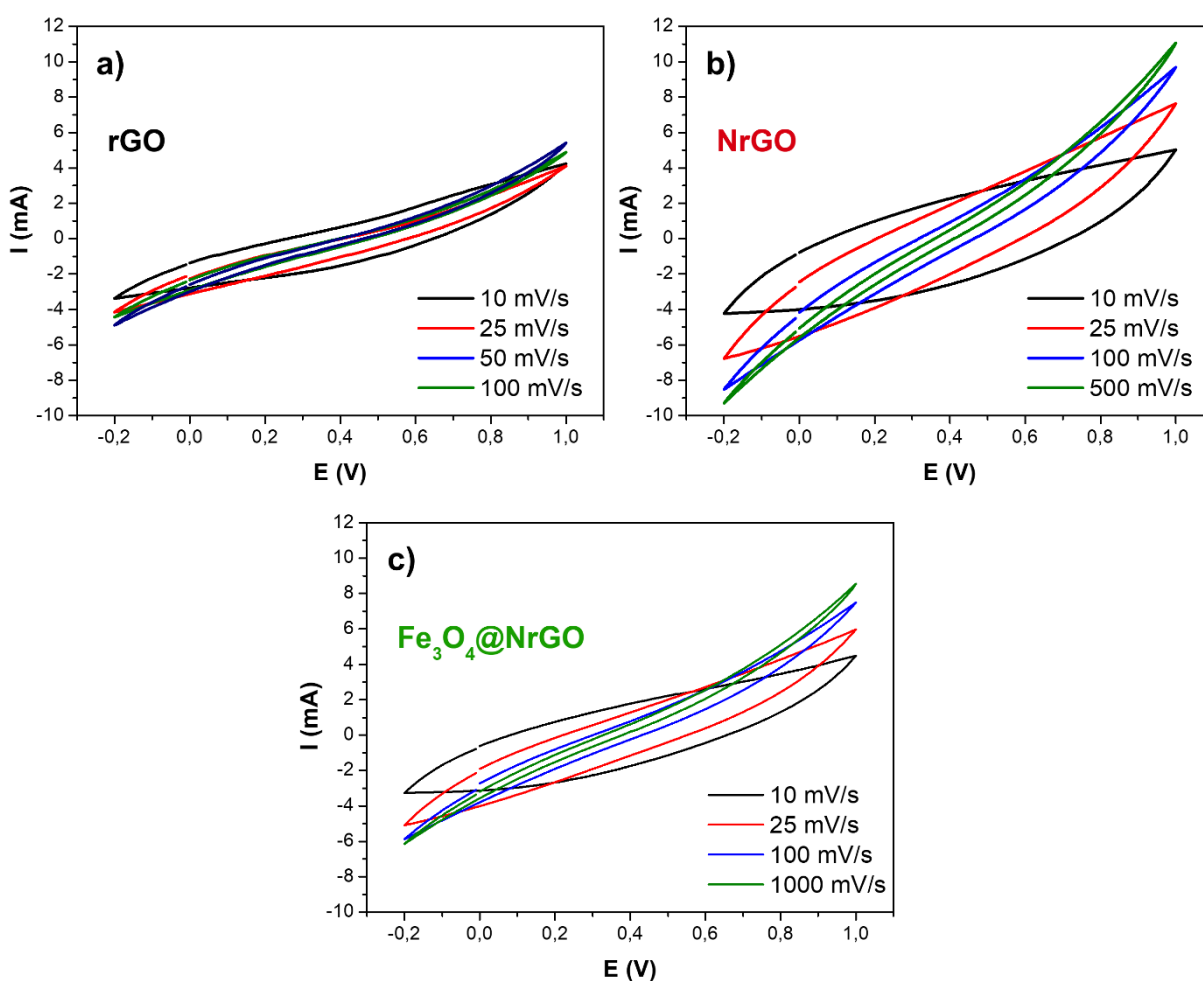
Fonte: a autora (2024)

A outra possibilidade de aplicação dos nanocompósitos obtidos é como material ativo para o desenvolvimento de eletrodos de supercapacitores. Dessa forma, foram realizados testes eletroquímicos de VC e CD em um sistema simétrico de dois eletrodos do tipo *coin cell* CR2032. As VCs em diferentes v para o rGO, NrGO e $Fe_3O_4@NrGO$ estão apresentadas na Figura 30. É possível observar primeiramente que os sistemas do NrGO e do híbrido apresentaram correntes limites superiores ao

rGO, indicando uma resistência interna do sistema superior, provavelmente devido à maior condutividade elétrica do aerografeno dopado. Assim, a capacitância máxima atingidas foram 8,76 mF/g e 6,35 mF/g para as *coin cells* de NrGO e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$, respectivamente (CARVALHO, 2021). O menor valor para o compósito aparentemente foi devido a menor condutividade do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ com a inclusão da NP semicondutora. Esses valores são comparáveis com capacitores, necessitando de aprimoramentos na engenharia dos dispositivos *coin cell* para resultados promissores.

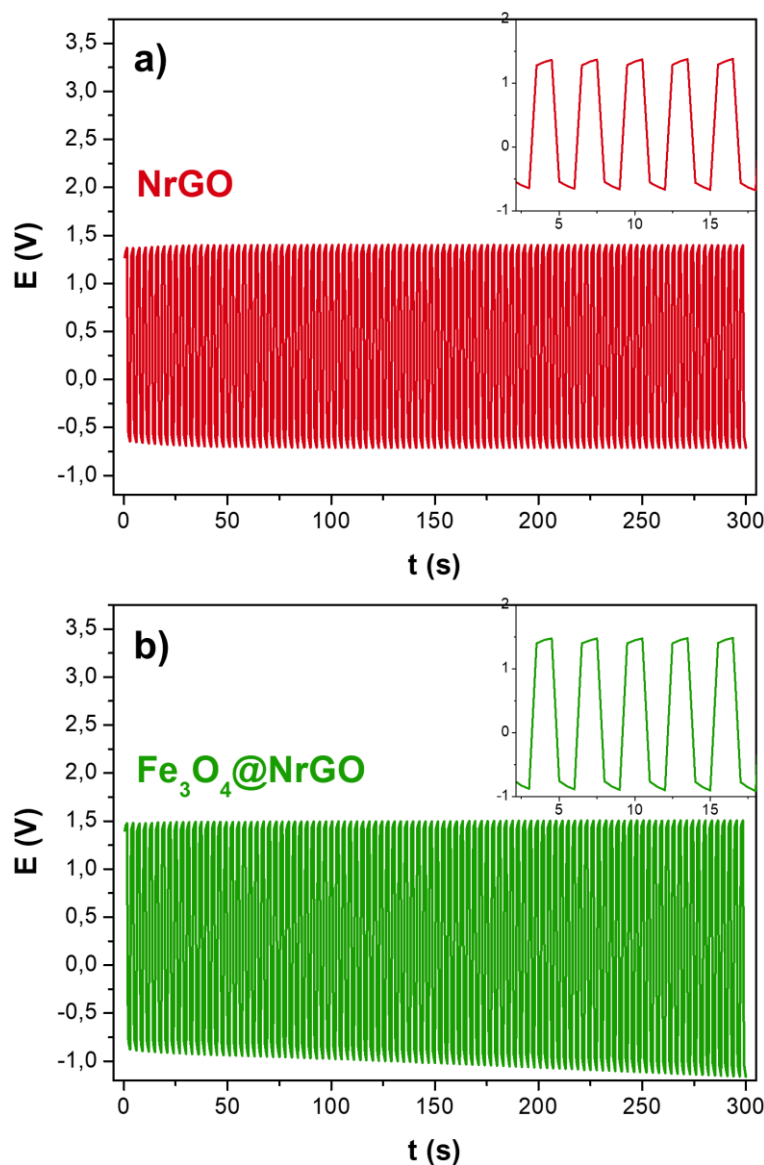
A Figura 31 apresenta as curvas CD, indicando boa estabilidade dos dispositivos em 100 ciclos. No caso do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ é possível observar uma janela de potencial levemente superior, e que aumentou no decorrer da ciclagem, indicando uma acomodação do sistema nos primeiros ciclos. Mais ciclos devem ser realizados para melhor avaliação da estabilidade eletroquímica do sistema.

Figura 30 – Voltametrias cíclicas (VC) em diferentes velocidades de varredura das coin cells de a) rGO, b) NrGO e c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta*



Fonte: a autora (2024)

Figura 31 – Curvas de carga/descarga galvanostática (CD) das coin cells de a) NrGO e b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NrGO}$ via *mistura direta*, utilizando densidade de corrente de 1 A/g

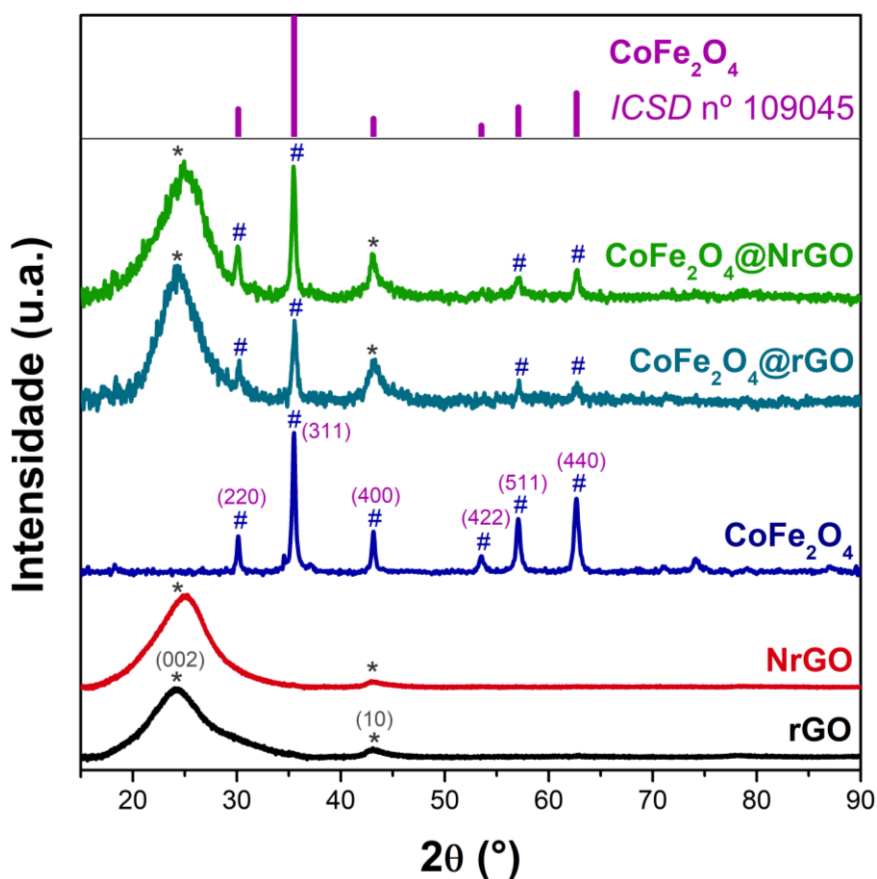


Fonte: a autora (2024)

Também foram preparados nanocompósitos baseados nas NPs de CoFe_2O_4 e matrizes aerografenos, sem e com dopagem, através do método de *mistura direta*. Os materiais foram caracterizados por DRX (Figura 32), sendo identificados os picos característicos da fase de ferrita (#), com carta cristalográfica nº 109045 do ICSD. Os planos correspondentes indicam uma estrutura espinélio, típica da CoFe_2O_4 , com grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A partir do pico principal em $35,5^\circ$, referente ao plano (331), foi estimado um tamanho de cristalito de 25 nm, cinco vezes maior que a Fe_3O_4 -NP (MUSTAPHA et al., 2019). Os picos das CoFe_2O_4 -NPs apareceram nas mesmas

posições nos padrões dos $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NrGO}$, indicando que não houve mudança de fase no produto final. Essa capacidade de não alterar a estrutura inicial das NPs é a vantagem principal do método de *mistura direta*.

Figura 32 – Padrões de DRX de aerografenos, NPs de CoFe_2O_4 , e nanocompósitos $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Aerografeno}$ via *mistura direta*, comparados com a carta cristalográfica da ferrita de cobalto (ICSD nº 109045)



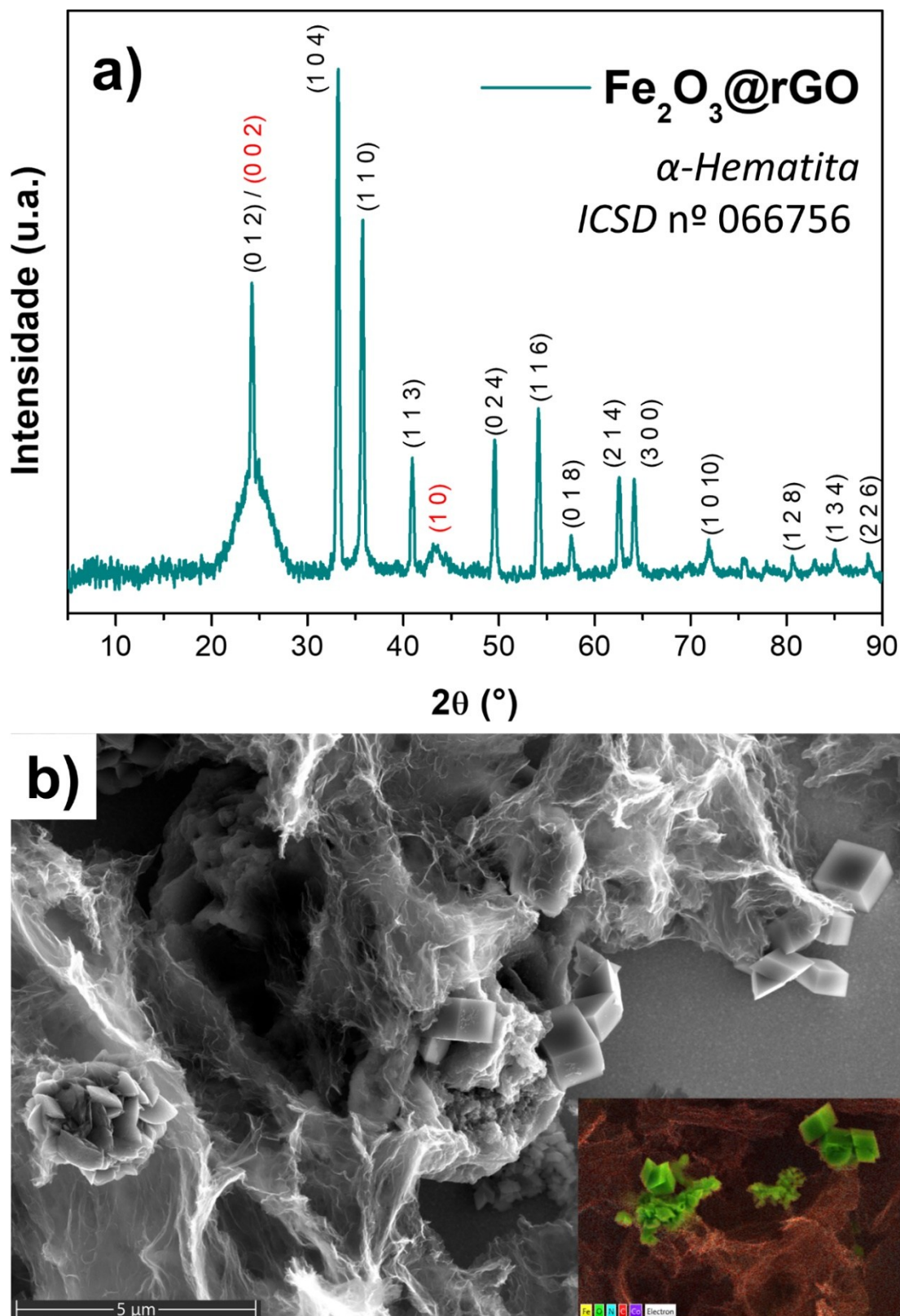
Fonte: a autora (2024)

5.2 NANOCOMPÓSITOS $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z@\text{AEROGRAFENO}$ PELO MÉTODO *HIDROTHERMAL*

Os nanocompósitos obtidos via rota *hidrotermal* foram caracterizados por DRX e MEV-EDS. Diferente do método de *mistura direta*, foi observada mudança de fase das NPs em alguns casos. A Figura 20 apresenta o DRX das Fe_3O_4 -NPs precursoras, tendo sua fase confirmada através da sua respectiva carta cristalográfica citada na imagem. No meio *hidrotermal*, as difratometrias (Figura 33 e 34) indicam que as Fe_3O_4 -NPs foram convertidas em hematita (Fe_2O_3 -NPs). Essa transformação ocorreu tanto no

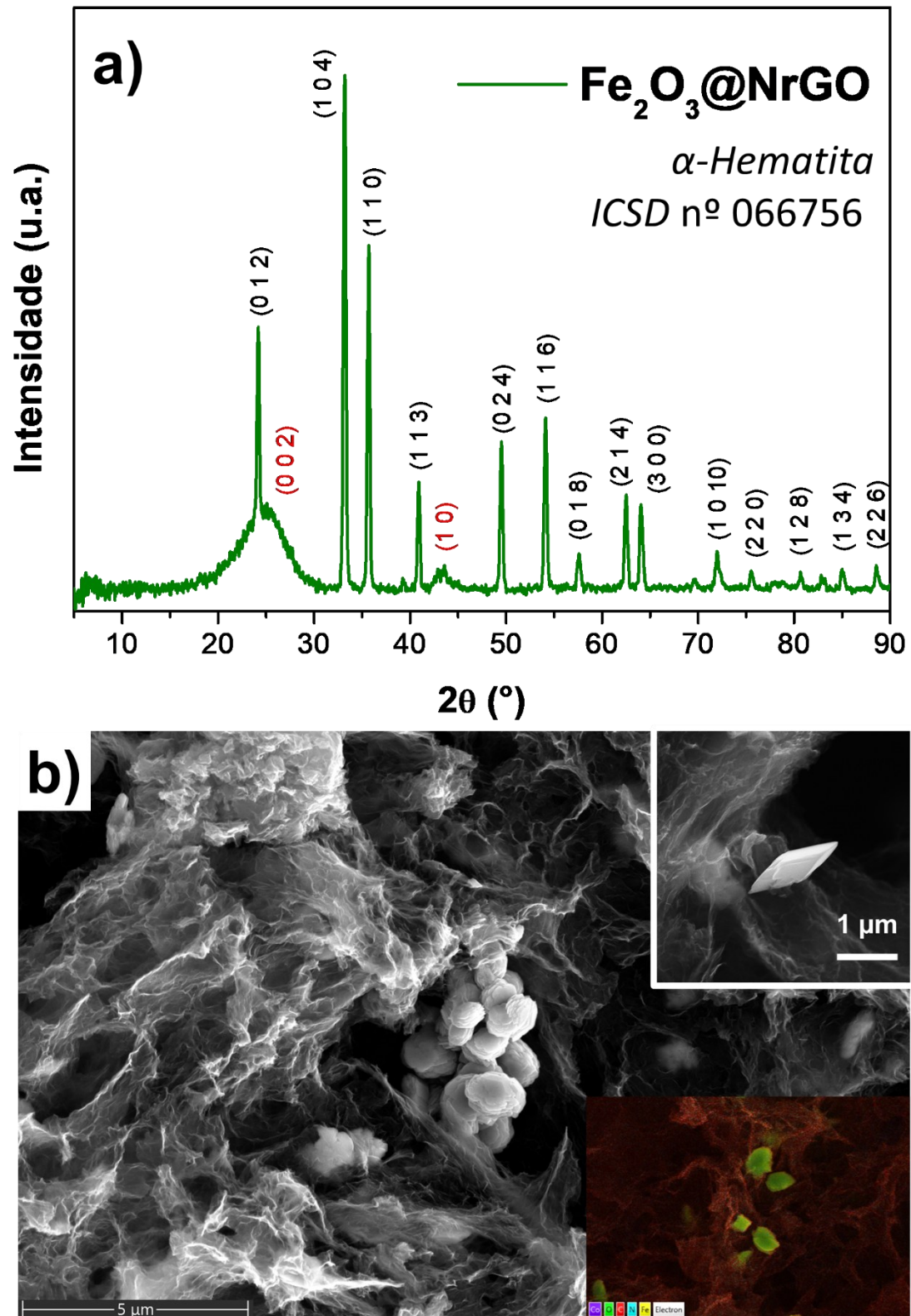
meio contendo ureia (alcalino) quando sem ureia (neutro a levemente ácido), demonstrando ser uma reação conversão independente do pH.

Figura 33 – a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ via *hidrotermal*



Fonte: a autora (2023)

Figura 34 – a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ via *hidrotermal*

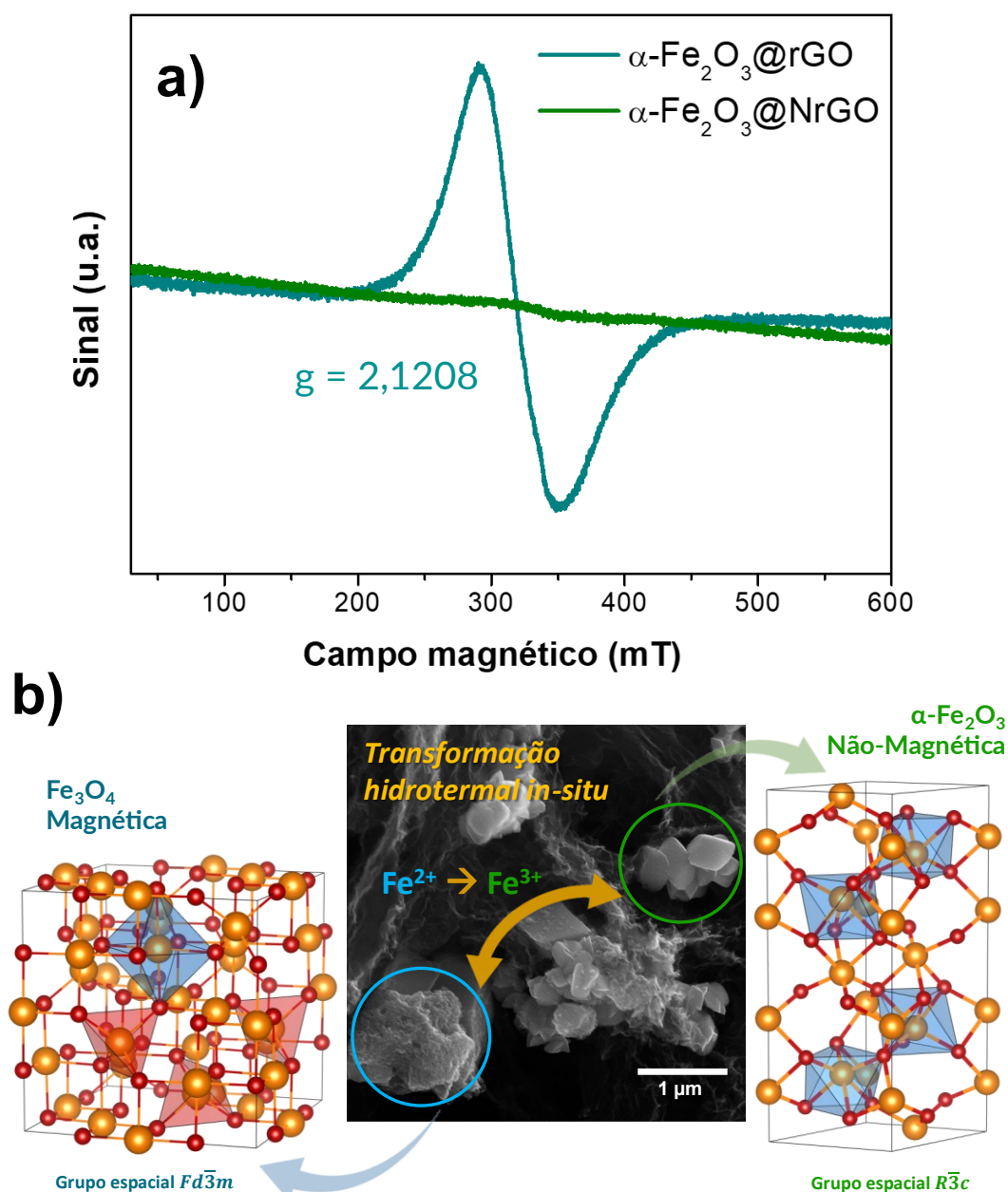


Fonte: a autora (2023)

A Figura 33a apresenta o padrão de DRX do $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$, com a nova fase formada com grupo espacial $R\bar{3}c$ e suas estruturas. É possível observar a mudança drástica na forma e tamanho das partículas (Figura 33b), apresentando após o tratamento, faces bem definidas, formato majoritariamente cúbico e dimensões variadas, de nanométricas a micrométricas. Em uma região da imagem é possível observar a formação de uma estrutura semelhante a uma microflor. Na síntese do $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$, as partículas apresentaram formato de nanoplacas arredondadas e escamosas (Figura 34), com dimensões laterais em torno de 1 μm . Também foram identificadas formas romboédricas associadas à fase hematita (*insert* na Figura 34b). O pH dos meios reacionais deve ser o principal responsável pela mudança de forma das NPs, como relatado por Grzelczak e colaboradores (GRZELCZAK et al., 2016) para NPs de ouro. Arestas são regiões de alta reatividade, sugerindo que esses materiais, principalmente $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$, podem apresentar atividades catalíticas interessantes. Os mapas elementares indicaram alta concentração de Fe nas regiões das NPs, confirmando sua composição e estrutura.

Apesar da confirmação da transformação *in-situ* da magnetita (magnética em temperatura ambiente) em hematita (não-magnética em temperatura ambiente) nos nanocompósitos *hidrotermais* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$, a manipulação no material demonstrou magnetização existente na amostra não nitrogenada. A partir dessa observação foi utilizada a técnica EPR para analisar os materiais, uma técnica muito sensível na obtenção de sinais paramagnéticos de spins isolados em domínios não-emparelhados. Na Figura 35a, o espectro ERP apresenta um sinal intenso e alargado para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$. Isso foi correlacionado à presença de magnetita residual, como visualizado nas regiões com particulados nanométricos identificadas na Figura 33b e que não sofreram oxidação. Devido à natureza ferrimagnética da magnetita, o que observamos é uma ressonância coletiva dos seus domínios, com fator g de 2,1208, deslocado do valor usual do elétron livre ($g_e = 2,0023$). A Figura 35b demonstra a mudança de fase e como suas morfologias são alteradas (CARVALHO et al., 2025).

Figura 35 – a) Espectro de EPR dos nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ via *hidrotermal* e b) esquema ilustrativo da transformação hidrotermal *in-situ* dos MO-NPs nos nanocompósitos



Fonte: a) a autora (2025) e b) baseado em Carvalho et al. (2025).

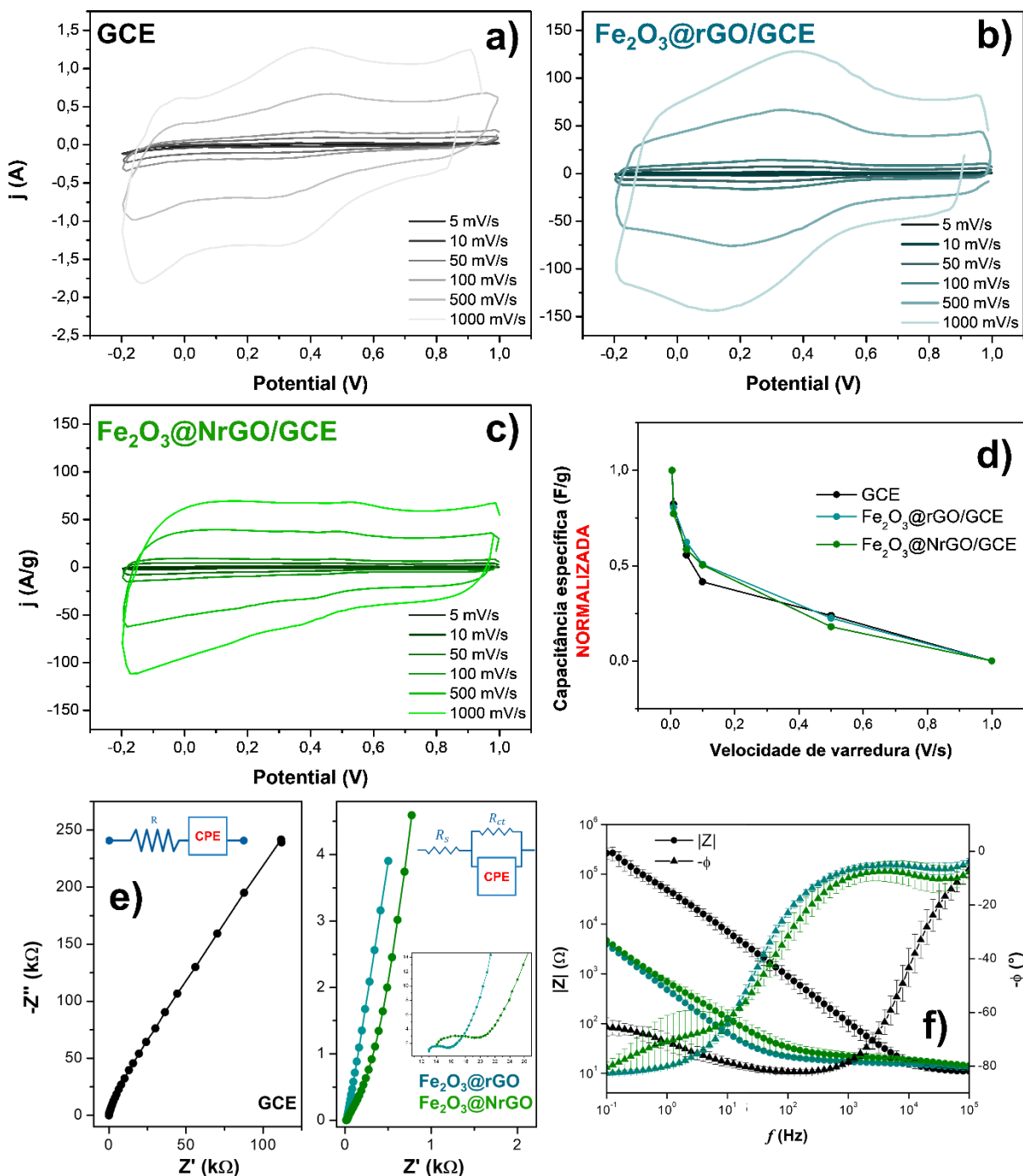
Diante do apelo na área de armazenamento de energia para os nanocompósitos baseados em aerogel de grafeno e MO-NPs, e da baixa capacitância apresentada no sistema coin cell, os nanocompósitos *hidrotermais* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ foram avaliados eletroquimicamente em uma configuração utilizando eletrodo convencional modificado. O GCE foi o eletrodo de trabalho/substrato escolhido para modificação devido a sua estabilidade e boa interação com os materiais carbonáceos. Assim, na

Figura 36 temos os gráficos de VC em v de 5 a 1000 mV/s do eletrodo pré-modificação (a) e modificados com $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ (b) e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ (c). A partir dessas curvas, foi possível extrair a capacitância com os métodos adotados anteriormente. Como observado na Figura 36d, em regime de baixa velocidade, o controle do processo é difusional ($C \propto v^{-0.5}$), relacionado ao transporte de massa dos eletrólitos, e permite que os íons migrem do meio da solução às interfaces presentes no nanocompósito depositado na superfície do eletrodo. Devido a essa carga/descarga mais lenta da dupla camada elétrica, os íons conseguem superar “barreiras” mais resistivas para acessar interfaces mais internas nos poros do nanocompósito. Em maiores velocidades, após a rápida formação da dupla camada, o controle é capacitivo e superficial ($C \propto v^0$), com contribuição dominante das interfaces mais acessíveis (CARVALHO, 2021). No GCE, esse é o comportamento esperado para uma superfície com baixa rugosidade e limpa, não havendo reações redox significativas e apenas a corrente capacitiva. Porém, no caso dos eletrodos modificados com os nanocompósitos, esse perfil (Figura 36d) semelhante nos diz que as reações redox com as MO-NPs e os grupos funcionais do grafeno são facilitadas devido a maior exposição dessas nanoestruturas na alta porosidade do material. Assim, valores expressivos e equiparáveis com os reportados na literatura foram obtidos. No caso do nanocompósito baseado em rGO, esse valor foi ainda maior, e pode estar correlacionado à presença de magnetita residual. As capacitâncias específicas obtidas foram $(2,3 \pm 0,1) \text{ F}$, $(118 \pm 6) \text{ F/g}$ e $(96 \pm 12) \text{ F/g}$ para GCE, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{GCE}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}/\text{GCE}$, respectivamente. O erro relativo da capacitância específica também é um parâmetro importante para avaliar a reprodutibilidade dos eletrodos baseados nos nanocompósitos, sendo de 5% para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{GCE}$, enquanto de mais de 12% para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}/\text{GCE}$.

Os sistemas eletroquímicos frequentemente são modelados à circuitos físicos equivalentes, que auxiliam na interpretação dos processos. Assim, num sistema convencional, o circuito de Randles simula a resistência da solução, o carregamento da dupla camada e, em alguns casos, a transferência de elétrons entre a espécie eletrolítica adsorvida e o eletrodo. Em um sistema mais simplificado, essa transferência de carga pode não ocorrer, e o sistema se comportar como um circuito RC em série. Assim, o perfil esperado nos gráficos de EIE nesses casos ideais são uma reta vertical para o Nyquist e, no gráfico de Bode, que leva em consideração o

módulo de impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (ϕ) em função da frequência (f), a contribuição puramente do resistor em alta frequência, e puramente do capacitor em baixa frequência (ARIYOSHI et al., 2022).

Figura 36 – Gráficos de VC do a) GCE, e dos eletrodos modificados com os nanocompósitos b) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ e c) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ via *hidrotermal*. d) Relação entre capacitância específica extraída das VCs normalizada e a velocidade de varredura. Gráficos de e) Nyquist e f) Bode da EIS (Insert: circuitos RC em série e paralelo e zoom na região de alta frequência no gráfico Nyquist)

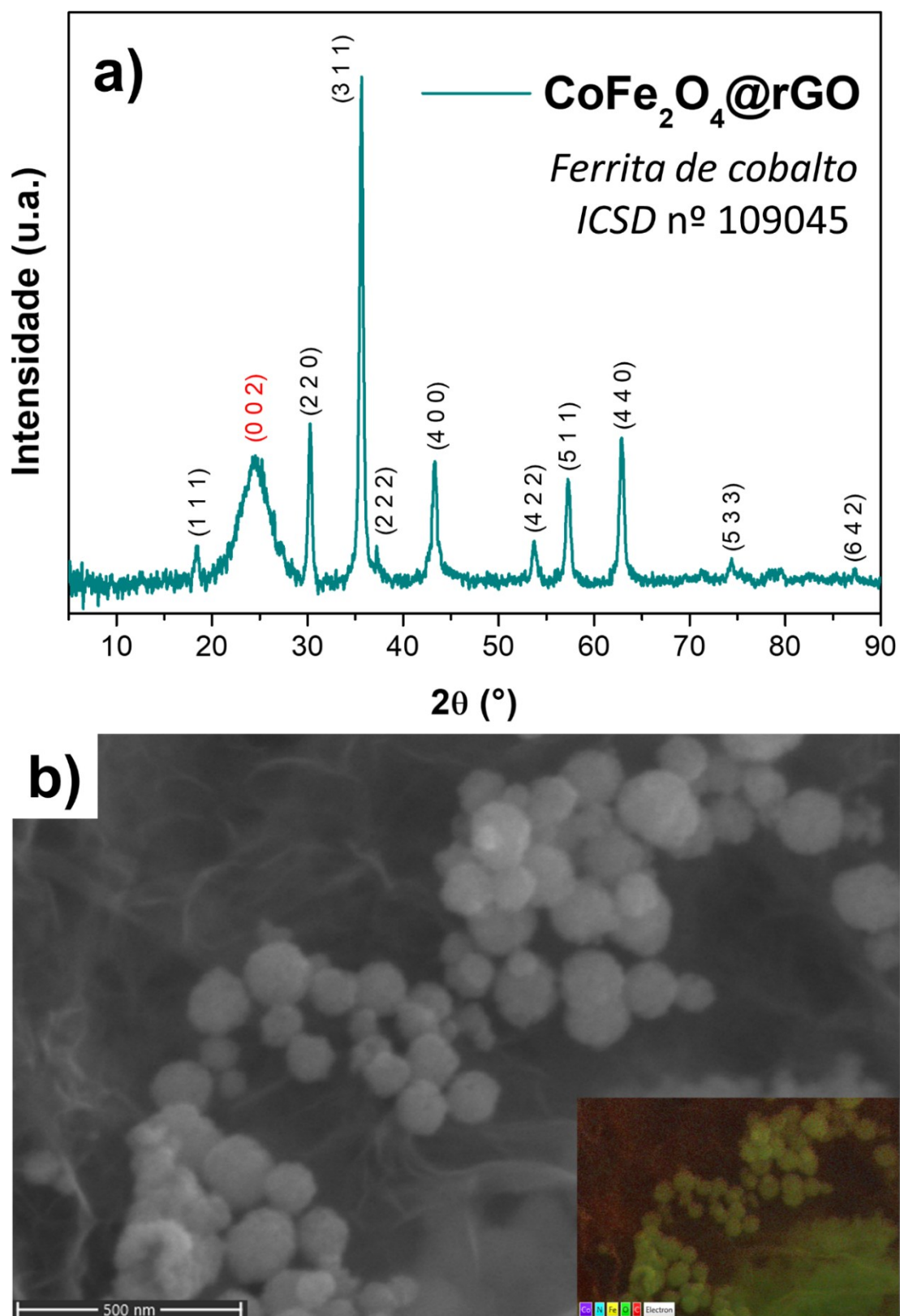


Fonte: a) a autora (2025)

Analizando os dados experimentais do eletrodo limpo GCE, Figura 36e e 36d, podemos ver semelhança com os perfis para RC em série, porém, com a reta do gráfico Nyquist inclinada. Essa inclinação é um comportamento não ideal esperado em superfícies rugosas e experimentais. Uma aproximação pode ser realizada na substituição do elemento capacitor por um elemento de fase constante (CPE), que considera a contribuição de múltiplas interfaces. Já nos casos do GCE modificado com nanocompósitos, uma reta também é observada, porém, foi observada a presença de semicírculos correspondentes ao processo de transferência de carga em alta-média frequência. Esses semicírculos podem ser relacionados às reações pseudocapacitivas faradaicas facilitadas, indicadas pelos voltamogramas, com os grupos funcionais nitrogenados e oxigenados presentes na matriz aerogel de grafeno e com os metais de transição das MO-NPs. No caso do $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$, a análise integrada dos gráficos de Bode, Nyquist e das curvas de VC revelam que a presença de magnetita residual no nanocompósito exerce um papel determinante no desempenho eletroquímico. Embora espera-se que a dopagem com nitrogênio no material $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ tenha promovido melhorias estruturais e introduzido defeitos eletrônicos que favorecem a condutividade, a ausência da fase magnetita resultou em maior resistência de transferência de carga (R_{ct}) e menor capacitância específica.

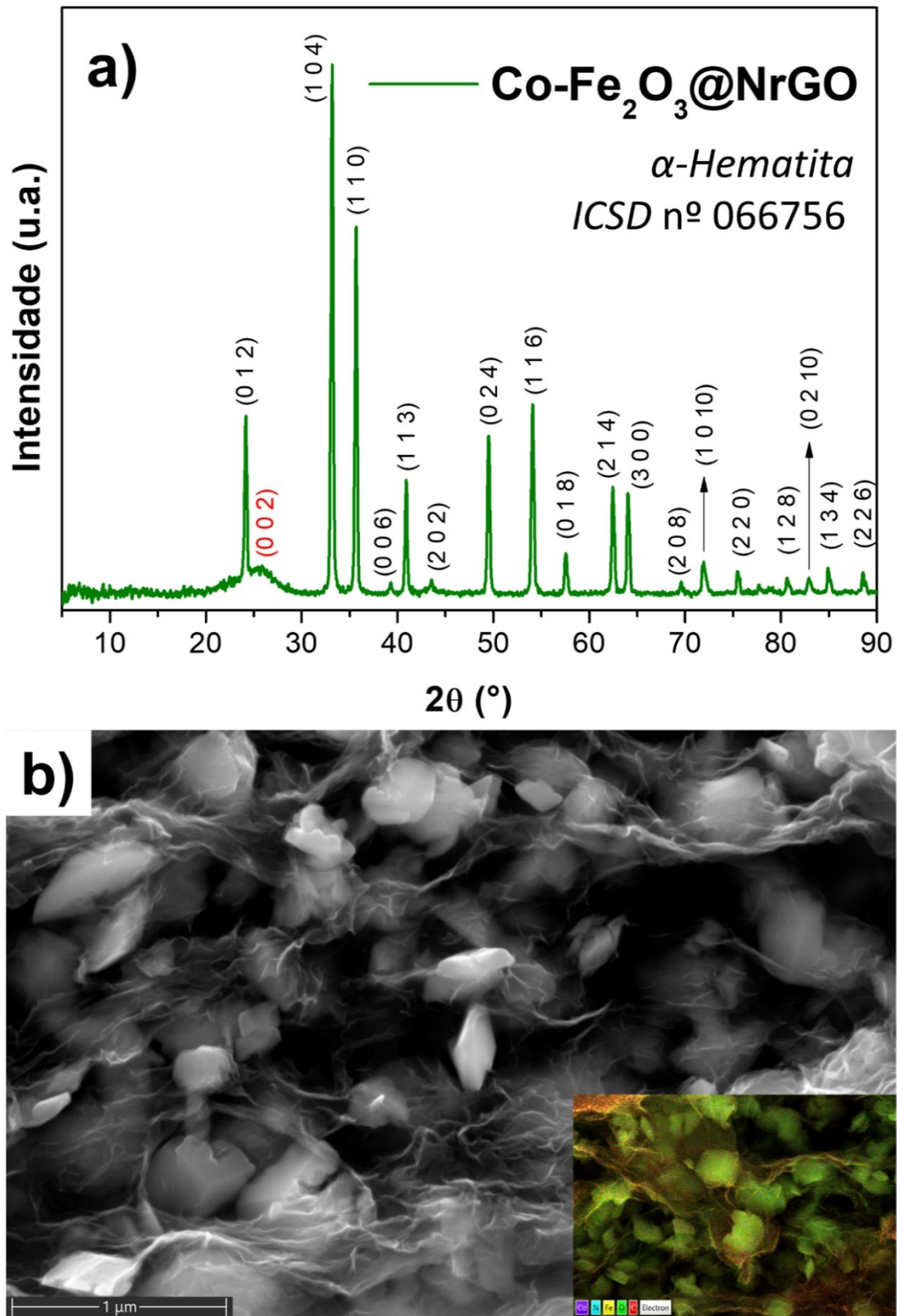
A Figura 32 apresenta o DRX das CoFe_2O_4 -NPs precursoras, tendo sua fase confirmada através da sua respectiva carta cristalográfica citada na imagem. A partir dela, a síntese *hidrotermal* dos nanocompósitos também foi realizada, sendo as caracterizações do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ apresentadas na Figura 37, e do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NrGO}$ apresentadas na Figura 38. Sem a presença de ureia no meio, a fase de ferrita de cobalto não foi convertida, sendo observados os planos característicos do material na análise de DRX (Figura 37a). Sua forma permaneceu esférica e numa faixa de 100 nm de diâmetro (Figura 37b). Isso indica a alta estabilidade química dessas NPs, resistindo a um ambiente de alta temperatura e pressão. Também é possível observar que as NPs do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ estão incorporadas tanto na superfície quanto internamente no aerogel, evidenciando a eficiência de incorporação desse método. O mapa elementar demonstra a presença tanto de Fe como Co, em menor proporção de acordo com a estequiometria do óxido metálico. No caso da $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$, foi observado no DRX (Figura 38a) uma conversão de ferrita para hematita, apontando que ocorreu uma oxidação completa da NP no meio alcalino e *hidrotermal*.

Figura 37 – a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ via *hidrotermal*



Fonte: a autora (2023)

Figura 38– a) Padrão de DRX e b) MEV-EDS do nanocompósito Co-Fe₂O₄@NrGO via *hidrotermal*



Fonte: a autora (2023)

O sobrenadante após a síntese apresentou coloração rosa, indicando liberação dos íons Co^{2+} na reação, restando praticamente apenas Fe_2O_3 . Essa hipótese foi confirmada com o EDS, sendo detectados apenas traços de Co. A aparência (forma e tamanho), mostradas na Figura 38b), se assemelham ao $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$ obtido com Fe_3O_4 -NPs. Isso mostra que na presença de ureia, o meio se torna altamente oxidativo, possibilitando a conversão das nanoestruturas de CoFe_2O_3 .

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foram investigadas a síntese e as propriedades de nanocompósitos baseados em aerografeno, com e sem dopagem de nitrogênio, combinados com nanopartículas metálicas de óxidos do tipo $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, por meio de abordagens *ex-situ* utilizando métodos de *mistura direta* e *hidrotermal*. Os aerografenos atuaram como matrizes formadas por uma rede condutora tridimensional eficiente para a incorporação de estruturas nanométricas, como as nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 . O método sintético empregado permitiu dopagem de nitrogênio superior a 8 at% (teor identificado por XPS), o que resultou em aumento da área superficial específica dos aerografenos em cerca de 35%, potencializando sua capacidade de interação com as nanopartículas. Por meio do método de *mistura direta*, as nanopartículas metálicas de óxidos mantiveram sua natureza original, enquanto, na síntese por via *hidrotermal*, observou-se a oxidação predominante para fase hematita e alterações morfológicas significativas, com exceção das nanopartículas de CoFe_2O_4 , que apresentaram maior estabilidade em meio hidrotermal sem ureia e ligeiramente ácido, mantendo sua forma original. As caracterizações estruturais revelaram a influência das condições de síntese na estabilidade química, mudança de fase e morfologia das nanopartículas. No que tange às propriedades eletroquímicas, foi identificado que a presença residual de magnetita (Fe_3O_4) no nanocompósito sem dopagem de nitrogênio ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$) proporcionou menor resistência de transferência de carga, maior capacitância e resposta pseudocapacitiva mais acentuada, evidenciando sua influência predominante na performance eletroquímica. Já o nanocompósito dopado com nitrogênio ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NrGO}$), apesar dos ganhos estruturais e eletrônicos advindos da dopagem, apresentou maior impedância e capacitância inferior. De modo geral, as propriedades físico-químicas desses materiais demonstram seu potencial para aplicações tecnológicas diversas, incluindo blindagem eletromagnética e supercapacitores, destacando-se a importância do controle preciso da composição e da morfologia para otimização do desempenho.

7 PERSPECTIVAS

Diante dos resultados apresentados nesta tese, que resultaram em três artigos científicos Qualis A1 (Classificações de Periódicos Quadriênio 2013-2016), um trabalho apresentado em congresso internacional (XXI B-MRS Meeting 2023) e outras publicações em colaboração, um amplo campo de novas perspectivas se abriu no grupo de pesquisa. Entre os próximos passos, destaca-se a necessidade de complementar as caracterizações estruturais, morfológicas, magnéticas e elétricas dos nanocompósitos obtidos pelas duas rotas sintéticas adotadas, a fim de aprofundar a compreensão das propriedades dos materiais. Paralelamente, a aplicação dos nanocompósitos em testes de blindagem eletromagnética será ampliada, buscando avaliar seu desempenho em faixas de frequência variadas, com especial interesse na região do 5G (600 a 700 MHz), onde a demanda tecnológica é crescente. No âmbito eletroquímico, pretende-se aplicar e avaliar os novos nanocompósitos em eletrodos de dispositivos supercapacitores, assim como aprimorar a engenharia desses dispositivos para otimizar o aproveitamento da capacidade dos materiais desenvolvidos.

Por fim, uma linha inovadora de pesquisa envolve a avaliação dos efeitos de campo magnético sobre as MO-NPs incorporadas no aerogel de grafeno, investigando como esse parâmetro pode influenciar na capacitância total dos supercapacitores. Este trabalho abre caminhos promissores para o desenvolvimento de materiais avançados com potencial de aplicação em múltiplas áreas tecnológicas.

REFERÊNCIAS

- AKINWANDE, D. et al. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology. **Nature**, v. 573, n. 7775, p. 507–518, 26 set. 2019.
- AKULOV, N. S. Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern. **Zeitschrift für Physik**, v. 69, n. 11–12, p. 822–831, nov. 1931.
- ALI, A. et al. Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 13 jul. 2021.
- AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 1, p. 1–8, jan. 2013.
- ANSHORI, I. et al. Facile synthesis of graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite for electrochemical sensing on determination of dopamine. **Nanocomposites**, v. 8, n. 1, p. 155–166, 31 dez. 2022.
- ARIYOSHI, K. et al. Electrochemical impedance spectroscopy part 1: fundamentals. **Electrochemistry**, v. 90, n. 10, p. 102007-102007, 2022.
- AYDOGDU, M. O. et al. Novel electrospun polycaprolactone/graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposites for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 172, p. 718–727, dez. 2018.
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021.
- BAJOREK, A. et al. Ex-situ versus in-situ synthesis of NZFO/f-MWCNTs nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 585, p. 171150, nov. 2023.
- BALDI, G. et al. Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 10–16, abr. 2007.
- BHARATHIDASAN, P. et al. Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping. **FlatChem**, v. 11, p. 24–31, set. 2018.
- BONDARENKO, L. S. et al. Effects of Modified Magnetite Nanoparticles on Bacterial Cells and Enzyme Reactions. **Nanomaterials**, v. 10, n. 8, p. 1499, 30 jul. 2020.

BUI, T. Q. et al. Size-dependent magnetic responsiveness of magnetite nanoparticles synthesised by co-precipitation and solvothermal methods. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 1, p. 107–112, mar. 2018.

CARDOZO–MATA, V. A. et al. Chemical interaction between nitrogen-doped graphene defects and a copper (1 1 1) surface: Effects on water molecule adsorption. **Applied Surface Science**, v. 502, p. 144149, fev. 2020.

CARVALHO, A. S. **Estruturas baseadas em N-grafeno: síntese, caracterização e aplicação em eletrodos para supercapacitores**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

CARVALHO, A. S. et al. Synthesis of nanocomposites based on Fe₃O₄ nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel by ex-situ approach and their magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, p. 172038, dez. 2023.

CARVALHO, A. S. et al. Binder-free ultrathin pellets of nanocomposites based on Fe₃O₄@nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel for electromagnetic interference shielding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 978, p. 173329, mar. 2024.

CARVALHO, A. S. et al. One-step synthesis of α -Fe₂O₃@ NrGO aerogel from enhanced in situ oxidation of magnetite. **Materials Letters**, p. 138629, 2025.

CHANDRASEKARAN, S. et al. Nanocarbons: Diamond, Fullerene, Nanotube, Graphite, and Graphene Aerogels. Em: **Springer Handbook of Aerogels**. [s.l.] Springer Cham, 2023. p. 941–970.

CHAVALI, M. S.; NIKOLOVA, M. P. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 6, p. 607, 20 jun. 2019.

CHEN, M. et al. A sensitive electrochemical DNA biosensor based on three-dimensional nitrogen-doped graphene and Fe₃O₄ nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 421–429, fev. 2017.

CHEN, Y. et al. Designed nitrogen doping of few-layer graphene functionalized by selective oxygenic groups. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 646, 29 dez. 2014.

CHENG, Z. et al. Recent advances in graphene aerogels as absorption-dominated electromagnetic interference shielding materials. **Carbon**, v. 205, p. 112–137, mar. 2023.

CHHETRI, S. et al. Synergistic effect of Fe₃O₄ anchored N-doped rGO hybrid on mechanical, thermal and electromagnetic shielding properties of epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 166, p. 371–381, jun. 2019.

CHI, C. et al. 3D hierarchical porous graphene aerogels for highly improved adsorption and recycled capacity. **Materials Science and Engineering: B**, v. 194, p. 62–67, abr. 2015.

CHUNG, D. D. L. Materials for electromagnetic interference shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 255, p. 123587, nov. 2020.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Characterization. Em: **The Iron Oxides**. [s.l.] Wiley, 2003. p. 139–183.

DEKA, S. Nanostructured mixed transition metal oxide spinels for supercapacitor applications. **Dalton Transactions**, v. 52, n. 4, p. 839–856, 2023.

DENG, X. et al. Nitrogen-Doped Unusually Superwetting, Thermally Insulating, and Elastic Graphene Aerogel for Efficient Solar Steam Generation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 23, p. 26200–26212, 10 jun. 2020.

FRICKE, J.; EMMERLING, A. Aerogels. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 8, p. 2027–2035, ago. 1992.

FRICKE, J.; TILLOTSON, T. Aerogels: production, characterization, and applications. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1–2, p. 212–223, abr. 1997.

GANAPATHE, L. S. et al. Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation. **Magnetochemistry**, v. 6, n. 4, p. 68, 3 dez. 2020.

GARLOW, J. A. et al. Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 19804, 29 jan. 2016.

GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 19 jun. 2009.

GESSER, H. D.; GOSWAMI, P. C. Aerogels and Related Porous Materials. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 4, p. 765–788, 1 set. 1989.

GORGOLIS, G.; GALIOTIS, C. Graphene aerogels: a review. **2D Materials**, v. 4, n. 3, p. 032001, 22 jun. 2017.

GRANZIER-NAKAJIMA, T. et al. Controlling Nitrogen Doping in Graphene with Atomic Precision: Synthesis and Characterization. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 425, 12 mar. 2019.

GRZELCZAK, M. et al. Silver Ions Direct Twin-Plane Formation during the Overgrowth of Single-Crystal Gold Nanoparticles. **ACS Omega**, v. 1, n. 2, p. 177–181, 31 ago. 2016.

GUO, Q. et al. Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. **Polymers**, v. 6, n. 7, p. 2037–2050, 14 jul. 2014.

GURURAJA, M. N.; RAO, A. N. H. A review on recent applications and future prospectus of hybrid composites. **International Journal of Soft Computing and Engineering**, v. 1, n. 6, p. 352–355, 2012.

HASHEMI, S. A. et al. Bio-enhanced polyrhodanine/graphene Oxide/Fe₃O₄ nanocomposite with kombucha solvent supernatant as ultra-sensitive biosensor for detection of doxorubicin hydrochloride in biological fluids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 279, p. 125743, mar. 2022.

HASSANPOOR, S.; AGHELY, F. Sonochemical synthesis of NiCo₂O₄/NRGO nanocomposite as a cathodic material for the electrochemical capacitor application. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 993–1003, 19 abr. 2021.

HEYDARI, H.; GHOLIVAND, M. B. A novel high-performance supercapacitor based on high-quality CeO₂/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite. **Applied Physics A**, v. 123, n. 3, p. 187, 24 mar. 2017.

ITO, A.; KAMIHIRA, M. Tissue Engineering Using Magnetite Nanoparticles. Em: [s.l: s.n.]. p. 355–395.

JAWAID, M.; SIENGCHIN, S. Hybrid Composites: A Versatile Materials for Future. **Applied Science and Engineering Progress**, v. 12, n. 4, 18 set. 2019.

JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 1050–1074, 3 abr. 2018.

JIA, Y. et al. Practical Graphene Technologies for Electrochemical Energy Storage. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 42, 8 out. 2022.

KARTHIKA, V. et al. Chitosan overlaid Fe₃O₄/rGO nanocomposite for targeted drug delivery, imaging, and biomedical applications. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 18912, 3 nov. 2020.

KISTLER, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. **Nature**, v. 127, n. 3211, p. 741–741, maio 1931.

KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to Solid State Physics**. [s.l.] Wiley, 2018.

KORKMAZ, S.; KARIPER, İ. A. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 27, p. 101038, fev. 2020.

KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013.

KRISHNAN, K. M. et al. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 793–815, fev. 2006.

KUMAR, K. V. et al. Understanding the Hydrophilicity and Water Adsorption Behavior of Nanoporous Nitrogen-Doped Carbons. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 32, p. 18167–18179, 18 ago. 2016.

KUMAR, N. et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, p. 100224, maio 2021.

KUMAR, R. et al. Enhanced magnetic performance of iron oxide nanoparticles anchored pristine/ N-doped multi-walled carbon nanotubes by microwave-assisted approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1793–1801, fev. 2017.

KUMAR, R. et al. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles intercalated nitrogen doped reduced graphene oxide and their electrocatalytic activity for direct-ethanol fuel cells. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 515, p. 160–171, abr. 2018.

KUMAR, R. et al. Nitrogen–Sulfur Co-Doped Reduced Graphene Oxide-Nickel Oxide Nanoparticle Composites for Electromagnetic Interference Shielding. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 7, p. 4626–4636, 26 jul. 2019.

KUMAR, R. et al. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. **Materials Today**, v. 39, p. 47–65, out. 2020.

KUMAR, R. et al. Vacancy designed 2D materials for electrodes in energy storage devices. **Chemical Communications**, v. 59, n. 41, p. 6109–6127, 2023a.

KUMAR, R. et al. Microwave-assisted dry synthesis of hybrid electrode materials for supercapacitors: Nitrogen-doped rGO with homogeneously dispersed CoO nanocrystals. **Journal of Energy Storage**, v. 68, p. 107820, set. 2023b.

LEE, D. et al. Tunable pore size and porosity of spherical polyimide aerogel by introducing swelling method based on spherulitic formation mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, p. 109546, nov. 2019.

LEE, J. Y. et al. Nitrogen-doped graphene-wrapped iron nanofragments for high-performance oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 3, p. 98, 7 mar. 2017.

LEE, J.-H.; LEE, S.-Y.; PARK, S.-J. Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes. **Nanomaterials**, v. 13, n. 5, p. 817, 23 fev. 2023.

LEE, J.-H.; PARK, S.-J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review. **Carbon**, v. 163, p. 1–18, ago. 2020.

LEE, S. J. et al. Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110849, jun. 2021.

LIAO, J. et al. In-situ preparation of Fe₃O₄/graphene nanocomposites and their electrochemical performances for supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123995, jan. 2021.

LIN, Y. et al. Synthesis of reduced graphene oxide paper for EMI shielding by a multi-step process. **Functional Materials Letters**, v. 13, n. 05, p. 2051024, 20 jul. 2020.

LIU, H.; LIU, Y.; ZHU, D. Chemical doping of graphene. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 10, p. 3335–3345, 2011.

LIU, X. et al. 3D Fe₃O₄ nanoparticle/graphene aerogel for NO₂ sensing at room temperature. **RSC Advances**, v. 5, n. 90, p. 73699–73704, 2015.

LUONG, D. X. et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. **Nature**, v. 577, n. 7792, p. 647–651, 30 jan. 2020.

MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 98–118, set. 2016.

MATHUR, P.; RAMAN, S. Electromagnetic Interference (EMI): Measurement and Reduction Techniques. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 5, p. 2975–2998, 18 maio 2020.

MIRTALEBI, S. S.; ALMASI, H.; ALIZADEH KHALEDABAD, M. Physical, morphological, antimicrobial and release properties of novel MgO-bacterial cellulose nanohybrids prepared by in-situ and ex-situ methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 848–857, maio 2019.

MUSTAPHA, S. et al. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 4, p. 045013, 14 nov. 2019.

NAGARAJU, S. B. et al. Lightweight and sustainable materials for aerospace applications. Em: **Lightweight and Sustainable Composite Materials**. [s.l.] Elsevier, 2023. p. 157–178.

NASROLLAHZADEH, M. et al. Types of Nanostructures. Em: **An Introduction to Green Nanotechnology**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 29–80.

NAVADEEPTHY, D. et al. N-doped Graphene/ZnFe₂O₄: A novel nanocomposite for intrinsic peroxidase based sensing of H₂O₂. **Materials Research Bulletin**, v. 95, p. 1–8, nov. 2017.

NGUYEN, M. D. et al. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. **Applied Sciences**, v. 11, n. 23, p. 11301, 29 nov. 2021.

NIKAM, A. V.; PRASAD, B. L. V.; KULKARNI, A. A. Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review. **CrystEngComm**, v. 20, n. 35, p. 5091–5107, 2018.

NIKOLOVA, M. P.; CHAVALI, M. S. Metal Oxide Nanoparticles as Biomedical Materials. **Biomimetics**, v. 5, n. 2, p. 27, 8 jun. 2020.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 29 abr. 2009.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012.

PEKALA, R. W. et al. Carbon Aerogels: An Update on Structure, Properties, and Applications. Em: **Sol-Gel Processing and Applications**. Boston, MA: Springer US, 1994. p. 369–377.

PEKALA, R. W.; ALVISO, C. T. Carbon Aerogels and Xerogels. **MRS Proceedings**, v. 270, p. 3, 25 fev. 1992.

PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4243–4266, 1 nov. 2002.

POPOVA, A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 361–365, 4 set. 2017.

PUTRI, L. K. et al. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 2–14, dez. 2015.

RADCHENKO, T. M. et al. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene. **Physics Letters A**, v. 378, n. 30–31, p. 2270–2274, jun. 2014.

RAHMAN, M. Z. et al. Key Strategies for Enhancing H₂ Production in Transition Metal Oxide Based Photocatalysts. **Angewandte Chemie**, 17 ago. 2023.

RASULI, H.; RASULI, R. Nanoparticle-decorated graphene/graphene oxide: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 7, p. 2971–2992, 23 fev. 2023.

ROBERTSON, J.; DAVIS, C. A. Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 4, n. 4, p. 441–444, abr. 1995.

SAFRI, S. N. A. et al. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 112–121, jan. 2018.

SCHELKUNOFF, S. A. **Electromagnetic waves**. 11th. ed. [s.l.] D. Van Nostrand Company, inc, 1943.

SHEN, J. et al. Preparation and Application of Carbon Aerogels. Em: **Springer Handbook of Aerogels**. [s.l.] Springer Cham, 2023. p. 921–940.

SHU, R.; YANG, X.; ZHAO, Z. Fabrication of core-shell structure NiFe₂O₄@SiO₂ decorated nitrogen-doped graphene composite aerogels towards excellent electromagnetic absorption in the Ku band. **Carbon**, v. 210, p. 118047, jun. 2023.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1 jan. 1982.

SINGH, A. K. et al. Porous materials for EMI shielding. Em: **Materials for Potential EMI Shielding Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 287–314.

SODIPO, B. K. et al. Influence of capping agents on fraction of Fe atoms occupying octahedral site and magnetic property of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles by one-pot co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, p. 168558, mar. 2023.

SONG, J. et al. The effect of doping temperature on the nitrogen-bonding configuration of nitrogen-doped graphene by hydrothermal treatment. **RSC Advances**, v. 7, n. 34, p. 20738–20741, 2017.

SRINIVASAN, S. Y. et al. Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. **Nanomedicine**, v. 13, n. 10, p. 1221–1238, maio 2018.

SUN, L. et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage. **RSC Advances**, v. 2, n. 10, p. 4498, 2012.

VELEMPINI, T.; PRABAKARAN, E.; PILLAY, K. Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review. **Materials Today Chemistry**, v. 19, p. 100380, mar. 2021.

WACHS, I. E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 100, n. 1–2, p. 79–94, fev. 2005.

WANG, H. et al. Review on Shielding Mechanism and Structural Design of Electromagnetic Interference Shielding Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, n. 6, 19 jun. 2021.

WANG, H.; MAIYALAGAN, T.; WANG, X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 781–794, 4 maio 2012.

WANG, X. et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 20, p. 7067–7098, 2014.

WANG, X.-Y. et al. Electromagnetic interference shielding materials: recent progress, structure design, and future perspective. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 1, p. 44–72, 2022.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **Physical Review**, v. 59, n. 9, p. 693–698, 1 maio 1941.

WU, Z. et al. Transition Metal Oxides as Supercapacitor Materials. Em: **Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors**. [s.l.] Springer Cham, 2016. p. 317–344.

XU, J. et al. Construction of three-dimensional hierarchical porous nitrogen-doped reduced graphene oxide/hollow cobalt ferrite composite aerogels toward highly efficient electromagnetic wave absorption. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 132, p. 193–200, jan. 2023.

XU, Y. et al. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 4324–4330, 27 jul. 2010.

XUAN, S. et al. Tuning the Grain Size and Particle Size of Superparamagnetic Fe₃O₄ Microparticles. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 21, p. 5079–5087, 10 nov. 2009.

YAMAUCHI, A. Gels: Introduction. Em: **Gels Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 4–12.

YU, C. et al. Self-driving flexible piezoresistive sensors integrated with enhanced energy harvesting sensor of ZnO/Ti₃C₂T_x nanocomposite based on 3D structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 956, p. 170358, set. 2023.

YU, J. et al. 3D Fe₃O₄-decorated Nitrogen-doped Graphene Aerogel as a Highly Durable Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reactions. **Catalysis Research**, v. 2, n. 2, p. 1–1, 29 abr. 2022.